

МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. А. Шамин, К. О. Николаев, Е. А. Печерская, А. Н. Купцов

METHODS OF PRODUCING AND RESEARCH OF FUNCTIONAL LAYERS OF SOLAR ELEMENTS

A. A. Shamin, K. O. Nikolayev, E. A. Pecherskaya, A. N. Kuptsov

Аннотация. *Актуальность и цели.* Известно, что традиционные источники энергии в скором времени исчерпают себя, так как они восстанавливаются с очень низкой скоростью, а спрос на них с каждым годом увеличивается. В связи с этим актуальной задачей является создание легко воспроизводимых, экологически чистых и энергоэффективных источников альтернативной энергии. Цели работы: разработка методик получения функциональных слоев солнечных элементов (СЭ) на основе гибридных органо-неорганических перовскитов (ГОНП), исследование морфологии поверхности полученных покрытий, равномерности толщины слоев. *Материалы и методы.* Цель достигнута благодаря использованию простых и доступных методов, таких как золь-гель метод и роллерный метод. С помощью сканирующего электронного микроскопа *Vega3 Tescan* и лазерного микроконтурографа-профилометра *Mitaka* получены фотографии поверхностей пленок. *Результаты.* Разработаны методики и экспериментально получены прозрачные проводящие покрытия (ППП) на основе SnO₂, легированного фтором, с использованием золь-гель метода и металлооксидного слоя TiO₂ роллерным методом. Оба вида покрытий обладают хорошим качеством и могут быть использованы в качестве функциональных слоев солнечных элементов на основе ГОНП. *Выводы.* Анализ полученных результатов показал высокую конкурентоспособность методов, описанных в работе, следовательно, предложенные методики получения функциональных слоев подходят для создания энергоэффективных СЭ.

Ключевые слова: солнечный элемент, перовскит, прозрачное проводящее покрытие, золь-гель метод, диоксид титана, роллерный метод, сканирующий электронный микроскоп, профилометр, сопротивление пленок.

Abstract. *Background.* It is known that the usual sources of energy will soon be exhausted, as they are being restored at a very low rate, and the demand for them is increasing every year. In this regard, the urgent task is to create easily reproducible, environmentally friendly and energy-efficient substitutes. The aim of the work is to describe the method of obtaining functional layers of solar cells based on hybrid organo-inorganic perovskites, and also to diagnose the structural elements. *Materials and methods.* The implementation of the tasks was achieved through the use of simple and accessible methods, such as the sol-gel method and the roller method. With the help of a scanning electron microscope *Vega3 Tescan* and a laser microcontourgraph-profilometer *Mitaka*, photographs of the investigated films were obtained. *Results.* Both types of coatings are of good quality and can be used as a functional word for solar cells based on hybrid organo-inorganic perovskites. *Conclusions.* The analysis of the obtained results has shown the high efficiency of the methods described in the work, therefore, this technique is suitable for the creation of energy-efficient solar cells.

Key words: solar cell, perovskite, transparent conductive coating, sol-gel method, titanium dioxide, rolling method, scanning electron microscope, profilometer, film resistance.

Введение

Среди множества различных типов СЭ, разрабатываемых для замещения устаревшей и малоэкологичной кремниевой технологии, выделяются солнечные элементы на основе гибридных органо-неорганических перовскитов (СЭ ГОНП). На данный момент известны сведения, что отдельные лабораторные образцы достигают КПД до 25 %, в то время как производственные СЭ выпускаются с КПД 20 % [1].

Данная работа освещает те моменты изготовления функциональных слоев, которые можно упростить, используя такие распространенные методы, как золь-гель метод и др. Уникальность такого подхода состоит в существенном упрощении техпроцесса получения функциональных слоев солнечных элементов на основе ГОНП, а также позволяет дополнительно снизить расходы на производство таких солнечных элементов. Кроме того, в данной работе был использован роллерный метод получения прозрачного проводящего покрытия в качестве альтернативы привычной технологии спрей-пиролиза.

Получение и исследование прозрачного проводящего покрытия на основе SnO_2 , легированного фтором (FTO)

Прозрачное проводящее покрытие (ППП) представляет собой тонкую пленку из оптически прозрачного проводящего материала. В качестве основного материала используется слой оксида индия, легированного оловом (ITO), который имеет малое сопротивление (10^{-4} Ом/см) и высокую проницаемость (не менее 80 %). Однако производство ITO является дорогостоящим [2].

В качестве альтернативы может быть использован оксид олова, легированный фтором (FTO), также имеющий малое сопротивление $4,3 \cdot 10^4$ Ом/см и прозрачность равную 86 %. В рамках данной работы оптимальными приняты значения параметров FTO, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Оптимальные параметры подложек с покрытием FTO

| Параметр | Значение |
|---|-------------|
| Линейные размеры, мм | 200×200×2 |
| Поверхностное сопротивление, Ом/□ | от 10 до 20 |
| Прозрачность в видимой области спектра, % | >75 |
| Рабочая температура, °С | 300 |

Для получения раствора золя, в который впоследствии погружались стеклянные подложки с целью формирования на них тонкого слоя FTO, использованы следующие химические вещества:

- кристаллический диоксид титана (TiO_2);
- дистиллированная вода (H_2O);
- соляная кислота 5 % (HCl);
- тетроэтоксилан ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_4$);
- триэтилфторсилан ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{F}$);

- олова хлорид дигидрат ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- плавиковая кислота 40 % (HF);
- изопропиловый спирт 99,8 % ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$).

На первом этапе формирования раствора золя производилось взвешивание твердых прекурсоров (олова хлорид дигидрат ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)) на весах с ценой деления равной 0,1 мг. Необходимое количество вещества помещалось в рабочий объем, где растворялось в изопропиловом спирте. Параллельно с этим во второй пробирке производилось смешивание триэтилфторсилана ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{F}$), дистиллированной воды (H_2O) и плавиковой кислоты 40 % (HF). После этого обе пробирки на два часа помещались в держатель пробирок в вытяжной шкаф [3].

На втором этапе производилось перемешивание полученных ранее растворов в объеме магнитной мешалки в течение 1 часа. Для ускорения процесса гомогенизации в итоговый раствор может быть добавлено несколько капель соляной кислоты 5 % (HCl) [4].

На третьем этапе осуществлялось погружение стеклянных подложек в раствор золя с их последующей сушкой горячим воздухом с целью формирования на их поверхности прозрачного проводящего покрытия *FTO* (рис. 1).

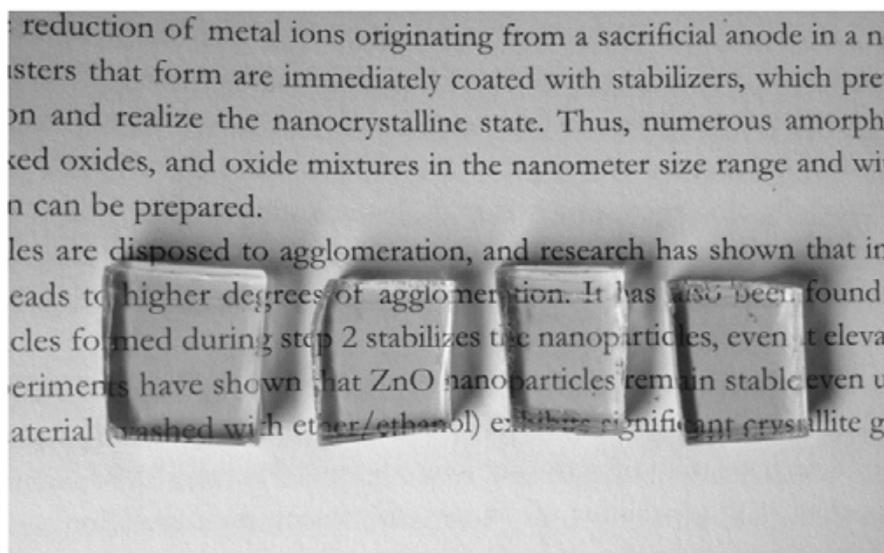


Рис. 1. Фотография образцов стеклянных подложек с нанесенным на них покрытием *FTO*

Исследование качества полученных образцов с нанесенными на них ППП *FTO* проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) *Vega3 Tescan* и лазерного микроконтурографа-профилометра *Mitaka*.

На рис. 2 представлено СЭМ-изображение, полученное с помощью СЭМ. Из полученного СЭМ-изображения следует, что покрытия являются плотными и равномерными по толщине, что также подтверждается результатом, полученным с помощью лазерного микроконтурографа-профилометра (рис. 3) [1].

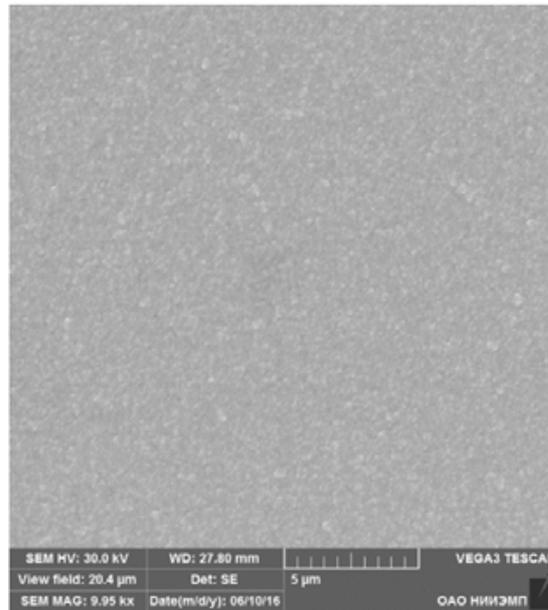


Рис. 2. СЭМ-изображение образцов с нанесенным на них *FTO*

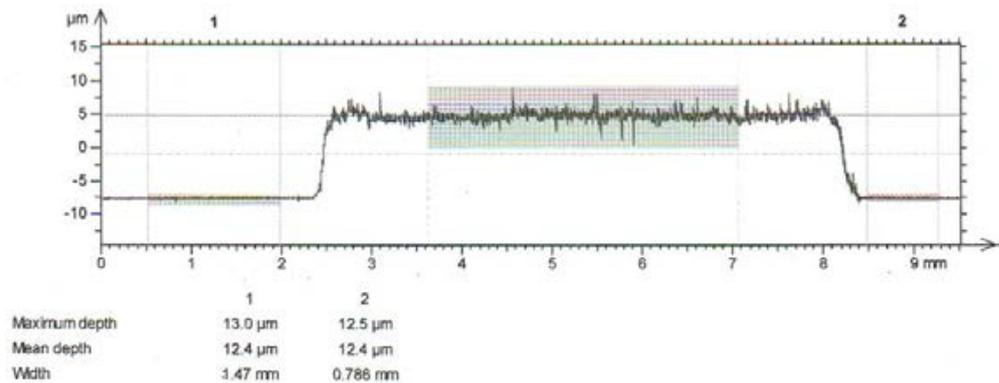


Рис. 3. График распределения толщины пленки *FTO* по ширине образца ППП

Важным параметром для ППП является его поверхностное сопротивление R_s , которое напрямую влияет на энергоэффективность. Для СЭ хорошего качества этот параметр покрытия не должен превышать значения 100 Ом/□. Для измерения сопротивления полученной пленки *FTO* использовался четырехзондовый метод, позволяющий получить значение сопротивления с относительной погрешностью не более 2 %. Измеренные значения сопротивления лежат в интервале от 18 до 25 Ом/□, что свидетельствует о хорошем качестве получаемого ППП.

Методика получения металлооксидного слоя полупроводника TiO_2

Основным свойством металлооксидного полупроводника является перенос электронов от слоя перовскита к прозрачному проводящему покрытию, что накладывает определенные ограничения на использование большого ряда

соединений из-за их низкой эффективности энергопреобразования [5]. Таким образом, в данной работе был сделан выбор в пользу изготовления солнечных элементов на основе гибридных органо-неорганических перовскитов с использованием диоксида титана.

В качестве основного метода получения слоя диоксида титана может использоваться роллерный метод, который представляет собой нанесение пасты диоксида титана с помощью стеклянного стержня [6]. Для реализации подобного подхода использованы следующие химические вещества и оборудование:

- кристаллический диоксид титана (TiO_2);
- уксусная кислота ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$);
- этанол 95 % ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$);
- *Triton X-100* ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$);
- скотч;
- электрическая плитка;
- ступка и пестик;
- шприц без иглы.

Методика получения металлооксидных пленок с помощью роллерного метода состоит из следующих этапов:

1. Подготовить поверхности подложек.
2. Размолоть необходимое количество диоксида титана в ступке. В полученный порошок добавить несколько капель уксусной кислоты до образования коллоидной суспензии гладкой консистенции.
3. Добавить такое же количество *Triton X-100* и снова перемешать.
4. Полученную пасту необходимо поместить в объем шприца и нанести на закрепленную на твердой поверхности скотчем стеклянную подложку (рис. 4).

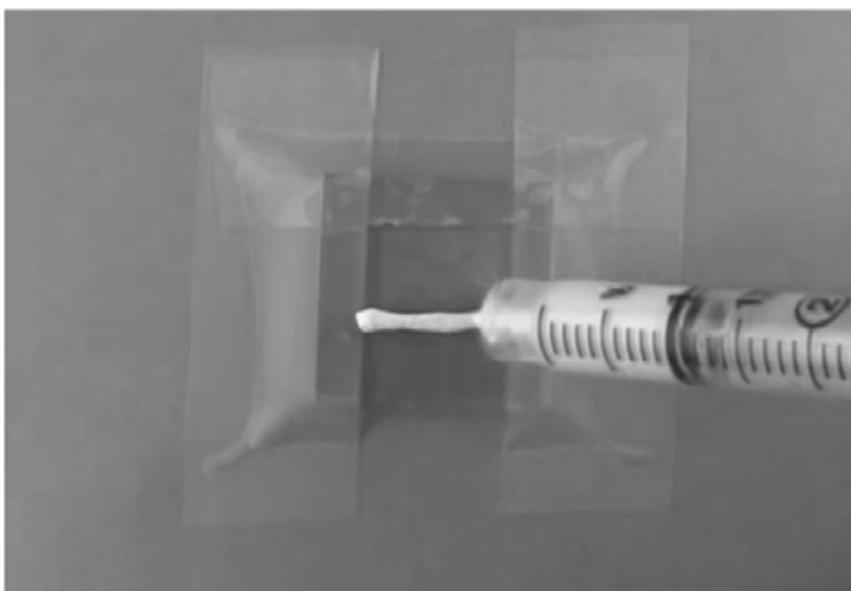


Рис. 4. Нанесение пасты на поверхность стеклянной подложки *FTO*

5. Аккуратно удалить скотч и поместить стеклянную подложку на электрическую плитку на 20 мин при температуре 80 °С. В некоторых случаях стекло может треснуть. Данные образцы отбраковываются.

6. Позволить полученным образцам (рис. 5) остыть.

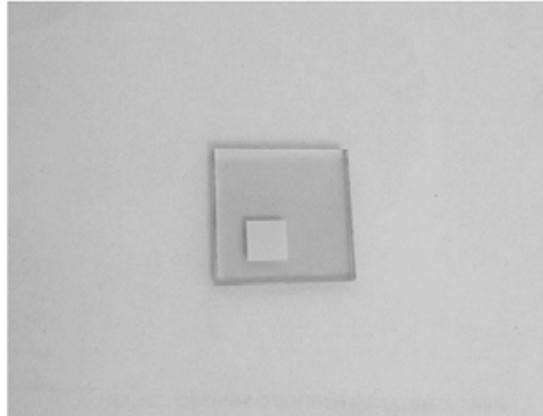
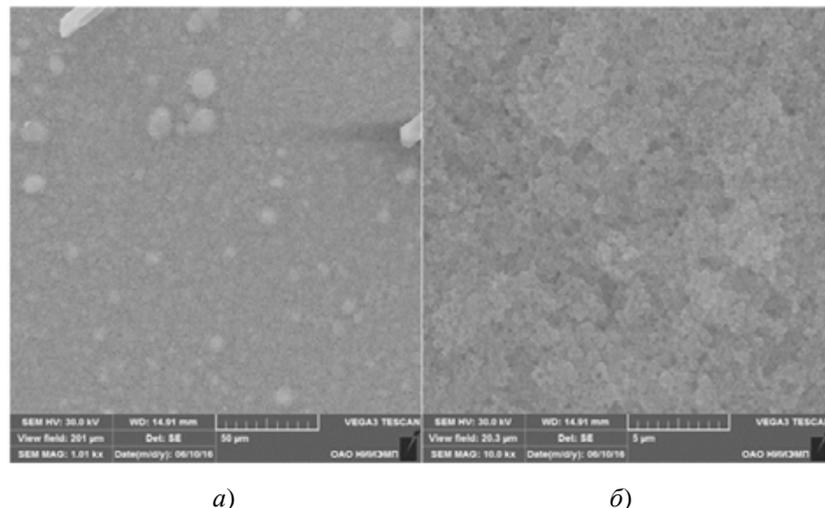


Рис. 5. Фотография образца стеклянных подложек с нанесенным на него металлооксидом диоксида титана

Исследование параметров полученных образцов

Исследование морфологии поверхности образца с нанесенным на него металлооксидом проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа *Vega3 Tescan* и лазерного микроконтурографа-профилометра *Mitaka*. Для измерения поверхностного сопротивления использовался четырехзондовый метод.

На рис. 6 представлены СЭМ-изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.



а)

б)

Рис. 6. СЭМ-изображение образцов с нанесенным на них слоем диоксида титана TiO_2 : а – рабочее поле 200 мкм; б – рабочее поле 20 мкм

Хорошо видно, что полученные покрытия обладают правильной поверхностной морфологией, что соотносится с рис. 7, поскольку толщина является равномерной по всему слою [7].

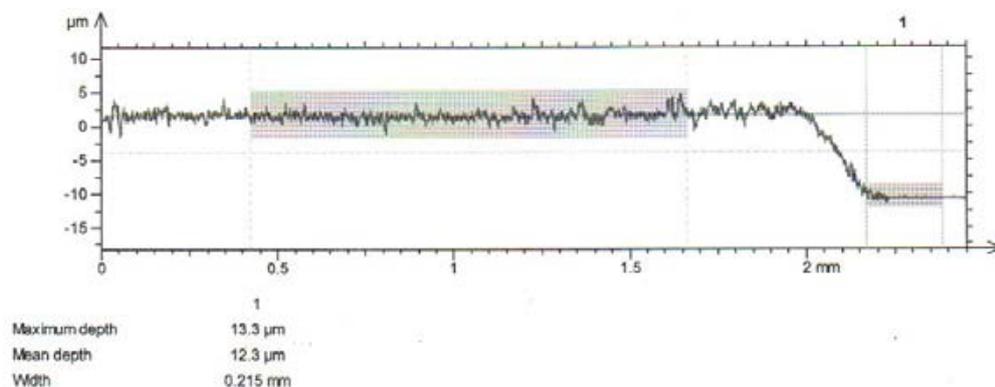


Рис. 7. График распределения толщины пленки *FTO* по ширине образца

Заключение

Предложенная методика позволяет изготавливать функциональные слои для ГОНП СЭ без применения дорогостоящего оборудования и сложных методик, требующих как больших финансовых затрат, так и квалифицированного персонала. В то же время проведенный анализ структур доказывает конкурентоспособность полученных слоев, что в свою очередь позволит создавать СЭ с высоким КПД.

Библиографический список

1. Dong, Q. In₂O₃ based perovskite solar cells / Q. Dong, L. Fangzho // Oxidebased Materials and Devices VII : Hong Kong, China. – 2016.
2. Синтез и свойства нанокристаллических пленок диоксида олова, полученных методом пиролиза аэрозолей / Р. М. Печерская, Е. А. Печерская, А. М. Метальников, В. И. Кондрашин, В. А. Соловьев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2012. – № 4 (24). – С. 237–241.
3. Sakka, Sumio. Sol-Gel Science And Technology: Processing Characterization and Applications / Sumio Sakka. – 2004. – P. 210–220.
4. Banerjee, A. N. Synthesis and Characterization of Nano-Crystalline Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films By Sol-gel Method / A. N. Banerjee, S. Kundoo // Journal of Sol-Gel Science. – 2003. – P. 105–110.
5. Priti, T. Electron Mobility and Injection Dynamics in Mesoporous ZnO, SnO₂, and TiO₂ Films Used in Dye-Sensitized Solar Cells / T. Priti, D. Pablo, M. B. Johnston. – United Kingdom : American Chemical Society, 2011. – P. 5158–5166.
6. Phutthamon, C. Comparison Study of Photocatalytic Activity of TiO₂ and ZnO on the Degradation of Real Batik Wastewater / C. Phutthamon, C. A. Jarusutthirak // International Conference on Biological, Environment and Food Engineering (BEFE-2015). – Singapore. – May 15–16, 2015. – P. 8–12.
7. All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional TiO₂ nanowire arrays / J. Qiu, Y. Qiu, K. Yan, M. Zhong, C. Mu, He Yan, S. Yang // The royal society of chemistry. – 2013. – P. 3245–3248.

Шамин Алексей Алексеевич
аспирант,
Пензенский государственный
университет
E-mail: alexeyshaminwork@gmail.com

Shamin Aleksey Alekseyevich
postgraduate student,
Penza State University

Николаев Кирилл Олегович
студент,
Пензенский государственный
университет
E-mail: nikolaev_kirill10@mail.ru

Nikolayev Kirill Olegovich
student,
Penza State University

Печерская Екатерина Анатольевна
доктор технических наук, профессор,
кафедра нано- и микроэлектроники,
Пензенский государственный
университет
E-mail: pea1@list.ru

Pecherskaya Ekaterina Anatolyevna
doctor of technical sciences, professor,
sub-department of nano-
and microelectronics,
Penza State University

Купцов Александр Николаевич
кандидат технических наук, доцент,
кафедра
вышей и прикладной математики,
Пензенский государственный
университет
E-mail: kuptsov1953@gmail.com

Kuptsov Alexander Nikolayevich
candidate of technical sciences,
associate professor,
sub-department of high
and applied mathematics,
Penza State University

УДК 620.91

Шамин, А. А.

Методики получения и исследование функциональных слоев солнечных элементов / А. А. Шамин, К. О. Николаев, Е. А. Печерская, А. Н. Купцов // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. – 2017. – № 2 (22). – С. 279–286.