

УДК 541.148

НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZrO_2-Y_2O_3$
ДЛЯ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВМ. Ф. Вильданова^{1,*}, А. Б. Никольская¹, С. С. Козлов¹,
О. К. Карягина¹, Л. Л. Ларина¹, О. И. Шевалеевский¹, О. В. Альмяшева²,
член-корреспондент РАН В. В. Гусаров³

Поступило 16.10.2018 г.

Исследованы структурные, оптические и энергетические характеристики наночастиц состава ZrO_2/Y_2O_3 с содержанием 0; 3 и 10 мол.% Y_2O_3 , синтезированных в гидротермальных условиях. С использованием полученных наноструктур созданы тонкоплёночные электропроводящие фотоэлектроды для перовскитных солнечных элементов вида стекло/FTO/ $ZrO_2-Y_2O_3/CH_3NH_3PbI_3/spi-ro-MeOTAD/Au$. Сравнительные исследования фотовольтаических параметров ПСЭ в условиях солнечного облучения AM1.5G (1000 Вт/м^2) показали, что элементы с фотоэлектродами на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3$ обладают значительно большей эффективностью преобразования солнечной энергии в электрическую в сравнении с перовскитными солнечными элементами на основе электродов из недопированных наночастиц ZrO_2 .

Ключевые слова: наноструктуры, ZrO_2 , тонкие плёнки, полупроводники, солнечная фотоэлектрика, перовскитные солнечные элементы.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524846712-715>

Разработка новых наноструктурированных материалов для солнечных элементов (СЭ) следующего поколения представляет серьёзный вызов для современной физической химии и химической технологии [1]. Наиболее перспективны СЭ на основе органонеорганических соединений со структурой перовскита — перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) [2]. Эффективность ПСЭ во многом определяет светопоглощающий электропроводящий фотоэлектрод, в качестве которого используют наноструктурированные плёнки диоксида титана (TiO_2) с шириной запрещённой зоны $E_g \sim 3,0-3,2$ эВ [3]. Вопрос о применимости в электропроводящих системах оксидных материалов с очень большими E_g всегда был дискуссионным, так как транспортные характеристики материала ухудшаются по мере увеличения E_g [4]. Однако в наноструктурированных системах перенос заряда может происходить не только по классической схеме, но и на основе прыжкового механизма по локализованным состояниям в запрещённой зоне, которые

возникают из-за наличия дефектов на поверхности наночастиц [5]. Большой интерес представляет использование в электропроводящих наноструктурах диоксида циркония (ZrO_2) с $E_g = 5-5,7$ эВ [6]. Структура и морфология наночастиц ZrO_2 зависят от условий синтеза [7]. При этом допирование ZrO_2 оксидом иттрия (Y_2O_3) позволяет варьировать размеры частиц и характеристики получаемой системы $ZrO_2-Y_2O_3$. Было показано, что допирование оксидами редкоземельных элементов приводит к формированию структур типа “ядро—оболочка” с высокой концентрацией поверхностных дефектов [8], а использование допированных фотоэлектродов в СЭ увеличивает эффективность фотопреобразования [9, 10].

Ранее сообщалось об исследовании работы ПСЭ с фотоэлектродами из недопированных наночастиц ZrO_2 [11]. В настоящей работе мы синтезировали недопированные и допированные Y_2O_3 нанопорошки ZrO_2 , использованные для создания наноструктурированных фотоэлектродов и конструирования на их основе серии ПСЭ. Были также измерены основные фотовольтаические характеристики сконструированных ПСЭ.

Наночастицы системы $ZrO_2-Y_2O_3$ получали гидратацией совместно осаждённых гидроксидов в гидротермальных условиях по методике, описанной в [12]. Фотоэлектроды из наноструктур $ZrO_2-Y_2O_3$ толщиной около 200 нм были сформированы

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской Академии наук, Москва

²Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина)

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской Академии наук, Санкт-Петербург

*E-mail: mvildanova@sky.chph.ras.ru

на стеклянных подложках с проводящим покрытием методом спин-коутинга (spin-coating). Конструирование ПСЭ проводили в атмосферных условиях при высокой влажности (порядка 50–60%) последовательным нанесением на поверхность фотоэлектрода перовскитного слоя из иодида свинца и иодида метиламмония $CH_3NH_3PbI_3$, слоя дырочного проводника Spiro-MeOTAD и токопроводящих золотых контактов [3, 12]. Таким образом были получены ПСЭ со структурой стекло/FTO/ $ZrO_2-Y_2O_3/CH_3NH_3PbI_3/spiro-MeOTAD/Au$, в которых содержание Y_2O_3 составляло 0 (недопированная система), 3 и 10 мол. %.

Результаты элементного анализа (EDAX) нанопорошков ZrO_2/Y_2O_3 (0, 3, 10 мол. % Y_2O_3) показали, что соотношение элементов Zr : Y соответствует составу, заданному при синтезе композиций, в пересчёте на оксиды. Рентгеновская дифрактограмма ZrO_2 (рис. 1) содержит максимумы, отвечающие тетрагональной (53%) и моноклинной (47%) модификациям ZrO_2 . Введение в систему 3 мол. % Y_2O_3 приводит к заметному уменьшению содержания фазы $m-ZrO_2$ (5%), а 10 мол. % Y_2O_3 — к её полному исчезновению. Размер кристаллитов $m-ZrO_2$ и $t-ZrO_2$ составил 16 ± 2 и 14 ± 2 нм соответственно. Показано, что при введении 10 мол. % Y_2O_3 размер кристаллитов уменьшается до 5 ± 1 нм, что обусловлено формированием структуры “ядро—оболочка”, в которой поверхностный слой наночастиц обогащён Y_2O_3 [13]. Допирование Y_2O_3 приводит к стабилизации фазы $t-ZrO_2$, вследствие чего образцы приобретают монофазную структуру. Спектры диффузного отражения (R) для системы $ZrO_2-Y_2O_3$ (рис. 2) показывают, что содержание Y_2O_3 влияет на величину E_g , которая для прямых электронных переходов вычисляется на основе следующего соотношения Тауца [14]:

$$\alpha(h\nu) = C \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}$$

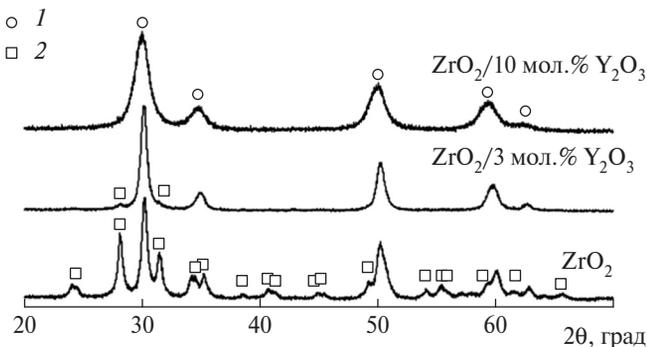


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы нанопорошков на основе $ZrO_2-Y_2O_3$; 1 — $t-ZrO_2$, 2 — $m-ZrO_2$.

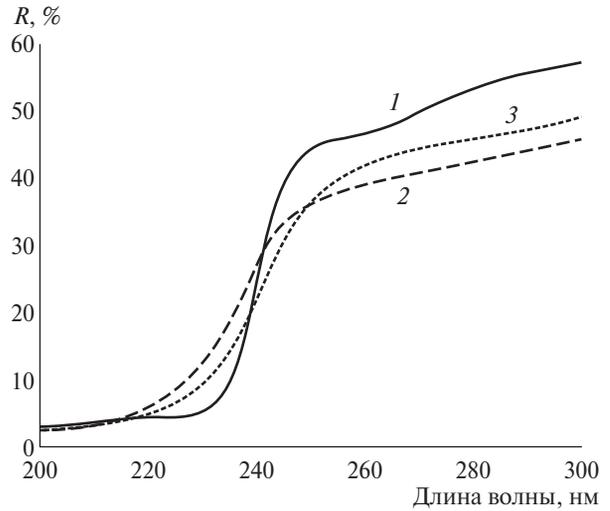


Рис. 2. Спектры диффузного отражения для порошковых образцов ZrO_2 (1), $ZrO_2/3$ мол. % Y_2O_3 (2) и $ZrO_2/10$ мол. % Y_2O_3 (3).

Здесь α — коэффициент оптического поглощения, C — постоянная, $h\nu$ — энергия фотона.

Численные значения E_g для ZrO_2 и $ZrO_2-Y_2O_3$ были получены графической экстраполяцией линейных участков зависимостей $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона (рис. 3) и составили: для недопированного ZrO_2 5,53 эВ, для ZrO_2/Y_2O_3 (3 мол. %) 5,63 эВ и для ZrO_2/Y_2O_3 (10 мол. %) 5,45 эВ. Таким образом, установлено, что E_g растёт по мере допирования, однако для ZrO_2/Y_2O_3 (10 мол. %) E_g оказалось меньше, чем для недопированного ZrO_2 , что связано со значительно меньшими размерами кристаллитов.

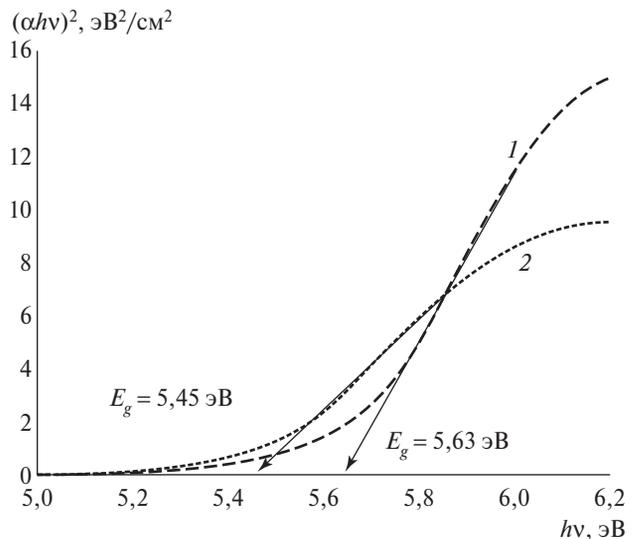


Рис. 3. Графическое определение оптической величины E_g для образцов $ZrO_2/3$ мол. % Y_2O_3 (1) и $ZrO_2/10$ мол. % Y_2O_3 (2) по зависимостям $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$.

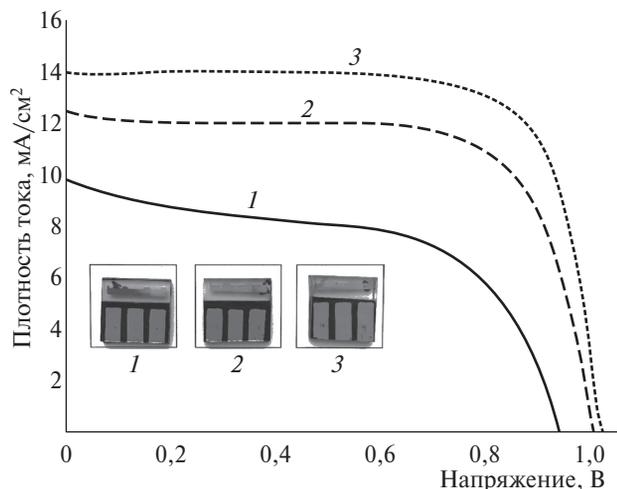


Рис. 4. ВАХ для ПСЭ с фотоэлектродами из наноструктур на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3$. На врезке фотографии сконструированных ПСЭ.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ), приведённые на рис. 4, получены при облучении ПСЭ интенсивностью $P_{IN} = 1000 \text{ Вт/м}^2$ (AM1.5G). Фото voltaические параметры ПСЭ приведены в табл. 1. Эффективность фотопреобразования η рассчитывалась на основе ВАХ по формуле

$$\eta = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_{IN}} \cdot 100\%,$$

где J_{SC} — плотность тока короткого замыкания, V_{OC} — напряжение холостого хода, FF — фактор заполнения.

Исследования работы ПСЭ с фотоэлектродами из недопированного ZrO_2 и системы $ZrO_2-Y_2O_3$ показали преимущества допированных фотоэлектродов, при использовании которых наблюдались более высокие токи короткого замыкания, факторы заполнения и повышенные эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую. Наилучшее значение эффективности в 10,46% получено для ПСЭ с фотоэлектродом ZrO_2/Y_2O_3 (10 мол.%), что значительно превышает соответствующую величину в 5,1% для ПСЭ на основе ZrO_2 -фотоэлектрода.

В результате мы синтезировали и изучили наноструктуры на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3$ с различным содержанием Y_2O_3 , которые использованы для создания тонкоплёночных электропроводящих фотоэлектродов для ПСЭ. Сконструированы и исследованы ПСЭ вида стекло/FTO/ $ZrO_2-Y_2O_3$ /CH₃NH₃PbI₃/spiro-MeOTAD/Au. Показано, что эффективность преобразования солнечной энергии в ПСЭ с фотоэлектродами на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3$ значительно превышает аналогичный показатель для ПСЭ с фотоэлектродом из недопированного

Таблица 1. Фото voltaические параметры ПСЭ с фотоэлектродами из наноструктур на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3$

Тип фотоэлектрода	V_{OC} , В	J_{OC} , мА/см ²	FF , отн. ед.	η , %
ZrO_2	0,92	9,77	0,56	5,1
ZrO_2/Y_2O_3 (3 мол.%)	1,01	12,42	0,69	8,66
ZrO_2/Y_2O_3 (10 мол.%)	1,02	13,86	0,74	10,46

ZrO_2 . Полученные результаты продемонстрировали возможность успешного применения наноструктурированных материалов с очень большой запрещённой зоной ($E_g > 5 \text{ эВ}$) в электропроводящих фотоэлектродах для солнечных элементов.

Источник финансирования. Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 17–19–01776).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shevaleevskiy O. // Pure and Appl. Chem. 2008. V. 80. № 10. P. 2079–2089.
2. Marinova N., Tress W., Humphry Baker R., Dar M.I., Bojinov V., Zakeeruddin S.M., Nazeeruddin M.K., Gratzel M. // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 4200–4209.
3. Шевалеевский О.И., Никольская А.Б., Вильданова М.Ф., Козлов С.С., Алексеева О.В., Вишнёв А.А., Ларина Л.Л. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 8. С. 36–42.
4. Sze S.M., Ng K.K. Physics of Semiconductor Devices. V. 1/2. N.Y.: Wiley, 2006. 832 p.
5. Oum K., Lohse P.W., Klein J.R., Flender O., Scholz M., Hagfeldt A., Boschloo G., Lenzer T. // Phys. Chem. and Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 3906–3916.
6. Chang S., Doong R. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 4804–4810.
7. Bugrov A.N., Almjasheva O.V. // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2013. V. 4. № 6. P. 810–815.
8. Альмяшева О.В., Смирнов А.В., Федоров Б.А., Томкович М.В., Гусаров В.В. // ЖОХ. 2014. Т. 84. № 5. С. 710–716.
9. Tsvetkov N., Larina L., Shevaleevskiy O., Ahn B.T. // Energ. Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 1480–1486.
10. Kozlov S., Nikolskaia A., Larina L., Vildanova M., Vishnev A., Shevaleevskiy O. // Phys. Status Solidi. A. 2016. V. 213. P. 1801–1806.
11. Bi D., Moon S.J., Haggman L., Boschloo G., Yang L., Johansson E.M.J., Nazeeruddin M.K., Gratzel M., Hagfeldt A. // RSC Adv. 2013. V. 3. № 41. P. 18762–18766.
12. Vildanova M.F., Kozlov S.S., Nikolskaia A.B., Shevaleevskiy O.I., Tsvetkov N.A., Alexeeva O.V., Larina L.L. // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2017. V. 8. № 4. P. 540–546.
13. Almjasheva O.V., Krasilin A.A., Gusarov V.V. // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2018. V. 9. № 4. P. 568–572.
14. Tauc J., Grigorovici R., Vanacu A. // Phys. Status Solidi. 1966. V. 15. P. 627–637.

**NANOSTRUCTURED $ZrO_2-Y_2O_3$ -BASED SYSTEMS
FOR PEROVSKITE SOLAR CELLS****M. F. Vildanova, A. B. Nikolskaia, S. S. Kozlov, O. K. Karyagina, L. L. Larina,
O. I. Shevaleevskiy, O. V. Almjasheva, Corresponding Member of the RAS V. V. Gusarov**

Received October 16, 2018

$ZrO_2-Y_2O_3$ nanostructured systems with different yttria content ($Y_2O_3 = 0, 3$ and 10 mol.%) were synthesized under hydrothermal conditions and their structural, optical and electronic properties were investigated. Using $ZrO_2-Y_2O_3$ systems the electron-conductive thin-film photoelectrodes were fabricated and used to develop the perovskite solar cells (PSCs) with the device configuration glass/FTO/ $ZrO_2-Y_2O_3$ / $CH_3NH_3PbI_3$ /spiro-MeOTAD/Au. The comparative studies of the PSCs photovoltaic parameters revealed that under 1000 W/m^2 (AM1.5G) illumination solar cells with $ZrO_2-Y_2O_3$ photoelectrodes demonstrated considerably higher power conversion efficiency in comparison with PSCs based on the undoped ZrO_2 photoelectrodes.

Keywords: nanostructures, ZrO_2 , thin films, semiconductors, solar photovoltaics, perovskite solar cells.