

АЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет Електроніки
(повна назва інституту/факультету)

Кафедра Мікроелектроніки
(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ (підпис)

_____ (ініціали, прізвище)

“ ____ ” _____ 20__ р.

Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра

з напрямку підготовки

6.050801 Мікро-та наноелектроніка
(код і назва)

на тему: Дослідження спектрів поверхневої напруги перовскітоподібних плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Виконав: студент 4-го курсу, групи ДП-52
(шифр групи)

Відіш Денис Іванович
(прізвище, ім'я, по батькові)

_____ (підпис)

Керівник _____ б/с, б/з, ас. каф. мікроелектроніки Кутова О.Ю.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Консультант з нормоконтролю проф., к.т.н., доц.. Орлов А.Т.

Консультант з інформаційних питань доц.. к.т.н., Діденко Ю.В.

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.

Студент _____

_____ (підпис)

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Дипломна робота присвячена дослідженню спектрів поверхневої фотонапруги перовскітоподібних плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Метою дипломної роботи є дослідження та аналіз перовскітоподібних плівок синтезованих з різним стехіометричним співвідношенням вихідних компонентів. У роботі проведено дослідження можливих методів синтезу перовскітоподібних сонячних елементів, можливі методи дослідження та реєстрації поверхневої фотонапруги, особливості перовскітоподібних сонячних елементів та матеріалів, проаналізовано спектри поверхневої фотонапруги трьох зразків. Дослідження проводились ємнісним методом за допомогою притискного електрода із оксиду індію-олова, нанесеного на слюду. Спектральні виміри проводилися у відповідності до стандарту ASTM. Аналіз трьох зразків, з співвідношенням вихідних компонентів синтезу $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ рівним 1:1, 1:2 та 1:3, показав, що найбільш перспективним для застосування у галузі фотовольтаїки є співвідношення 1:1.

Ключові слова: сонячні елементи; фотовольтаїка; перовскіт; перовскітоподібні плівки; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; поверхнева фотонапруга.

ANNOTATION

This thesis project is devoted to studying of the spectra of the photovoltage of perovskites' films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. The purpose of the thesis is the study and analysis of perovskite films, synthesized with different stoichiometric ratios of the original components. In the thesis project is made the overview of methods of synthesis of perovskite solar cells, methods for research and registration of surface photovoltage, peculiarities of perovskite solar cells and materials, the spectra of the

surface photovoltage of three samples are analyzed. The research was carried out by a capacitive method with the help of clamping electrode made from indium tin oxide, which are put on mica. Spectral measurements were made in accordance with the standard ASTM. Analysis of three samples, with the ratio of the original components of synthesis $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ equal to 1:1, 1:2 and 1:3, it showed that the most promising for use in the field of photovoltaics is the ratio 1:1.

Key words: solar cells; photovoltaic; perovskite; perovskites' films; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; surface photovoltage.

ЗМІСТ

Перелік скорочень.....	5
Вступ.....	6
Розділ 1: Будова та властивості провскітоподібних плівок.....	8
1.1 Загальні характеристики перовскітоподібних матеріалів.....	8
1.2 Особливості перовскітоподібних сонячних елементів.....	11
1.3 Методи синтезу перовскітоподібних матеріалів.....	15
1.3.1 Твердофазний синтез.....	15
1.3.2 Газофазовий синтез.....	16
1.3.3 Рідкофазні хімічні методи синтезу.....	16
1.4 Деградація та стабільність перовскітоподібних сонячних елементів.....	17
1.5 Висновки до розділу 1.....	21
Розділ 2: Методи вимірювання та аналізу поверхневої фотонапруги....	22
2.1 Метод поверхневої фотонапруги.....	22
2.2 Методи вимірювання поверхневої фотонапруги.....	26
2.2.1 Зонд Кельвіна.....	27
2.2.2 Режим роботи метал-діелектрик-напівпровідник.....	30
2.2.3 Електронно-променевий аналіз.....	30
2.2.4 Фотоелектронна спектроскопія.....	31
2.2.5 Ємнісний метод вимірювання поверхневої фотонапруги.....	33
2.3 Висновки до розділу 2.....	35
Розділ 3: Аналіз перовскітоподібних плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	36
3.1 Синтез та характеристики перовскітоподібних плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	36
3.2 Аналіз спектрів поверхневої фотонапруги.....	43
3.3 Висновки до розділу 3.....	51
Висновки.....	52
Список використаної літератури.....	53

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

ДПМ – дірково-провідний матеріал.

ЕПМ – електронно-провідний матеріал.

ККД – коефіцієнт корисної дії.

ІТО – оксид індію-олова.

АЦП – аналогово-цифровий перетворювач.

ЕОМ – електро-обчислювана машина.

МДН – метал-діелектрик-напівпровідник.

х.ч. – хімічно чистий.

ЕІQ – внутрішня квантова ефективність.

у.о. – умовні одиниці.

ВСТУП

У наш час потреба в альтернативних джерелах енергії стає першочерговою. Одним з таких джерел є енергія Сонця. Саме тому потреба в ефективних сонячних елементах та нових матеріалах для них стає все більшою. Основними показниками якості сонячних елементів можна вважати: коефіцієнт перетворення світлової енергії в електричну; температурну стабільність; радіаційну стійкість та деякі інші [1].

В основі функціонування твердотільних сонячних елементів лежить явище вентильного фотоефекту. Поглинуті напівпровідником кванти світла вивільняють електрони та дірки від внутрішньокристалічних зв'язків та переводять їх у рухливий стан. Одразу за цим вільні протилежно заряджені носії заряду розділяються просторово, переміщуючись у протилежних напрямках внаслідок дифузії або дрейфу у силовому полі, яке має бути присутнім у напівпровіднику з самого початку. Ділянки напівпровідників, де на вільні носії заряду діє сила, називаються бар'єрами. Дана ділянка може бути створена різними методами і є невід'ємною частиною фотоперетворювача. Механізм сепарації носіїв відіграє свого роду роль вентилля, який не дає можливості безпосередньої рекомбінації вільних електронів та дірок, які збуджені світловими квантами [1]. За технологією виробництва сонячні елементи можна поділити на монокристалічні кремнієві, полікристалічні, аморфні, тонкоплівкові та багат шарові. Серед промислових зразків, які представлені на сучасному ринку, найвищий ККД (коефіцієнт корисної дії) мають монокристалічні сонячні панелі, близько 20 – 22%, однак вони доволі дорогі у виготовленні, а також мають складну технологію виробництва. На основі перовскітоподібних матеріалів можливо реалізувати тонкоплівкові або багат шарові сонячні елементи. Ці типи елементів мають значно меншу собівартість виробництва, а також дані матеріали характеризуються прямими оптичними міжзонними переходами, отже мають високі значення коефіцієнта

поглинання. Перовскітоподібні сонячні елементи також мають простішу технологію виробництва ніж кремнієві та тонкоплівкові халькогенідні. Передбачається, що промислові варіанти перовскітоподібних сонячних панелей зможуть досягнути показника ККД у 25%, за теоретичного максимуму ККД в 30%. Основними виробниками перовскітоподібних сонячних панелей на даний час є: Frontier Energy Solution; Microquanta Semiconductor; Solar-Tectic [2].

Можна стверджувати, що сфера перовскітоподібних сонячних елементів стрімко розвивається. Експериментальна напруга на виході поступово наближається до теоретичного максимуму. Отримання таких високих напруг на тонких плівках є інтригуючим і потребує детального дослідження [3]. Саме тому у даній роботі досліджуються спектри поверхневої фотонапруги перовскітоподібних плівок конфігурації $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

РОЗДІЛ 1

БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПРОВСКІТОПОДІБНИХ ПЛІВОК

1.1 Загальні характеристики перовскітоподібних матеріалів

Перовскітоподібні матеріали – це найменування широкого роду матеріалів із загальною формулою ABX_3 та кристалічною структурою мінерального перовскіту, а саме, титанату кальцію ($CaTiO_3$). Рис. 1.1 демонструє структуру перовскіту, де А – це катіон, який скоординований з 12-ма Х-іонами, а катіон В з 6-ма іонами Х. Таким чином, катіон А виявляється дещо більшим за катіон В.

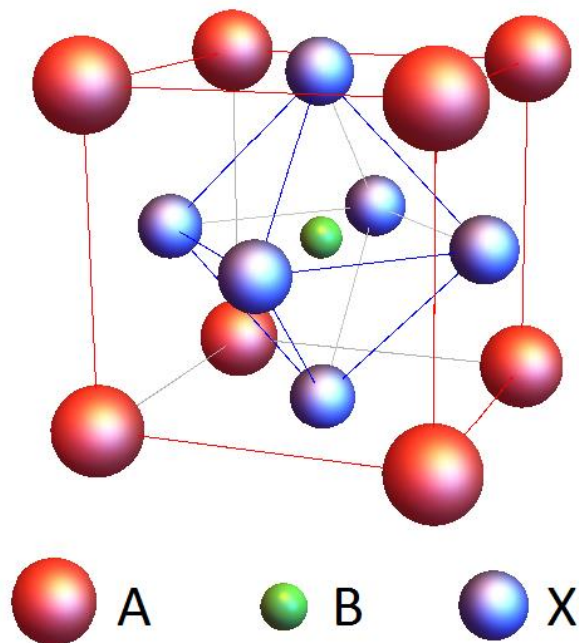


Рис.1.1 – Загальна структура елементарної комірки перовскітоподібних матеріалів ABX_3 [4].

В.М. Голдшмідт представив більшу частину ранніх робіт з синтетичних перовскітів і розробив принцип допуску t , який застосовується до емпіричних іонних радіусів при кімнатній температурі [5]:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\left[\frac{1}{2^2} (r_B + r_X) \right]}, \quad (1.1)$$

де r_A – радіус катіона А, r_B – радіус катіона В, r_X – радіус іона Х. Фактор допуску може бути використаний, щоб оцінити придатність комбінації катіонів та аніонів для перовскітоподібної структури. Це реальна міра ступеня спотворення перовскіту з ідеальної кубічної структури, тому значення t близьке до одиниці, коли структура наближається до кубічної форми. З рівняння (1.1) коефіцієнт допуску буде зменшуватися, коли r_A буде зменшуватися і r_B буде збільшуватися, при радіусі аніона Х рівним радіусу аніона O^{2-} . На основі аналізу значень фактора толерантності можливо оцінити структуру перовскітоподібної речовини. Для $1,00 < t < 1,13$; $0,9 < t < 1,0$ і $0,75 < t < 0,9$ – перовскітоподібна структура має гексагональну, кубічну і орторомбічну структуру, відповідно.

Як правило, для формування перовскіту повинні виконуватися дві вимоги [5]:

1. Електронейтральність. Формула перовскіту повинна мати нейтральний збалансований заряд, тому при додавання зарядів іонів А та В повинен бути еквівалентний усьому заряду іонів Х.
2. Радіус іонів у перовскітоподібній структурі має відповідати фактору толерантності, який лежить у межах: $0.8 < t < 1.0$.

У залежності від того, які атоми/молекули використовуються в перовскітовій структурі, матеріал може мати широкий діапазон різноманітних фізичних особливостей, включаючи надпровідність, велику магнеторезистивність, спінтронічні та каталітичні особливості. У табл. 1.1 – наведені приклади перовскітоподібних структур з їх особливостями [6].

Перовскітоподібні сполуки також можуть бути структуровані по шарах, з ABX_3 -структурою, розділену тонкими шарами інтрузивного матеріалу. Різні форми інтрузій, засновані на хімічному складі, визначаються, як: Аврілева фаза; фаза Діон-Якобсона; фаза Рудлерсона-Поппера [7].

Перовскітоподібні сполуки можуть використовуватися в якості датчиків і каталізаторних електродів у деяких типах паливних елементів. Багато надпровідних керамічних матеріалів мають перовскітоподібні структури, часто з 3-ма і більше металами, включаючи мідь, і деякі положення кисню залишаються вакантними. Одним простим прикладом є оксид міді ітрію барію, який може бути ізолюючим або надпровідним в залежності від вмісту кисню. Також можливо реалізувати лазери на перовскітоподібних сполуках, така сполука, як $LaAlO_3$ легована неодимом може давати емісію на довжині хвилі в 1080 нм [8]. Через високу квантову ефективність фотолюмінісценції, на основі перовскітоподібних структур можуть бути реалізовані світлодіоди. Однак радіаційна рекомбінація в основному спостерігалася за температур рідкого азоту [9].

Таблиця 1.1 – Приклади перовскітоподібних структур та їх типові властивості [7]

Типова властивість	Приклад перовскітоподібної структури
Ферромагнетизм	$BaTiO_3$, $PdTiO_3$
П'єзоелектрики	$Pb(Zr, Ti)O_3$, $(Bi, Na)TiO_3$
Електрична провідність	ReO_3 , $SrFeO_3$, $LaCoO_3$, $LaNiO_3$, $LaCrO_3$
Надпровідність	$La_{0.9}Sr_{0.1}CuO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$, $HgBa_2Ca_2Cu_2O_8$

Іонна провідність	La(Ca)AlO ₃ , CaTiO ₃ , La(Sr)Ga(Mg)O ₃ , BaZrO ₃ , SrZrO ₃ , BaCeO ₃
Магнітні властивості	LaMnO ₃ , LaFeO ₃ , La ₂ NiMnO ₆
Каталітичні властивості	LaCoO ₃ , LaMnO ₃ , BaCuO ₃
Використання у якості електродів	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃ , La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃

1.2 Особливості перовскітоподібних сонячних елементів

Дані матеріали, що використовуються у сонячних елементах, є своєрідною органічно-неорганічною сполукою металогідридів зі структурою перовскіту АВХ₃. У цій структурі А – репрезентує групу іонів, які розташовані у вершині гранецентрованої кубічної решітки. Цими елементами можуть бути: метиламмоній, CH₃NH₃⁺, MA⁺, CH₅N₂⁺, FA⁺. В – це металевий катіон, наприклад Pb²⁺, Sn²⁺, тощо. Х – аніон, комірки якого можуть займатися одним або декількома різними галогенами, він займає ядро і вершини октаедрів у структурі [10].

Структура перовскітоподібних сонячних елементів фактично складається з світлозбираючої перовскітоподібної структури, яка розташована між електродними контактами з електронною та дірковою провідностями. На рис. 1.2 зображена типова структура перовскітоподібного сонячного елемента, з прикладами матеріалів, які можуть використовуватись для кожного шару. У цій структурі світло проходить через підкладку, скло, та прозорий провідний оксид, потім через електронно-провідний матеріал (ЕПМ) до поглинання в перовскітоподібній структурі.

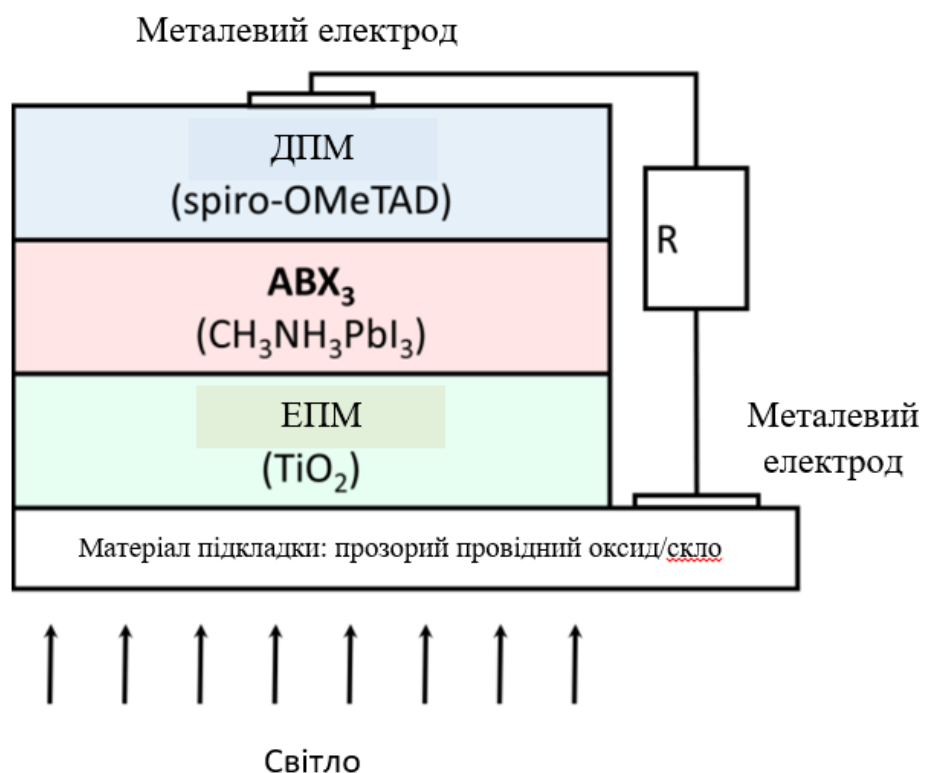


Рис. 1.2 – Типова структура перовскітоподібних сонячних елементів [4].

Під час впливу сонячного світла шар перовскіту спочатку поглинає фотони для отримання екситонів (електронно-діркових пар). Через різницю в енергії зв'язування екситонів у перовскітних матеріалах, ці екситони можуть утворювати вільні носії заряду (електрони і дірки) для генерації струму або рекомбінації за участю екситона. Через низьку ймовірність рекомбінації носіїв заряду у $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) та інших перовскітоподібних матеріалах, і більш високої рухливості носіїв заряду, дифузійна довжина, відповідно і час життя носіїв заряду великі. Наприклад, дифузійна довжина носіїв заряду може становити щонайменше 100 нм для MAPbI_3 , ніж 1 мкм для $\text{MAP}_{1-x}\text{Cl}_x$ [11]. Більш велика дифузійна довжина та час життя носіїв є джерелом високої продуктивності перовскітоподібних сонячних елементів. Утворені вільні електрони та дірки виводяться електронно- та дірково- провідними матеріалами у зовнішнє електричне коло. Електрони переносяться з перовскітоподібного матеріалу наприклад у TiO_2 , як зазначено на рис. 1.2,

який використовується для шарів ЕПМ і, нарешті, збирається прозорим провідним оксидом. У той же час дірки переносяться на шар ДПМ і збираються металевим електродом. Нарешті, прозорий провідний оксид і металевий електрод з'єднані і фотострум генерується у сонячному елементі, внаслідок чого починає протікати у зовнішньому колі.

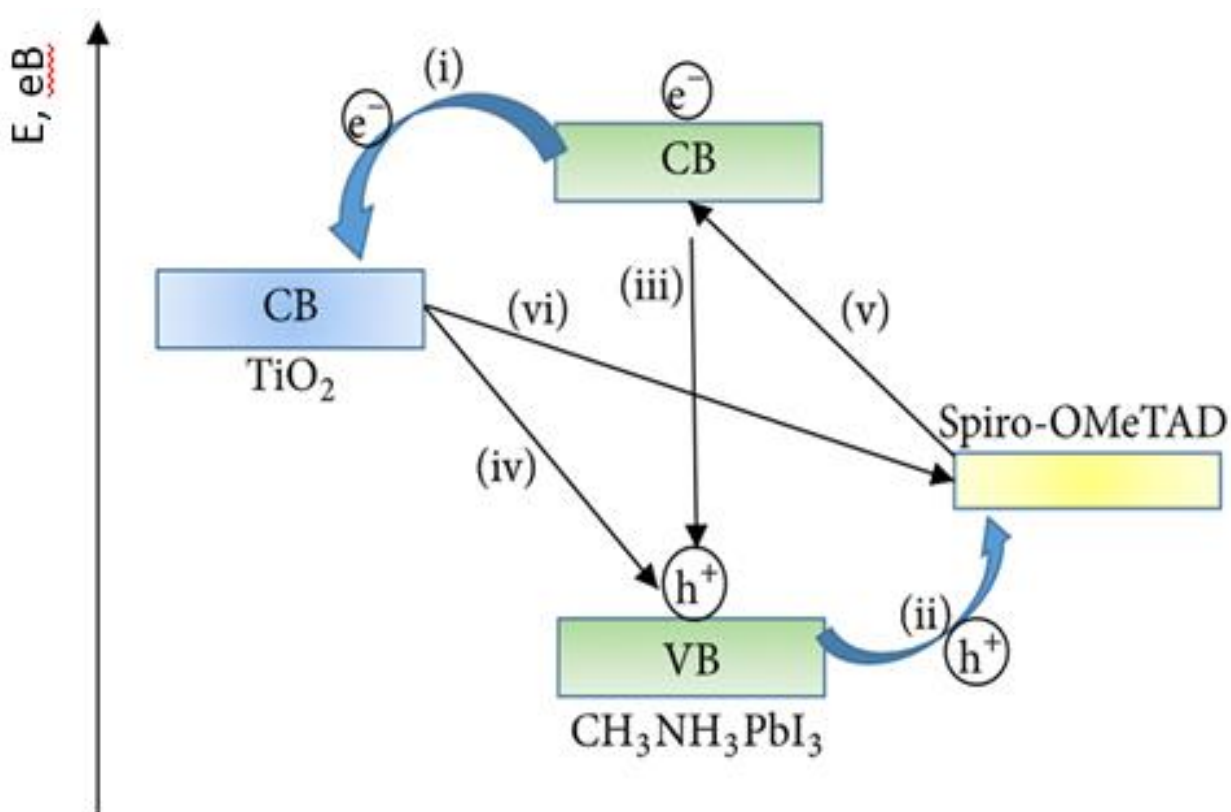


Рис. 1.3 – Схематичне зображення енергетичних рівнів та переходів носіїв заряду у структурі ДПМ (наприклад spiro-AMeTAD)-Перовскітоподібний матеріал-ЕПМ(наприклад TiO₂) [10].

У структурі сонячного елемента на перовскітоподібному матеріалі електронно-діркові пари, після утворення, розділяються на двох гетеропереходах ЕПМ – перовскітоподібний матеріал та ДПМ – перовскітоподібний матеріал, з інжекцією електронів у ЕПМ (процес і на рис. 1.3) та дірок у дірково-провідному матеріалі (ДПМ) (процес ii на рис.3). У той же час відбуваються процеси, які зменшують ефективність сонячного

елемента, такі як анігіляція екситона (процес iii на рис. 1.3), фотолюмінесценція або безвипромінювальна рекомбінація, а також зворотна передача електронів і дірок (процеси iv та v на рис. 1.3) і рекомбінація на поверхнях розподілу ЕПМ/ДПМ (процес vi на рис. 1.3).

Основна функція транспортного шару ЕПМ полягає у формуванні електронно-селективного контакту з світлопоглинаючим шаром перовскітоподібного матеріалу для поліпшення ефективності вилучення фотогенерованих електронів і для ефективного запобігання міграції дірок до контрелектроду з метою посилення ефекту розділення носіїв заряду і зменшення рекомбінації. В даний час TiO_2 , який має широку заборонену зону, широко використовується як ефективний матеріал для електронного транспорту. Крім того, ZnO та інші напівпровідникові матеріали *n*-типу часто використовуються як транспортні шари електронів і використовуються у гнучких перовскітоподібних сонячних елементах. Основою для вибору матеріалів для ЕПМ є наступне. По-перше, рекомендуються напівпровідники *n*-типу з більш високою рухливістю носіїв. По-друге, матеріал повинен бути прозорим для видимого світла за рахунок відносно широкої забороненої зони. По-третє, умови синтезу повинні бути такими, щоб матеріал можна було отримати при низьких температурах. По-четверте, зонна структура повинна відповідати перовскітоподібним матеріалам. Фактично, транспортний шар електронів, утворений різними системами і структурами, може досягти високої ефективності в перетворенні енергії, що вказує на те, що вибір широко використовуваних матеріалів для ЕПМ не є головним фактором, що обмежує ефективність перетворення енергії перовскітоподібних сонячних елементів [12].

Головна роль ДПМ полягає у зборі і транспортуванні дірок з світлопоглинаючого шару перовскітоподібного матеріалу для покращення розділення електронно-діркових пар в перовскітоподібних матеріалах шляхом взаємодії з транспортним шаром для електронів. У матеріалах для транспортування дірок найвища зайнята молекулярна орбіталь повинна

збігатися з валентною зоною перовскітоподібного матеріалу для транспортування дірок. За хімічним складом, ДПМ в перовскітоподібних сонячних елементах можна розділити на два типи: органічні і неорганічні діркові транспортні матеріали. Spiro-OMeTAD є найбільш використовуваним органічним матеріалом для ДПМ, який демонструє хороше проникнення в нанорозмірний перовскіт і є гарною відповіддю з енергією валентної зони перовскітоподібного матеріалу, хоча рухливість дірок у ньому не така висока, як у інших органічних матеріалів для транспортування дірок, однак для підвищення рухливості дірок можна застосувати легування для даного матеріалу [10].

У порівнянні з органічними ДПМ, неорганічні напівпровідникові матеріали *p*-типу демонструють потенціал для заміни органічних матеріалів для ДПМ завдяки їхнім перевагам, які включають високу рухливість дірок, широку заборонену зону, і простий процес обробки розчинником. Прикладами таких речовин є CuI, NiO, CsSnI₃ і CuSCN. Провідність CuI є кращою ніж Spiro-OMeTAD і тому CuI ефективно покращує фактор заповнення приладу, що робить його сильним конкурентом Spiro-OMeTAD [13]. Також з використання ДПМ на основі CuGaO₂ був досягнутий ККД перовскітоподібного сонячного елемента в 18,51% [10], що є найвищим показником на даний момент серед перовскітоподібних сонячних елементів з використанням неорганічних ДПМ. Також використання CuGaO₂ значно підвищило стабільність у часі перовскітоподібного сонячного елемента, пристрій зберігав велику продуктивність за кімнатних умов (55% вологості та температурі в 25 °C) протягом кількох місяців [14].

1.3 Методи синтезу перовскітоподібних матеріалів

1.3.1 Твердофазний синтез. У твердофазних реакціях вихідні і кінцеві речовини знаходяться в твердому стані, тому нітрати, карбонати, оксиди та інші компоненти можуть бути змішані за стехіометричними

співвідношеннями. Перовскітоподібні матеріали можуть бути синтезовані за допомогою твердофазних реакцій шляхом змішування карбонатів або оксидів іонів металів А та В, що відповідають формулі перовскітоподібного матеріалу ABO_3 в необхідній пропорції для отримання кінцевого продукту з бажаним складом. Вони є ефективним м'яким шліфувальним фрезеруванням у відповідних фрезерних середовищах з ацетону або ізопропанолу [11]. Потім отриманий продукт сушать при 100 °С і відпалюють на повітрі при 600 °С протягом 4–8 год при швидкості нагрівання та охолодження 2 °С/хв. Після цього відпалені зразки добре подрібнюють і перемішують. Потім їх знову прожарюють при 1300-1600 °С протягом 5–15 год при швидкості нагрівання та охолодження 2 °С/хв для утворення однофазної перовскітоподібної структури. Наступний етап подрібнення і перемішування проводиться для прожарених зразків [15].

1.3.2 Газофазовий синтез. Газофазне осадження або перенесення можна використовувати для осадження перовскітних плівок з певною товщиною і складом. Для газофазного осадження були розроблені лазерна абляція, молекулярно-променева епітаксія, розпилення постійного струму, магнетронне розпилення, електронно-променеве випаровування та термічне випаровування. Осадження з газової фази можна поділити на три типи: 1) осадження при низькій температурі підкладки, після відпалювання при високій температурі; 2) осадження при проміжній температурі від 873 до 1073 К, післяопераційна обробка; 3) осадження при температурі кристалізації у відповідній атмосфері [5].

1.3.3 Рідкофазні хімічні методи синтезу. Ці способи включають попередню золь-гель обробку, співосадження іонів металів з використанням осаджуючих агентів, таких як ціанід, оксалат, карбонат, цитрат, гідроксид-іони тощо. і термічну обробку. Ці способи показали значні переваги, такі як більш низька температура у порівнянні з твердофазовими реакціями, краща гомогенність, більша гнучкість у формуванні тонких плівок, поліпшена реакційна здатність і нові складові і кращий контроль стехіометрії, розміру

частинок і чистоти синтезу. Методи розчинення класифікують на основі засобів, що використовуються для видалення розчинника. Ідентифіковані два класи: 1) осадження з подальшою фільтрацією, центрифугуванням тощо, для поділу твердої і рідкої фаз; 2) термічну обробку, таку як випаровування, сублімація, згоряння тощо, для видалення розчинника. Існує декілька факторів, які необхідно враховувати в цих методах, таких як розчинність, сумісність з розчинниками, вартість, чистота, токсичність [15].

У даних методах синтезу важливу роль відіграють методи осадження, які використовуються у процесі. Один з методів осадження на основі оксалату побудований на засвоєнні щавлевої кислоти карбонатами, гідроксидами або оксидами, що продукують оксалати металів, води та діоксиди вуглецю у якості продуктів. Проблема розчинності зводиться до мінімуму, оскільки рН отриманого розчину близький до 7. Під час відпалу використовують окиснювальну атмосферу, подібну кисню, щоб уникнути утворення залишків карбиду і вуглецю. Метод осадження на основі гідроксидів часто використовується внаслідок його низької розчинності і можливого різноманіття схем реалізації. Золь-гель процес може бути використаний для отримання широкого спектру нових матеріалів і поліпшення їх властивостей. Він представив деякі переваги перед іншими традиційними методами, такі як хімічна однорідність, низька температура відпалу, осадження в кімнатній температурі та керований гідроліз для утворення тонкої плівки [5].

Для синтезу перовскітоподібних матеріалів використовуються наступні методи термообробки: сублімаційне сушіння, плазмова розпилювальна сушка, горіння, мікрохвильовий синтез.

Спосіб сублімаційного сушіння може бути досягнутий за допомогою наступних стадій: розчинення вихідних солей у відповідному розчиннику, у більшості випадків; дуже швидкого заморожування розчину, щоб зберегти його хімічну однорідність; сушіння заморожуванням охолодженого розчину для отримання зневоднених солей без проходження через рідку фазу; розкладанням зневоднених солей з отриманням бажаного порошку

перовскітоподібного матеріалу. Швидкість втрат тепла від розчину є найважливішою характеристикою для етапу заморожування. Ця швидкість повинна бути якомога вищою для зменшення сегрегації замороженої солі. Також у випадку багатокомпонентних розчинів швидкість втрат тепла повинна бути високою для запобігання великомасштабної сегрегації компонентів катіонів [15].

Спосіб плазмової розпилювальної сушки був застосований до різних прекурсорів, враховуючи газоподібні, рідкі і тверді матеріали. Застосовується для приготування різних керамічних, електронних та каталітичних матеріалів. Він дає багато переваг з точки зору економічності, чистоти, розподілу частинок за розмірами та реактивності. Цей спосіб досягався за допомогою двох етапів: 1) закачування реагентів; 2) генерування та взаємодія розплавлених частинок (з субстратом або з раніше генерованими частинками) [5].

У методі горіння між окисником і каталізатором відбувається окислювально-відновлювана реакція, яка індукується термічно. Гомогенний, високореактивний і нанорозмірний порошок синтезується цим способом. При порівнянні з іншими традиційними методами однофазний порошок перовскіту може бути отриманий при більш низьких температурах прожарювання, а також при більш короткому часі реакції. Одним з найбільш популярних методів горіння є використання цитрату або нітрату, де лимонна кислота виступає у якості палива, а в якості джерела металу і окислювача використовуються нітрати металів. Це значною мірою подібно до методу золь-гель спалювання у процесі Pechini, але при спалюванні цитрату або нітрату не використовують етиленгліколь або інші полігидроксидні спирти. Крім того, при спалюванні цитратів або нітратів, нітрати не усуваються у вигляді NO_x , а залишаються в суміші з комплексом метал-цитрат, що сприяє самозгорянню. Залізо, кобальт і церій-перовскітоподібні матеріали можна приготувати за допомогою синтезу цитратів або нітратів [12]. Крім того, процес цитратного гелю Pechini включає дві стадії: 1) утворення комплексу між іонами металів і

лимонною кислотою; 2) полієфірізація отриманого комплексу етиленгліколем для підтримки розчину солі металу в гелі в гомогенному стані. Цей підхід має такі переваги, як висока чистота, мінімізована сегрегація і хороший моніторинг отриманої композиції перовскітоподібної структури [5].

Процес мікрохвильового опромінення, що переходить у мікрохвильове спікання, широко застосовувався в сушінні харчових продуктів, неорганічному та органічному синтезі, хімії плазми і мікроциркуляційному каталізі. Процес мікрохвильового опромінення має значні переваги, такі як швидкість реакції, регулярний нагрів, ефективна і чиста енергія. Мікрохвильові випромінювачі досягають в побутовій мікрохвильовій печі на частоті 2,45 ГГц максимальну вихідну потужність в 1 кВт. Діелектричні матеріали поглинають мікрохвильову енергію, що перетворюється безпосередньо в теплову енергію через поляризацію і діелектричні втрати в об'ємі матеріалів [15]. Енергоефективність досягає 80–90%, що набагато вище, ніж у звичайних методах. Наприклад процес мікрохвильового опромінення використовувався для підготовки перовскітоподібних наноматеріалів, що знижує високу температуру прожарювання (вище 700 ° C) і тривалий час (більше 3 год), необхідний для попередньої обробки або спікання. Перовскіти GaAlO_3 та LaCrO_3 з сегнетоелектричними, надпровідними, високотемпературними іонними провідними та магнітними властивостями впорядкування, більш швидкою дифузією ґратки та розміром зерен меншого розміру синтезуються за допомогою процесу мікрохвильового опромінення [5].

1.4 Деградація та стабільність перовскітоподібних сонячних елементів

Дослідження проведені К.К. Стоумпсом [16] стверджували, що хоча перовскітоподібна структура MAPbI_3 залишається стабільною на повітрі місяцями, тобто його об'ємні властивості залишаються незмінними,

відбувається важливий поверхневий ефект враховуючи вологість і зразки втрачають кристалічний блиск через кілька тижнів. Деградація MAPbI_3 у зволоженому повітрі відбувається за протіканням двох конкуруючих реакцій: 1) генерацією гідратної фази MAPbI_3 з включенням молекул H_2O ; 2) розкладанням на PbI_2 з десорбцією частинок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ [17]. Через деякий час, відбувається втрата частинок CH_3NH_3^+ і I^- і розкладання на PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ і PbO . Для захисту структур від вологи розробляються спеціальні функціональні структури.

Також важливу роль відіграє температура. Було встановлено, що при температурі розкладання MAPbI_3 в 300°C , розкладання на PbI_2 на поверхні або границях зерен відбувається за набагато нижчої температури таких, як 150°C і навіть 105°C . Також MAPbI_3 демонструє два переходи кристалічної фази при температурах -111°C та 57°C , з орторомбічної до тетрагональної і з тетрагональної до кубічної, відповідно [4]. Відповідно використання перовскітоподібних сонячних елементів у космічному застосуванні є сумнівним, через різкий перехід до орторомбічної фази, найбільша ефективність спостерігається за кімнатних температур [18]. З іншого боку, враховуючи, що у сонячні дні температура панелей може досягати понад 80°C , MAPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) – кристалічно нестабільний MAPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Матеріал MAPbI_3 навіть в ізольованому стані проявляє нестабільність, а саме іонне перенесення заряду, яке індуковано електричним полем може призвести до хімічної реактивності зовнішніх контактів з йодидними іонами.

Також важливий вплив на стабільність структури мають селективні контакти. Встановлено критичну нестабільність у мезоморфному $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, що виникає при індукованій світлом десорбції поверхнево-адсорбованого кисню [19].

У розчині прекурсорів, які використовуються для синтезу органо-неорганічних перовскітоподібних матеріалів, утворюються різні комплекси (PbI_3^- , PbI_4^-), які по-різному впливають на мікроструктуру кінцевої плівки [20]. Зокрема, зміна стехіометричного співвідношення $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}-\text{PbI}_2$ у вихідних

розчинах призводить до суттєвих змін в мікроструктурі плівок [21]. Ці дані узгоджуються з *ab initio* (неемпіричні методи розрахунку у квантовій хімії) розрахунками стабільності гібридних галогенідними перовскітоподібних матеріалів по відношенню до реакції розкладання ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} + \text{PbI}_2$) [22]. Для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ реакція розкладання є термодинамічно вигідною, тобто руйнування перовскітоподібної структури може відбуватися спонтанно, без впливу вологи, кисню або освітлення. Ця реакція, однак, обмежена кінетично, тобто $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ може бути стабільним протягом певного періоду часу. Для пригнічення розкладу $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ необхідно збільшення відповідного кінетичного бар'єру. З термодинамічних розрахунків випливає [22], що стабільність структури вище в частково заміщених галогенідними перовскітоподібних матеріалах в порівнянні з вихідним $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (наприклад, при заміщенні I на Cl), а також в орторомбічній структурі в порівнянні з тетрагональною [23].

1.5 Висновки до розділу 1

Розглянуто особливості перовскітоподібних матеріалів, методи їх синтезу та перовскітоподібних сонячних елементів. Визначено, що найбільшим факторами впливу на ефективність роботи перовскітоподібних сонячних елементів є вологість та температура. Розглянуто основні матеріали для селективних контактів пристрою, а також їх вплив на ККД сонячного елемента.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ВИМІРЮВАННЯ ТА АНАЛІЗУ ПОВЕРХНЕВОЇ ФОТОНАПРУГИ

2.1 Метод поверхневої фотонапруги

Фотовольтаїчний ефект складається в основному з індукованої освітленням зміни у потенціальному розподілі у досліджуваній структурі [24]. Фотовольтаїчний ефект, як правило, є результатом деякого переносу заряду і перерозподілу всередині пристрою внаслідок дії падаючого світла. Специфічний варіант фотовольтаїчного ефекту – поверхневий фотовольтаїчний ефект. Поверхнева фотонапруга визначається як індукована освітленням зміна поверхневого потенціалу. Цей ефект вперше спостерігався на кремнії та германії у 1947 році [25]. Фотовольтаїчний ефект у переходах метал-напівпровідник і напівпровідник-напівпровідник знаходиться в основі напівпровідникових пристроїв, які перетворюють світло в електрику.

Вимірювання поверхневої фотонапруги включає моніторинг потенціалу поверхні напівпровідника при генеруванні електронно-діркових пар під дією джерела світла. Поверхні напівпровідників часто є областями виснаження (або областями просторового заряду), де вбудоване електричне поле внаслідок дефектів має вільні носії заряду. Зменшена щільність носіїв заряду означає, що електронна енергетична зона більшості носіїв зсунута відносно рівня Фермі. Цей зсув дає поштовх до поверхневого потенціалу. Коли джерело світла створює електронно-діркові пари глибоко всередині напівпровідника, вони повинні дифундувати через об'єм до досягнення області виснаження поверхні. Фотогенеровані неосновні носії заряду мають більш коротку дифузійну довжину, ніж набагато більша кількість основних носіїв, з якими вони можуть радіаційно рекомбінувати. Тому зміна поверхневого потенціалу при

освітленні є показником здатності неосновних носіїв заряду досягати поверхні, а саме довжини дифузії основних носіїв заряду [26].

Фотони, які були поглинуті, індукують формування вільних носіїв шляхом створення електронно-діркових пар через переходи зона-зона та звільнення захоплених носіїв за допомогою переходів між зонами. Таким чином, значна кількість заряду може переноситися з поверхні на підкладку (або навпаки) та перерозподілятися в межах поверхні або об'єму. Оскільки електричний потенціал і розподіл заряду взаємозалежні через рівняння Пуассона та рівняння неперервності, то падіння потенціалу на поверхні області просторового заряду, а отже, і поверхневого потенціалу, змінюється. Важливо відзначити, що формування поверхневої фотонапруги відбувається тільки тоді, коли за генерацією носіїв у часі слідує перерозподіл результуючого заряду [26]. Детальний аналіз поверхневої фотонапруги сильно залежить від наявності енергії падаючого фотона надзонного зазору або підзонного, тобто від домінуючого механізму збудження носіїв заряду. Ці два основні механізми формування поверхневої фотонапруги в залежності від відношення енергії падаючого світла – $h\nu$, і енергії забороненої зони напівпровідника – E_g , для $h\nu > E_g$ використовують термін надзона або суперзона, а для $h\nu < E_g$ - використовують термін підзона поверхневої фотонапруги [27].

Формування поверхневої фотонапруги може відбуватися не тільки зміною падіння потенціалу через область просторового заряду. Також, неоднорідна генерація або рекомбінація може викликати падіння потенціалу у квазінейтральній області зразка. Це відомо, як потенціал Дембера. Поява поверхневої фотонапруги також може бути результатом фотохімічної реакції, за якої падаюче освітлення хімічно змінює поверхню або об'єм зразка. Зокрема, він має можливість змінювати різні щільності пасток і, як наслідок, змінювати поверхневу фотонапругу, крім як шляхом безпосереднього збудження переносу заряду [25].

Досліджувані зразки можуть мати також багат шарову структуру, яка містить декілька прихованих границь розподілу через гомо- та гетеропереходи у структурі. З першого погляду границі розподілу у такій структурі, які знаходяться глибоко в об'ємі зразка, не здатні зробити свій внесок у вимірювальний сигнал поверхневої фотонапруги через екранування достатньо товстою квазінейтральною областю. Однак, для прикладу, якщо розглянути зразок напівпровідника, що включає напівпровідникову плівку, вирощену на напівпровідниковій підкладці, яка може мати різні параметри матеріалу, то схематична типова зонна структура такого матеріалу за відсутності світла (суцільна крива) і за наявності освітлення (пунктирна крива) показана на рис. 2.1 [25]. У такому зразку є дві області просторового заряду: внутрішня поверхня розподілу, між підкладкою і плівкою, і зовнішня поверхня розподілу, між плівкою і навколишнім середовищем. На рис. 18 чітко видно, що оптичне поглинання в будь-якій ненейтральній області, присутнє у структурі, будь то зона-зона або дефект-зона, може сприяти вимірюванню сигналу поверхневої фотонапруги, оскільки потенціал вільної поверхні пов'язаний з будь-якою іншою освітленою областю, незалежно від того, наскільки глибоко всередині зразка, так як енергетичні зони послідовно з'єднані. Крім того, ефекти Дембера можуть виникати з будь-якої освітленої квазінейтральної області вибірки. Таким чином, чутливість вимірювань поверхневої фотонапруги до певної області в напівпровіднику обмежена тільки довжиною поглинання фотонів, тобто можливістю введення надлишку вільних носіїв у область, що варта уваги [24].

Чутливість вимірювань поверхневої фотонапруги до заглиблених меж розподілу підкреслюється двома різними сценаріями поверхневої фотонапруги, показаними на рис 2.1. Проте в одному випадку домінує поверхневий вплив на значення поверхневої фотонапруги, тоді як в іншому випадку домінує вплив на поверхневу фотонапругу, який пов'язаний з межею розподілу матеріалів [26].

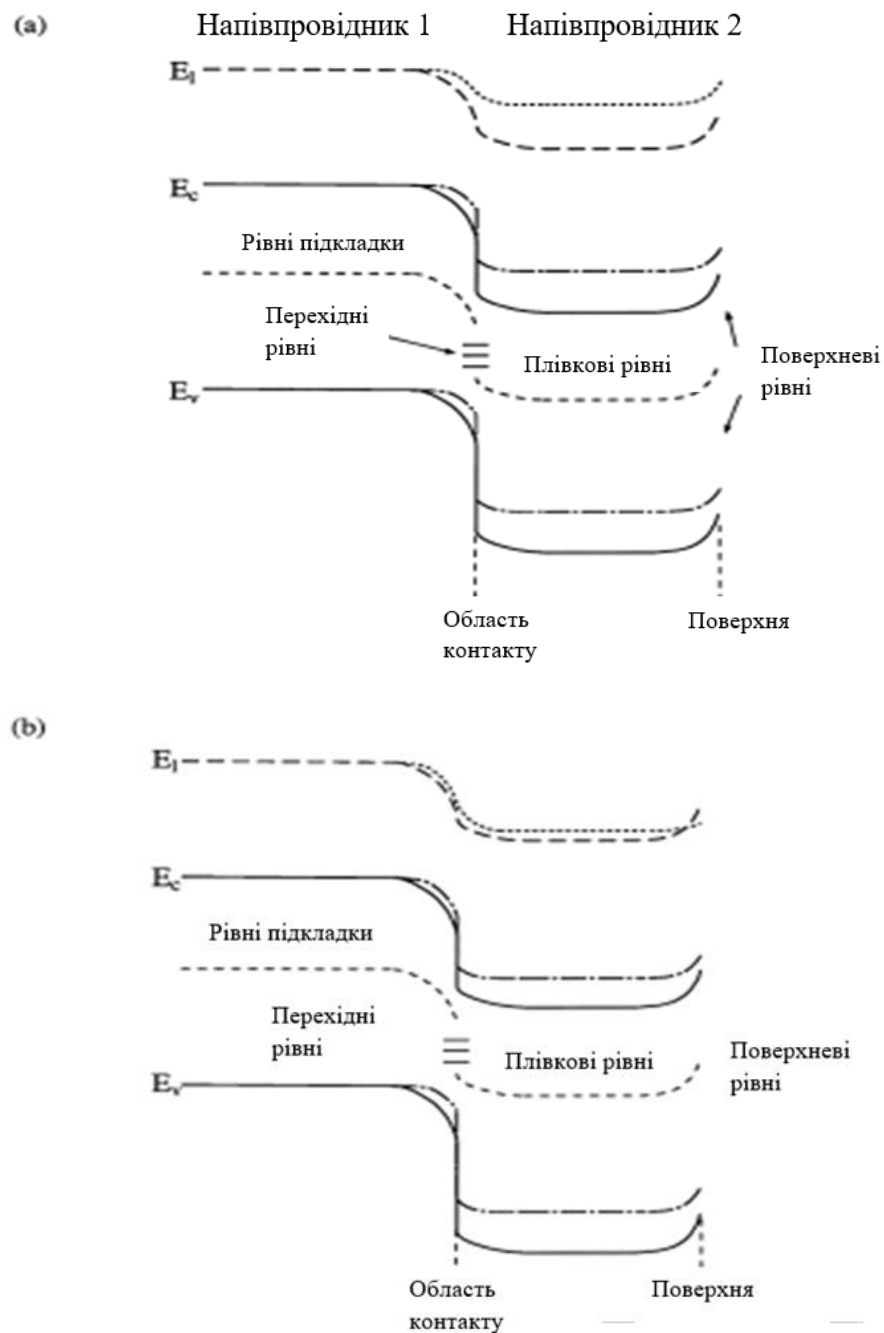


Рис. 2.1 Зонна діаграма типової структури тонкої плівки в темряві (суцільна крива) і за наявності освітлення (пунктирна крива), де домінуючим вкладом у поверхневу фотонапругу ϵ : (а) поверхнева область просторового заряду, (б) внутрішня область просторового заряду [26].

Варто зазначити, що в методі поверхневої фотонапруги експериментально виміряна величина ϵ поверхневою величиною і внаслідок

цього техніка дуже поверхнево чутлива. Однак вона чутлива не лише до поверхні. Вона чутлива до всієї поверхні області просторового заряду, через над- або суб-заборонене поглинання, до квазінейтральної маси, через ефект Дембера, і навіть до внутрішніх меж розподілу, розташованих в будь-якому місці вибірки, до того часу, поки вони можуть бути досягнутими фотонами. Отже, завдяки правильному проектуванню та інтерпретації експериментів, метод поверхневої фотонапруги може ефективно використовуватися для отримання інформації про різні напівпровідникові межі розподілу та об'ємні властивості, крім властивостей поверхні напівпровідника [26].

Спектроскопія поверхневої фотонапруги є потужним методом неруйнуючого і безконтактного визначення характеристик напівпровідникових об'ємних матеріалів та наноструктур [27]. Спектроскопія поверхневої фотонапруги заснована на вимірюванні і аналізі спектральної залежності явища поверхневої фотонапруги. Останнє полягає у зміні поверхневого потенціалу, викликаного оптичною генерацією вільних носіїв з подальшим їх просторовим перерозподілом у зразку. Спектроскопія поверхневої фотонапруги знайшла значне застосування в областях дослідження поверхневої електронної структури і реакцій, межах розподілів метал-напівпровідник, об'ємних дефектах, керуванні процесом, тощо [28].

2.2 Методи вимірювання поверхневої фотонапруги

Методи вимірювання поверхневої фотонапруги не є тривіальними через те, що поверхневий потенціал є вбудованим, а не зовнішнім потенціалом. Іншими словами, поверхневий потенціал не є еквівалентним різниці в рівнях Фермі між передньою та задньою поверхнями. Тому, вона не може бути виміряна напряму якимось типом вольтметра. Також варто зауважити, що у випадку вільної поверхні, застосування будь-якого контакту для непрямих вимірювань внутрішнього потенціалу може непоправно змінити поверхневі властивості і як наслідок вимірювану величину. Тому з'явилося багато

технічно складних способів для вимірювання поверхневого потенціалу без використання прямого електричного контакту.

2.2.1 Зонд Кельвіна. Методика проби або зонда Кельвіна досліджує відносну робочу функцію зразка шляхом вимірювання контактної різниці потенціалів між зразком і зондом з відомою робочою функцією. Провідний зонд підвішується біля поверхні зразка і електрично з'єднаний з іншою стороною зразка (рис. 2.2), так що створюється пластинчастий конденсатор [28]. Зонд вібрує механічно так, що відстань між поверхнею зразка і зондом періодично змінюється, викликаючи струм зміщення змінного струму в ланцюзі, який пропорційний контактній різниці потенціалів. Потім застосовується зміщення постійного струму, і його величина регулюється таким чином, щоб змінювався струм змінного струму, що відбувається, якщо прикладене зміщення дорівнює контактній різниці потенціалів. Сітчастий зонд вібрує близько (~ 1 мм) до зразка. Зразок освітлюється через сітку. Джерело змінної напруги використовується для застосування зміщення між зондом і зразком, в той час як блокувальний підсилювач використовується для відстеження струму змінного струму [26].

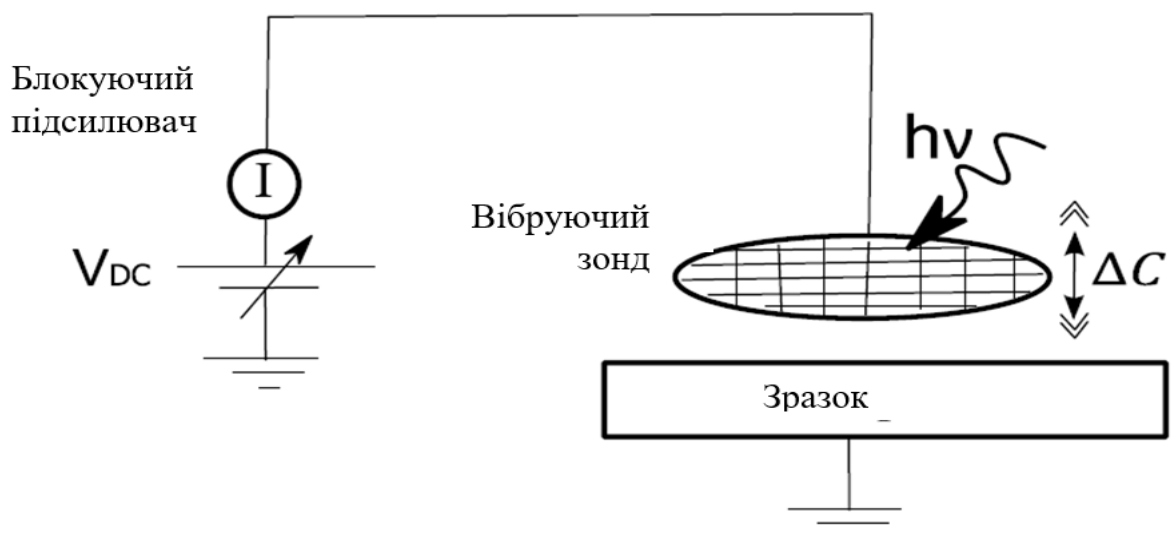


Рис. 2.2 Схема конструкції вимірювального способу проби Кельвіна [28]

Поверхнева фотонапруга виводиться зі зміни контактної різниці потенціалів, коли зразок освітлюється. Зонд може бути наприклад виконаний із золота у вигляді дротяної сітки для забезпечення освітлення зразка через зонд. Для запобігання крайових ефектів область плями освітлення більше, ніж зона зонда [28].

Для отримання ненульового значення поверхневої фотонапруги необхідні три умови: 1) падаючий фотон повинен мати енергію, що дорівнює дозволеному оптичному переходу; 2) збуджена електронно-діркова пара відокремлюється протягом періоду вимірювання; 3) концентрація вільних носіїв і результуючого поля досить високі, щоб їх можна було виявити з урахуванням інструментальної чутливості [25]. Відповідно до цих накопичувальних умов, спектр поверхневої фотонапруги представляв би «коліно» на краю переходу між двома рівнями континууму або локалізованим станом і рівнем континууму (різкий пік з'являється у випадку квантової системи). При енергіях фотонів, що перевищують край поглинання конкретного переходу, значення поверхневої фотонапруги може додатково змінюватися за рахунок зміни потоку фотонів або коефіцієнта поглинання. Отже, будь-які спектральні особливості надзонного розриву слід порівнювати з функцією спектру потоку фотонів для виключення інструментальних похибок [28].

Як і в будь-якому електричному вимірюванні, кінцева роздільна здатність з якою може бути виміряна контактна різниця потенціалів, визначається спектром шуму під час вимірювання. Вплив багатьох джерел шуму може бути значно знижений за рахунок розумного використання електростатичного екранування. Проте, повне екранування надзвичайно складне в реалізації, особливо за наявності додаткових електричних з'єднань. Сильні магніти не повинні розміщуватися поблизу електродів на зонді Кельвіна. Значна частина шумового спектру ефективно усувається за допомогою вузькосмугового блокуючого підсилювача, де частота блокування не кратна частоті зі значними шумовими складовими. Найбільш проблемними

джерелами шуму є ті, що мають частоту, рівну вібраційній частоті коливань, оскільки вони не усуваються блокуючим підсилювачем. Одним з джерел для таких сигналів є залишковий електростатичний підйом конденсатором Кельвіна, а також внутрішні або зовнішні з'єднувальні кабелі. Для зменшення цих шумів використовують конструкції зондового драйвера, які зменшують цей шум шляхом максимального видалення драйвера від вібраційного конденсатора. Однак, багато практичних конструкцій підлягають геометричній обробці або іншими обмеженнями, які виключають такі заходи. Особливо проблематичний тип частотного шуму вібруючого зонда сприяє мікрофонний ефект, який є загальною назвою для електричних сигналів змінного струму, що виникають в результаті вібрації провідників і ізоляторів. Оскільки максимальне значення змінного струму досягається при максимальній ємності змінного струму, індекс модуляції повинен бути великим. Проте, підвищена амплітуда коливань також збільшує мікрофонні ефекти. Таким чином, значні зусилля були спрямовані на усунення будь-яких джерел механічних коливань. Вклад шуму на частоті вібрації може моделюватися як паразитні джерела змінного струму і напруги, які паралельно і послідовно з'єднані з вібраційним конденсатором. Вони запобігають нульовому зниженню струму змінного струму і систематичної помилки у читанні контактної різниці потенціалів. Також, відносне значення часу похибки відносно реального, i , отже, реєстрації контактної різниці потенціалів, може стати залежним у часі [26].

Зонд Кельвіна може також використовуватися в режимі сканування: якщо зонд сканує по всьому зразку, може бути отримано бічне варіаційне відображення контактної різниці потенціалів (i , отже, також поверхневої фотонапруги). Цю концепцію вперше застосували Паркер і Уоррен, які вивчали бічні зміни робочих функцій золота і графіту з роздільною здатністю декількох міліметрів [29].

Хоча фізичні принципи зонда Кельвіна прості, проте для його успішної роботи необхідно вирішити багато технічних питань. Однак, як тільки ці

питання вирішені, зонд Кельвіна можна використовувати для безпечних і відтворюваних безконтактних, неруйнівних вимірювань контактної різниці потенціалів і поверхневої фотонапруги в надзвичайно широкому діапазоні зразків, середовищ, температур, крайових допущень тощо.

2.2.2 Режим роботи метал-діелектрик-напівпровідник. У цьому методі металевий електрод закріплений, а пластинчастий конденсатор представлений МДН (метал-діелектрик-напівпровідник) структурою. Конденсатор МДН заряджається, після чого він переводиться в режим відкритого ланцюга, відключаючись від двох контактів. Освітлення періодичним світлом викликає альтернативні зміни поверхневого потенціалу внаслідок ефекту поверхневої фотонапруги. Це призводить до рівних змін напруги між двома пластинами конденсатора. Таким чином, отриманий на поверхні розподілу напівпровідник-ізолятор сигнал змінного струму поверхневої фотонапруги може бути отриманий безпосередньо шляхом вимірювання фотоіндукованої змінної напруги між виводами конденсатора МДН [27].

Режим роботи МДН застосовується також при вивченні вільних поверхонь напівпровідників шляхом розміщення статичної металевої сітки в безпосередній близькості до зразка, так що повітря або вакуумний проміжок відіграє роль ізолятора [27]. Даний метод має деякі переваги над зондом Кельвіна, а саме: більш низький рівень шуму, чудова роздільна здатність, простіші скануючі програми, можливість замінити омичний зворотний контакт безконтактним ємнісним зв'язком, можливість проведення низькотемпературних вимірювань, тощо. Спектроскопія поверхневої фотонапруги в режимі роботи МДН успішно використовується для характеристики напівпровідникових сипучих матеріалів, багат шарових і наноструктур [26].

2.2.3 Електронно-променевий аналіз. Поверхнева фотонапруга викликає зміну рівної величини в поверхневій робочій функції (W_s). Таким чином, будь-який метод вимірювання робочих функцій (і не тільки підхід

Кельвіна) може бути використаний для вимірювання поверхневої фотонапруги шляхом виявлення індукованих освітленням змін поверхневої робочої функції. Оскільки зонд Кельвіна є одним з найбільш чутливих і точних методів для виявлення змін в W_s , більшість інших методів роботи не використовувалися для цілей поверхневої фотонапруги. Єдиним винятком є електронно-променевий метод [30].

Цей метод використовує електронну гармату і зразок як катод і анод вакуумного діода, відповідно. Якщо електронний промінь падає на зразок, то зовнішній струм, I , є монотонною функцією $W_s - V$, де V є діодним зміщенням. Припускаючи відсутність зміни функціональної форми цієї залежності, зміна W_s призводить до жорсткого горизонтального зсуву в кривій $I \pm V$. Відмінність між значеннями V , необхідними для підтримки певного струму (в режимі гальмування поля діода) у двох різних зразках, таким чином, дорівнює різниці W_s між зразками. Це дає (непряме) вимірювання контактної різниці потенціалів між двома зразками [26].

Аналогічний сильний горизонтальний зсув кривої $I \pm V$ повинен бути отриманий за рахунок індукованих освітленням змін W_s , де зсув дорівнює поверхневій фотонапрузі. Струм найбільш чутливий до коливань W_s , де нахил кривої $I \pm V$ максимальний [26]. Використання електронно-променевого методу є обмеженим. З одного боку, використання електронного пучка вимагає певного вакууму, що обмежує застосування техніки. З позитивної сторони, невеликі бічні розміри електронного пучка забезпечують відносно просте рішення для вимірювання дуже малих зразків або для виконання скануючих вимірювань. Прикладом останнього може бути чітка кореляція між розподілом поверхневої фотонапруги і кутом нахилу до площини кристалічної ґратки [30].

2.2.4 Фотоелектронна спектроскопія. Фотоелектронна спектроскопія є надзвичайно корисним інструментом для поверхневого хімічного аналізу та для з'ясування зонної структури. У фотоелектронній спектроскопії досліджуються електрони, що емітують у вакуум через ультрафіолетове або

рентгенівське випромінювання за допомогою електронного аналізатора енергії. Отримана крива розподілу енергії зазвичай демонструє піки при відносно низьких кінетичних енергіях за рахунок випромінювання з рівнів серцевини і широкого розподілу при відносно високих кінетичних енергіях за рахунок випромінювання з валентної зони. Якщо від поверхневих станів немає значної фотоемісії, то найбільш енергетичні електрони випромінюються з краю валентної зони. Цей край може бути ідентифікований експериментально як чіткий початок емісії на високому енергетичному кінці розподілу електронів. Тому індуквані зрушення, спричинені поверхневою фотонапругою, в положенні краю валентної зони виявляються як зміни рівної величини в цьому початку [31].

При освітленні крива розподілу енергії може змінюватися не тільки через поверхневий фотоелектричний ефект, але і внаслідок зменшення індукованих випромінюванням ефектів зарядки та змін, викликаних вільним носієм заряду, у внутрішніх лініях. Наявність або відсутність цих сторонніх ефектів може бути встановлено шляхом моніторингу фотоіндукованих зсувів у піках основного рівня. Ці піки зміщуються по енергії при освітленні так само, як і край валентної зони, але їх форма залишається незмінною лише у випадку «чистого» ефекту поверхневої фотонапруги [26]. Порівняння зрушень поверхневої фотонапруги за різних піків також може дати додаткову інформацію.

Головною перевагою визначення поверхневої фотонапруги на основі методу фотоелектронної спектроскопії є те, що він нечутливий до змін поверхневого диполя. Всі електрони, що потрапляють в аналізатор, підлягають впливу вбудованої напруги між зразком і електронним аналізатором через криву розподілу енергії між ними, що змінює їхню кінетичну енергію. Отже, кінетична енергія будь-якої властивості у кривій розподілу енергії визначається різницею енергії між рівнем, пов'язаним з цією властивістю, і фіксованим рівнем вакууму аналізатора. Іншою важливою перевагою вимірювань поверхневої фотонапруги на основі методу

фотоелектронної спектроскопії є те, що його часовий дозвіл знаходиться в наносекундному діапазоні. Такі значення набагато перевершують значення, отримані на основі вимірювань на основі вимірювань зонду Кельвіна [32].

Нечутливість методу фотоелектронної спектроскопії до поверхневого диполя дає можливість безпосередньо визначити абсолютну величину згину смуги в темряві, оскільки зворотна частина зразка електрично пов'язана з аналізатором, зразок і аналізатор мають загальний рівень Фермі. Кінетична енергія електрона, що відповідає цій енергії, може бути визначена шляхом розміщення металу замість зразка, оскільки край емісії в металі, який не має зазору, відповідає рівню Фермі. Таким чином, вигин зони виявляється як різниця кінетичної енергії між краєм випромінювання металу і напівпровідником [26].

2.2.5 Ємнісний метод вимірювання поверхневої фотонапруги. Даний метод базується на реєструванні зміни ємності під дією монохроматичного світла. За принципом дана методика є подібною до методики проби Кельвіна, однак замість вібруючого електрода у вигляді сітки у ній використовується прозорий електрод на основі оксиду індію-олова, який притискається до досліджуваної поверхні. Це спрощує конструкцію вимірювальної установки, а також унеможливує похибки спричинені вібраціями в конструкції, які були у зонді Кельвіна.

Схема експериментальної установки для вимірювання поверхневої фотонапруги даним методом показана на Рис. 2.3.

Світло від джерела світла 1 проходить через монохроматор 2, систему розділення пучка 3, далі спрямовується на експериментальний зразок 4 та на еталонний фотоперетворювач. Після чого напруга, яка знімається зі зразка потрапляє в АЦП (аналогово-цифровий перетворювач) і виводиться на екрані ЕОМ (електро-обчислювана машина). Еталонний фотоприймач використовується для калібрування роботи даної системи.

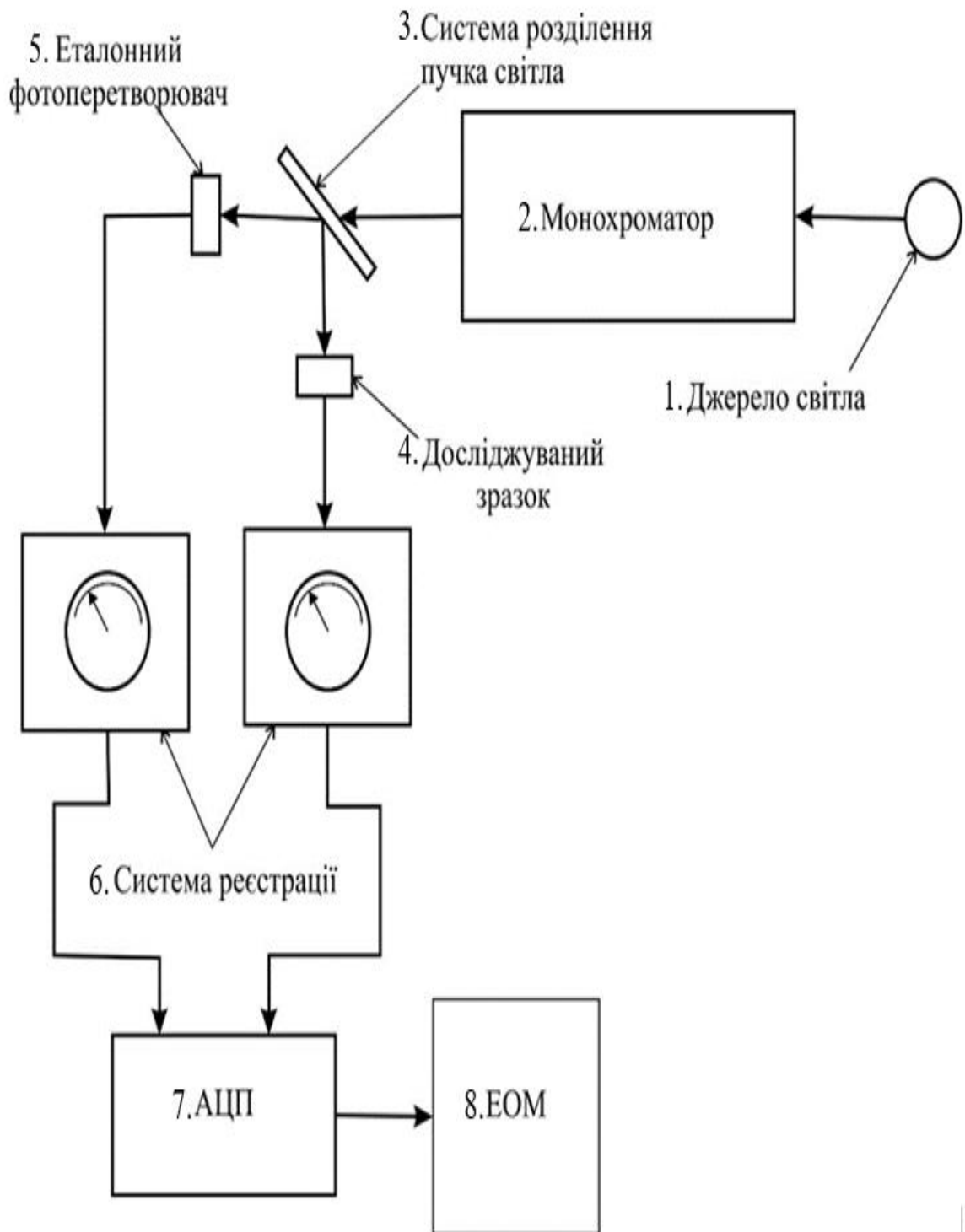


Рис. 2.3 – Принципова схема установки для вимірювання спектральних характеристик поверхневої фотонапруги.

Цей спосіб вимірювань був використаний у даній роботі, як один з неруйнівних методів, а також як доволі простий у реалізації.

2.3 Висновки до розділу 2

Розглянуто метод поверхневої фотонапруги, який базується на аналізі індукованої освітленням зміни поверхневого потенціалу, та його основні особливості. Проаналізовано основні способи вимірювання поверхневої фотонапруги, а також їх переваги і недоліки. Обрано метод вимірювання спектрів поверхневої фотонапруги для аналізу зразків перовскітоподібних плівок.

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ ПЛІВОК $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

3.1 Синтез та характеристики перовскітоподібних плівок

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Найбільш поширеними методами отримання плівкових органо-неорганічних халькогенідів металів на практиці є так звані одностадійні процеси нанесення розчину, при якому всі розчинні компоненти розчиняються в органічному розчиннику, такому як N-диметилформаїд, наносяться на підкладку і згодом проходять термообробку. При цьому отримання тонких плівок перовскіту можливе при використанні великої кількості різноманітних методів нанесення, таких як метод spin-coating, нанесення зануренням у розчин, нанесення литтям плівок, розпиленням. Також можливо використання інших розчинників, наприклад бутіролактону [23].

Всі фактори (методи нанесення, розчинники) мають значний вплив на процеси кристалізації, тому отримані плівки будуть характеризуватися різною морфологією (формою та розміром зерен), та відповідно, різними дефектами кристалічної структури, як на границях зерен, так і у плівках. У полікристалічних плівках розмір зерна, їх дефектність та орієнтація мають значний вплив на їх оптичні і фотоелектричні характеристики [25]. Внутрішня морфологія є одним з факторів, які визначають ефективність використання органо-неорганічних перовскітоподібних плівок перовскітоподібного матеріалу в якості фотовольтаїчних перетворювачів. Тому, змінюючи розмір і розміщення мікрочасток перовскіту, а також товщину фотоактивного шару, можна оптимізувати його ефективність.

Досліджувані зразки було виготовлено в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. Вернадського НАН України. Як вихідні реагенти використовували йодид свинцю PbI_2 , хлорид метиламонію $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$

хімічно чистий (х.ч.) та попередньо синтезований метиламоній йодид $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. З метою стабілізації перовскітної структури проводили часткове заміщення йоду в структурі на хлор, для чого використовували хлорид метиламонію $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (х.ч.). Як розчинник використовували осушений диметилформамід (х.ч.).

Для досліджень було синтезовано три зразки. Зразок №1 був синтезований за співвідношення вихідних реагентів PbI_2 і $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ рівне 1:1. Синтез відбувався в атмосфері чистого повітря з вологістю у 55 – 64%. Далі, для підвищення стабільності перовскітоподібної структури вводився $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$. Часткове заміщення аніона призводить до отримання однофазного твердого розчину $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2,98}\text{Cl}_{0,02}$ після термообробки за температури 80 °С, при проведенні термообробки за вищої температури речовина перестає бути однофазною.

Товщина плівки за інтерферометрією, яка була нанесена методом spin-coating за швидкості обертання 40 об/с становить 400 нм.

Отримані зразки плівки складаються з голкоподібних частинок, які розташовані уздовж площини підкладки рис. 3.1а, дані частинки переважно розташовуються в один шар, якщо зменшувати швидкість обертання під час напилення, то голки починають частково перекривати одна одну рис. 3.1б, що призводить до збільшення товщини плівки та збільшення неоднорідності по товщині.

Також швидкість обертання впливає на фазовий склад отриманої плівки, за швидкості 40 об/с отримана плівка є однофазною, при зменшенні швидкості у плівок з'являються додаткові фази [22]. Отже, швидкість випаровування розчинника впливає на фазовий склад плівки, для отримання однофазових плівок процеси кристалізації та випаровування розчиннику мають бути рознесені у часі [33].

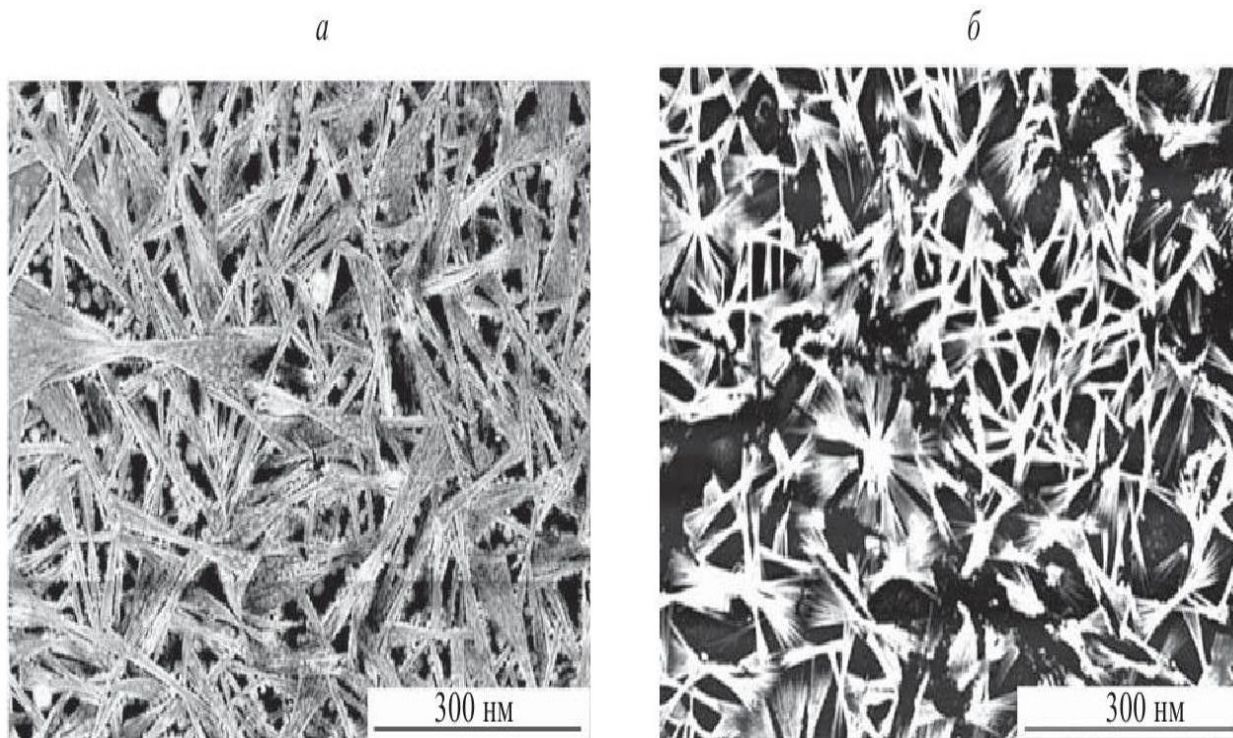


Рис. 3.1. Мікроструктура плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2,98}\text{Cl}_{0,02}$, при співвідношенні компонентів PbI_2 і $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ рівне 1:1, отриманих методом spin-coating за швидкості обертання а – 20 об/с та б – 40 об/с [23].

Порядок підготовки поверхні підкладки визначає форму частинок. При нанесенні плівок на скляні підкладки без активації поверхні, зародки характеризуються великою розбіжністю за величиною, оскільки їх утворення відбувається переважно на дефектах підкладки [34]. Під час синтезу досліджуваних зразків, була використана скляна підкладка без попередньої активації поверхні, тому частинки синтезованого перовскітоподібного матеріалу мають анізотропну форму і розташовані на поверхні невпорядковано [23].

За співвідношення вихідних реагентів PbI_2 і $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ один до одного та заміщення метиламонійодиду на $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ у кількості 2 мол/%, зразок однофазний після термообробки за температури в 80 °С, а за температури термообробки в 150 °С містить фазу PbI_2 . Це пояснюється розкладом перовскітоподібної структури. За співвідношення вихідних реагентів PbI_2 і

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ один до двох та заміщення метиламонійодиду на $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ у кількості 1 мол/% утворився однофазний зразок у широкому інтервалі температур термообробки 80 – 150 °С. За співвідношення вихідних речовин 1:3 та заміщення метиламонійодиду на $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ у кількості 0,67 мол%, зразок перовскітоподібного матеріалу містить залишки додаткових фаз за температури термообробки у 80 °С, проте за температури в 150 °С вони зникають [23].

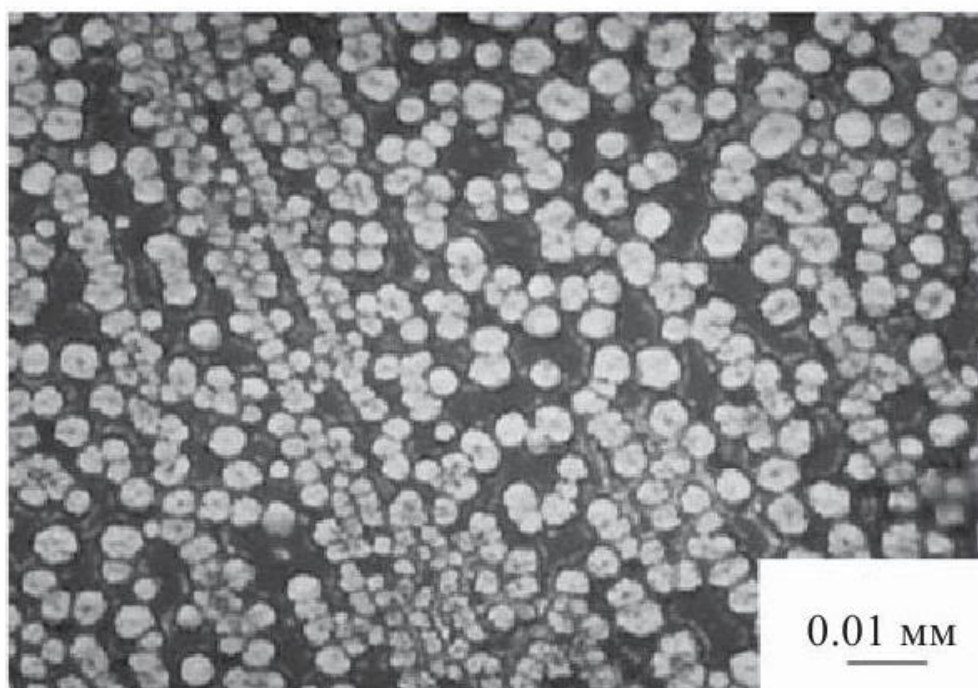


Рис. 3.2. Мікроструктура плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2,98}\text{Cl}_{0,02}$, при співвідношенні компонентів PbI_2 і $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ рівне 1:2, отриманих методом spin-coating за швидкості обертання – 40 об/с. [23]

Форма та розмір зерен плівок перовскітоподібного матеріалу $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2,98}\text{Cl}_{0,02}$ залежить від стехіометричного співвідношення вихідних реагентів. Як було зазначено вище, при співвідношенні PbI_2 і $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ один до одного плівки складаються з голкоподібних частинок. При зміні цього стехіометричного співвідношення на 1:2 утворюються частинки округлої форми (рис. 3.2). За подальшим збільшенням кількості $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ до

співвідношення 1:3 спостерігається перехід від округлених частинок до огранених (рис. 3.3). Товщина плівок за різних співвідношень залишається однаковою. [23]

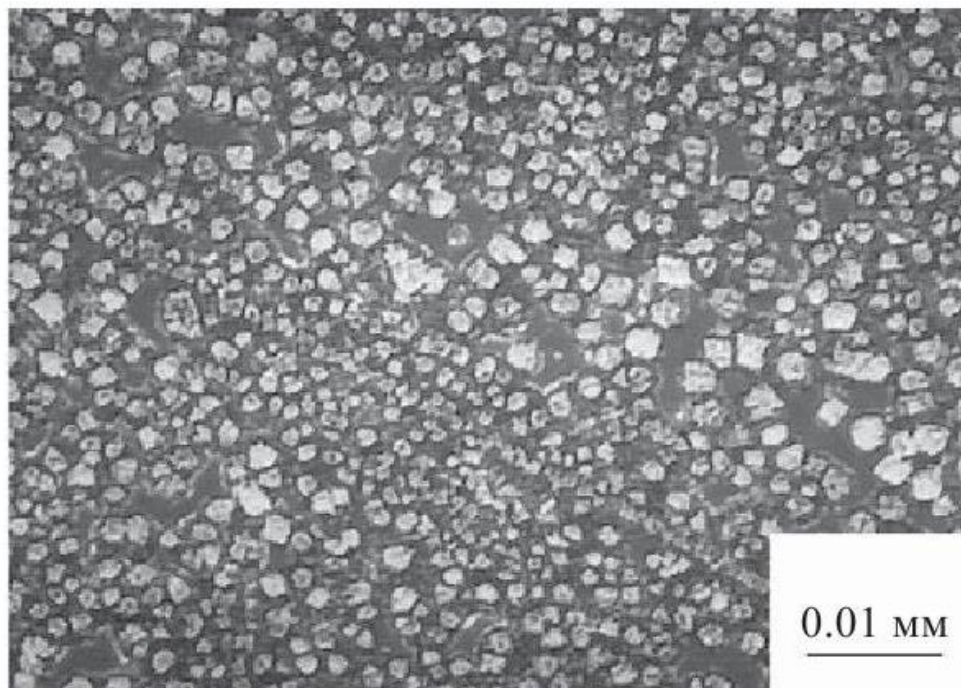


Рис. 3.3. Мікроструктура плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2,98}\text{Cl}_{0,02}$, при співвідношенні компонентів PbI_2 і $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ рівне 1:3, отриманих методом spin-coating за швидкості обертання – 40 об/с. [23]

Підсумовуючи, для отримання досліджуваних плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2,98}\text{Cl}_{0,02}$ вихідні реагенти PbI_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ в стехіометричних співвідношеннях розчиняли у ДМФ і перемішували при 80°C протягом 1 години. Синтез проводили в сухому боксі. Отриманий прозорий розчин наносився на попередньо очищені підкладки методом spin-coating зі швидкістю 1200 об/хв протягом 30 с. Як підкладки використовували скло з покриттям ІТО (оксид індію-олова). Термічна обробка плівок проводилась на попередньо нагрітій гарячій плиті при температурі 90°C протягом 30 хв.

Плівки з перовскітоподібного матеріалу $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ мають коефіцієнт поглинання рівний $\alpha = 28995 \text{ cm}^{-1}$, діелектрична стала рівна 7,5321. Залежність показника заломлення матеріалу від довжини хвилі наведено на рис. 3.4, він має максимальне значення 3,1 на довжині хвилі 0,4 мкм [35].

На Рис. 3.5 наведена залежність коефіцієнта екстинкції від довжини хвилі для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, він має максимальне значення 1,67 на довжині хвилі 0,352 мкм [35]. Ширина забороненої зони перовскітоподібних матеріалів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ становить 1,58 еВ для полікристалічної фази та 1,47 еВ для монокристалу. [36]

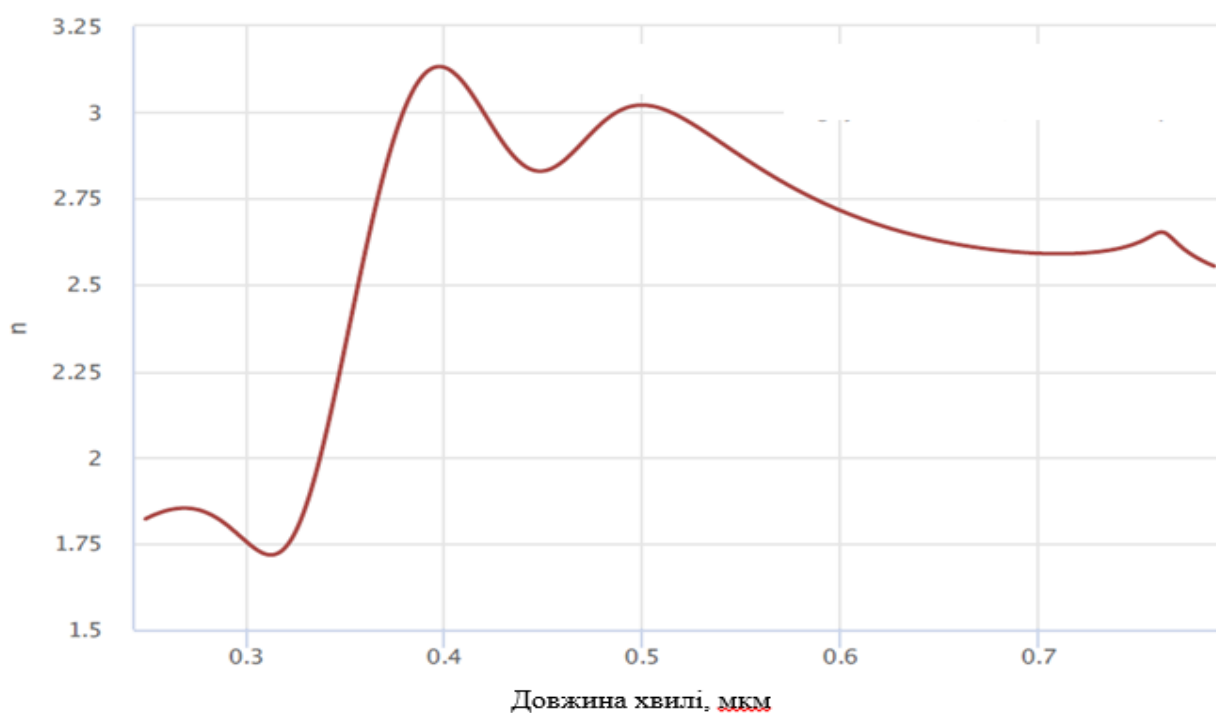


Рис. 3.4. Залежність коефіцієнта заломлення n від довжини хвилі у матеріалі $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. [35]

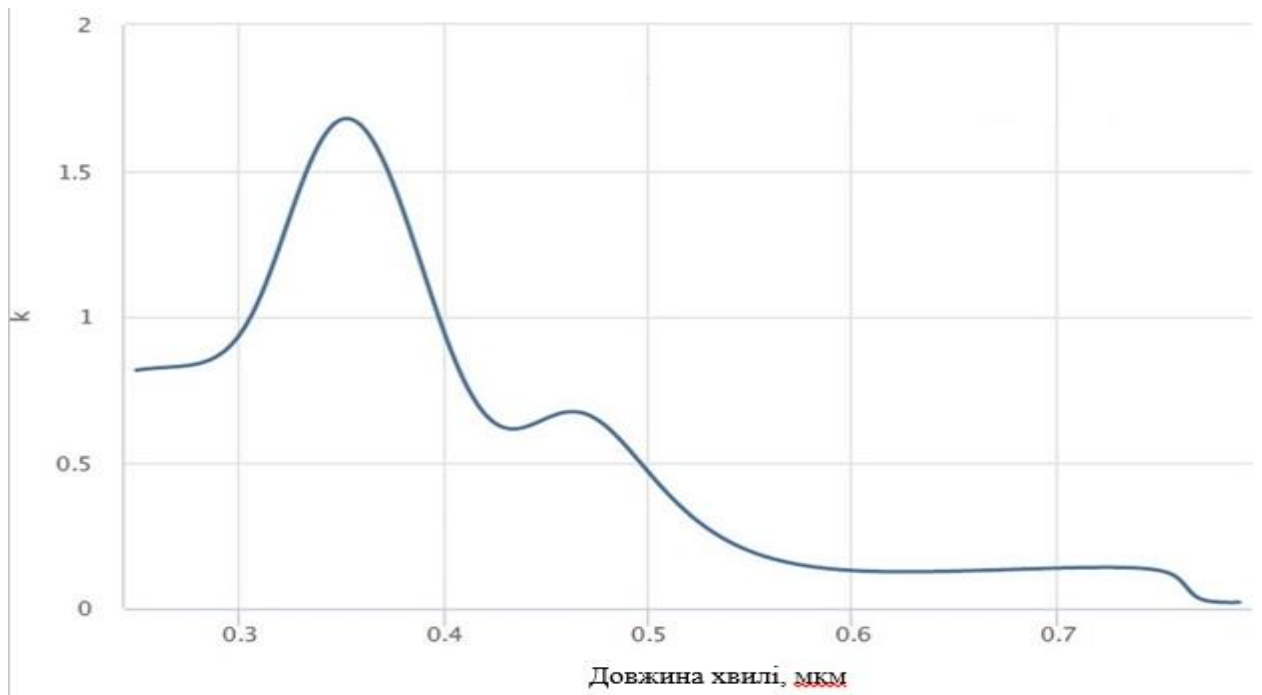


Рис. 3.5. Залежність коефіцієнта екстинкції k від довжини хвилі у матеріалі $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. [35]

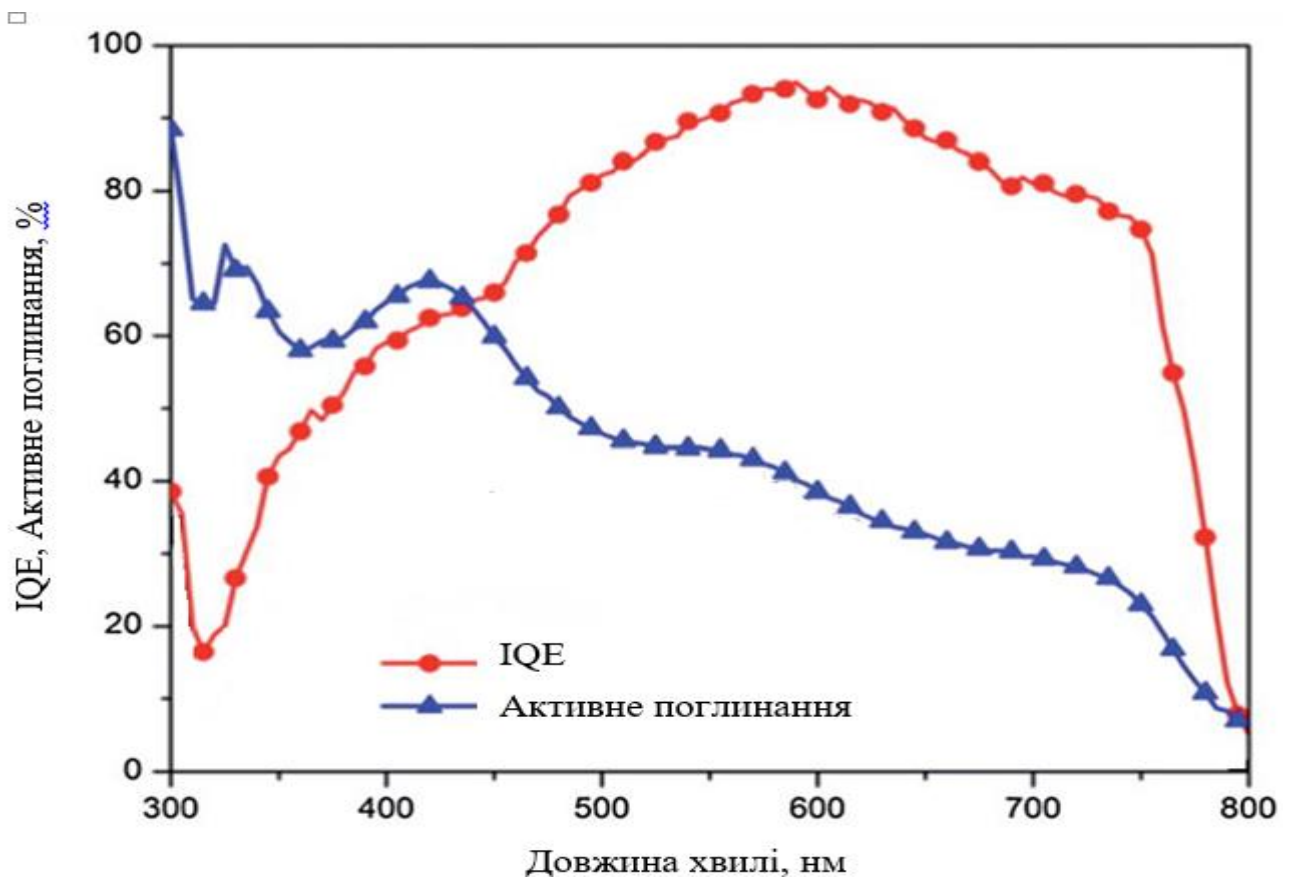


Рис. 3.6 Спектри залежності внутрішньої квантової ефективності (IQE) та коефіцієнта поглинання від довжини хвилі для плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [37]

Рис. 3.6 демонструє залежність коефіцієнта поглинання та внутрішню квантову ефективність (IQE) для плівок перовскітоподібного матеріалу $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Одним з факторів, яким може бути пояснене високе значення внутрішньої квантової ефективності, виступає співрозмірність довжини дифузії з товщиною перовскітоподібного матеріалу [37].

3.2 Аналіз спектрів поверхневої фотонапруги

На трьох зразках плівок перовскітоподібного матеріалу $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2,98}\text{Cl}_{0,02}$, виготовлених на склі з шаром ІТО (рис.3.7), досліджувались спектральні залежності поверхневої фотонапруги в діапазоні довжин хвиль $\Delta\lambda = 400 \div 900$ нм, які вимірювались в режимі автоматичної підтримки постійного рівня потоку квантів монохроматичного світла або постійного рівня енергетичної освітленості і з яких отримувались спектри, пропорційні значенням зовнішнього квантового виходу.

Товщина перовскітоподібного матеріалу складала близько 400 нм, товщина скла – 4 мм, а товщина ІТО – 150 нм.

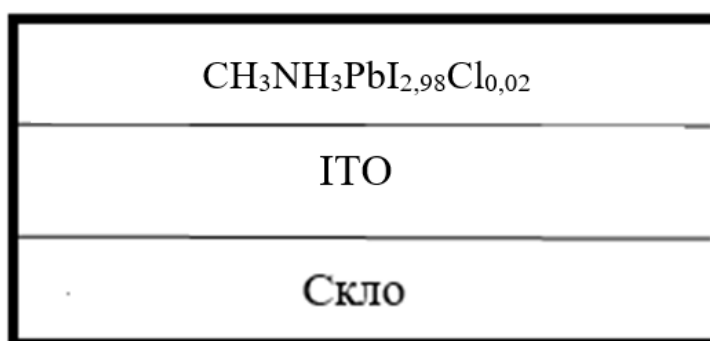


Рис 3.7 Структура досліджуваного зразка.

Вимірювання поверхневої фотонапруги проводилось неруйнівним методом за допомогою притисного електрода із ІТО площею $\sim 7 \times 7$ мм², нанесеного на слюду товщиною ~ 5 мкм. Спектральні виміри проводилися у відповідності до стандарту ASTM [38].

Виміри спектральних залежностей поверхневої фотонапруги досліджуваних зразків проводились на установці для визначення спектральних характеристик фотоперетворювачів в атестованому уповноваженими органами Держспоживстандарту України Центрі випробувань фотоперетворювачів та батарей фотоелектричних Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України. Принципова схема установки, яка використовувалася для вимірювання поверхневої фотонапруги та отримання спектрів представлена на рис. 2.3.

У ході виконання роботи було досліджено спектральні залежності поверхневої фотонапруги для трьох зразків із різним співвідношенням PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, дані співвідношення наведені у таблиці 3.1, які були виміряні в режимі автоматичного підтримання постійного рівня енергетичної освітленості зразка. Ці залежності також були перераховані в спектральні залежності в режимі постійної кількості квантів за рівнянням (3.1).

$$EQE(\lambda) = \frac{h \cdot c}{q \cdot \lambda} V_{ph} , \quad (3.1)$$

де h – стала Планка, c – швидкість світла в вакуумі, q – елементарний електричний заряд, λ - довжина хвилі випромінювання, V_{ph} – поверхнева фотонапруга в режимі постійного рівня енергетичної освітленості.

Зразки освітлювалися зі сторони нанесеного перовскітоподібного матеріалу. При освітленні зразка з протилежних сторін спектральні залежності поверхневої фотонапруги були аналогічні. Це свідчить про те, що довжина дифузії нерівноважних неосновних носіїв заряду в досліджуваних перовскітоподібних плівках перевищує їх товщину.

Таблиця 3.1. Співвідношення досліджуваних зразків.

Файл	Співвідношення PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$
Зразок №1	1 : 1
Зразок №2	1 : 2
Зразок №3	1 : 3

Співвідношення компонентів перовскітоподібного матеріалу може доволі сильно впливати на показники поверхневої фотонапруги, а також на стабільність матеріалу [23].

На рис. 3.8, 3.9 та 3.10 наведено спектральні характеристики залежності поверхневої фотонапруги від довжини хвилі для досліджуваних зразків, отриманих в режимі автоматичного підтримання постійного рівня енергетичної освітленості експериментального зразка.

На отриманих графіках можна побачити доволі гарну фоточутливість у діапазоні довжин хвиль для зразка №1 – на довжинах хвиль 400 ÷ 771 нм; для зразка №2 – на довжинах хвиль 400 ÷ 760 нм; для зразка №3 – на довжинах хвиль 400 ÷ 745 нм.

Довгохвильовий спад напруги пов'язаний з межею фоточутливості, енергія фотонів менша ніж ширина забороненої зони досліджуваних зразків, для зразка №1 він становить $\lambda > 819$ нм, для зразка №2 – $\lambda > 805$ нм, для зразка №3 – $\lambda > 795$ нм.

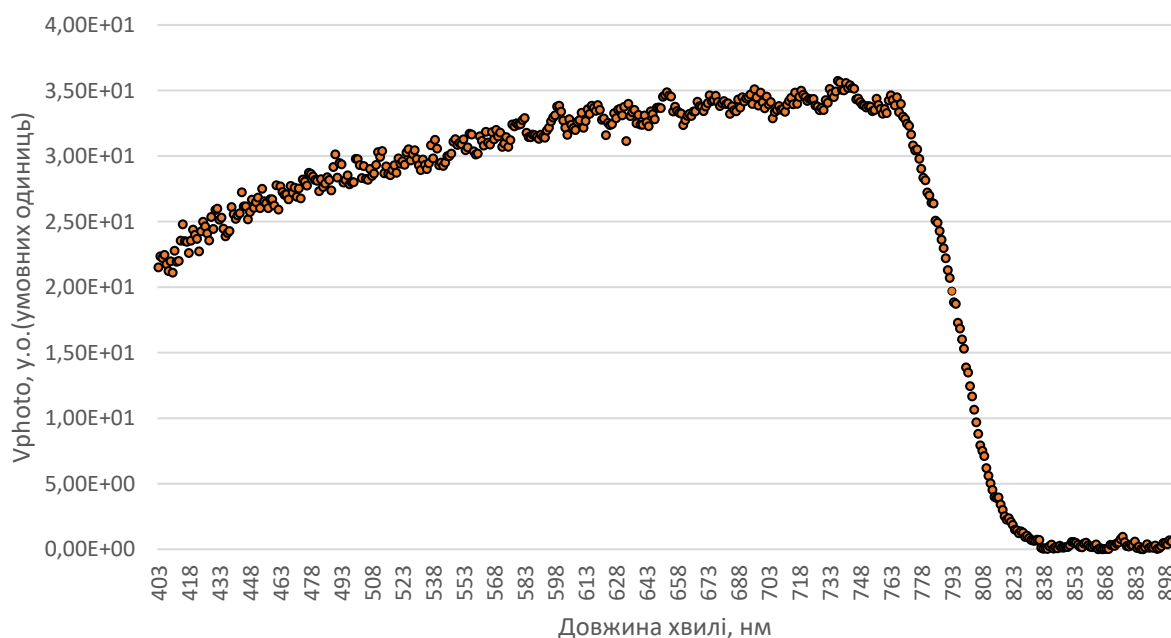


Рис.3.8 Залежність поверхневої фотонапруги V_{photo} від довжини хвилі у зразку №1.

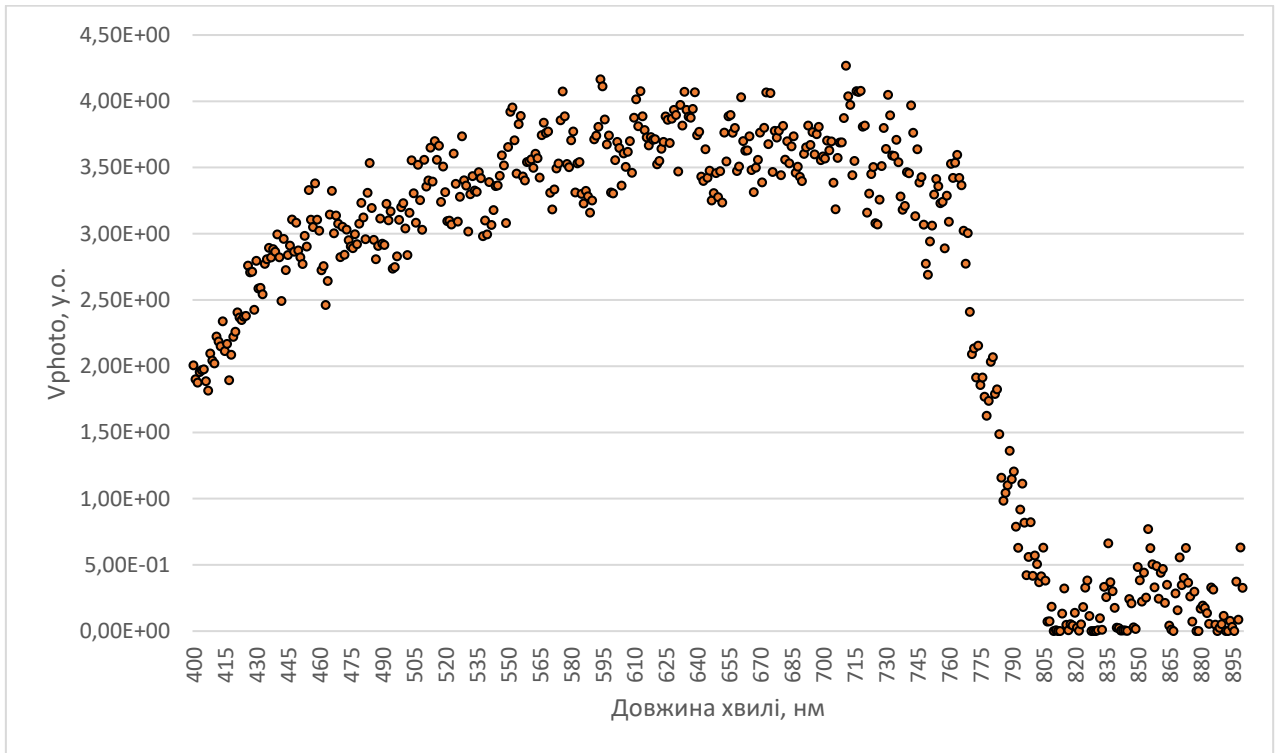


Рис.3.9 Залежність поверхневої фотонапруги V_{photo} від довжини хвилі у зразку №2.

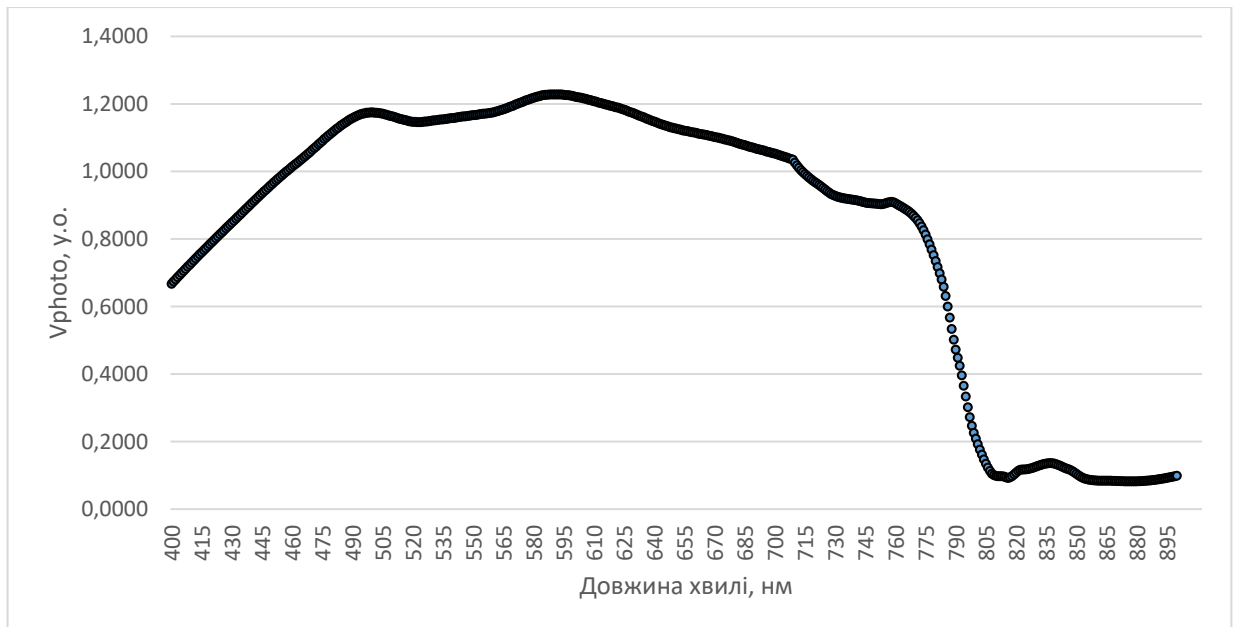


Рис.3.10 Залежність поверхневої фотонапруги V_{photo} від довжини хвилі у зразку №3.

На рис. 3.11 наведено залежності фотонапруги від довжини хвилі для трьох досліджуваних зразків. Значення поверхневої фотонапруги зразка №2 та зразка №3 домножені на коефіцієнти k та k_1 , відповідно, для наочності. Коефіцієнт $k = 8$, а коефіцієнт $k_1 = 20$.

Можна побачити, що зразок №1 демонструє найкращу фоточутливість з трьох досліджуваних, а зразок №3 – найменшу. Отже, при співвідношенні $PbI_2 : CH_3NH_3I$ один до одного в перовскітоподібний матеріал демонструє найкращу фоточутливість у діпазоні довжин хвиль в $400 \div 796$ нм. Також, збільшення вмісту компоненти CH_3NH_3I по відношенню до компоненти PbI_2 звужує спектр фоточутливості перовскітоподібного матеріалу.

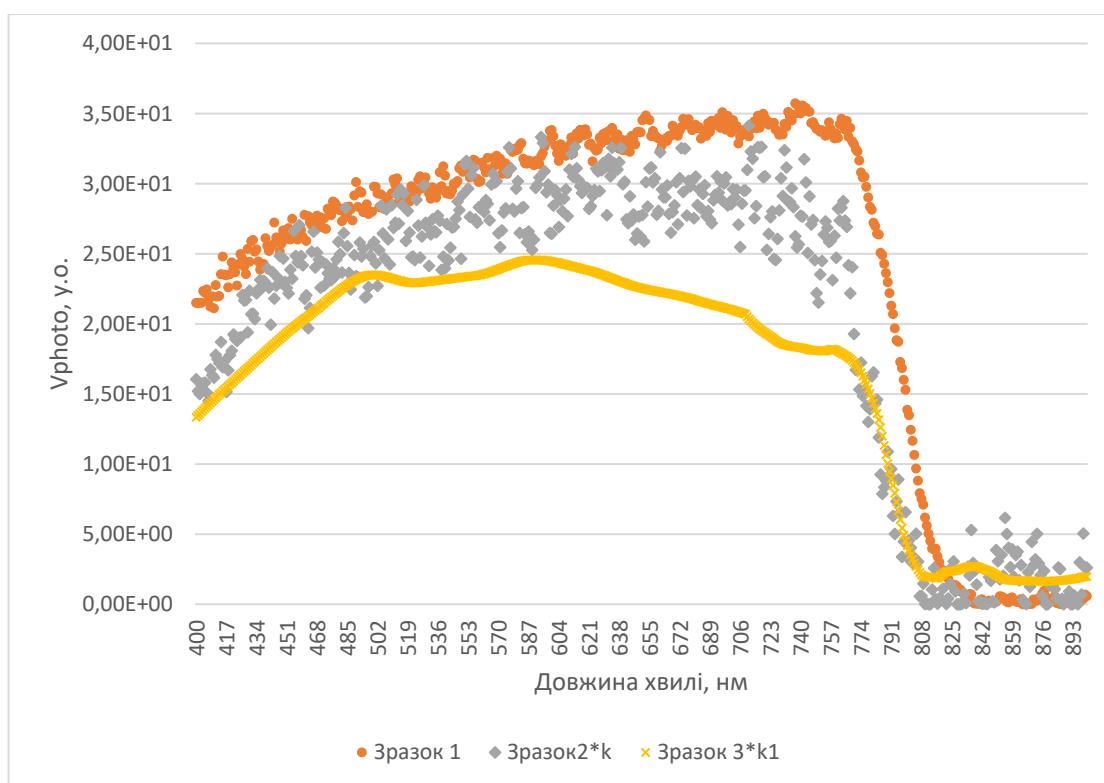


Рис.3.11 Залежність поверхневої фотонапруги V_{photo} від довжини хвилі у досліджуваних зразках.

На рис. 3.12, 3.13, 3.14 наведені залежності величини EQE від довжини хвилі в режимі постійної кількості квантів.

Спостерігається падіння у короткохвильовій області для довжин хвиль 400 ÷ 463 нм – для зразка №1; 400 ÷ 448 нм – для зразка №2; а також 400 ÷ 495 нм – для зразка №3. Даний спад у короткохвильовій області пов'язаний з рекомбінацією нерівноважних електронно-діркових пар на фронтальній поверхні, яка в свою чергу обумовлена порушенням періодичності структури на цій поверхні, тобто наявністю обірваних зв'язків, які є рекомбінаційно активними центрами.

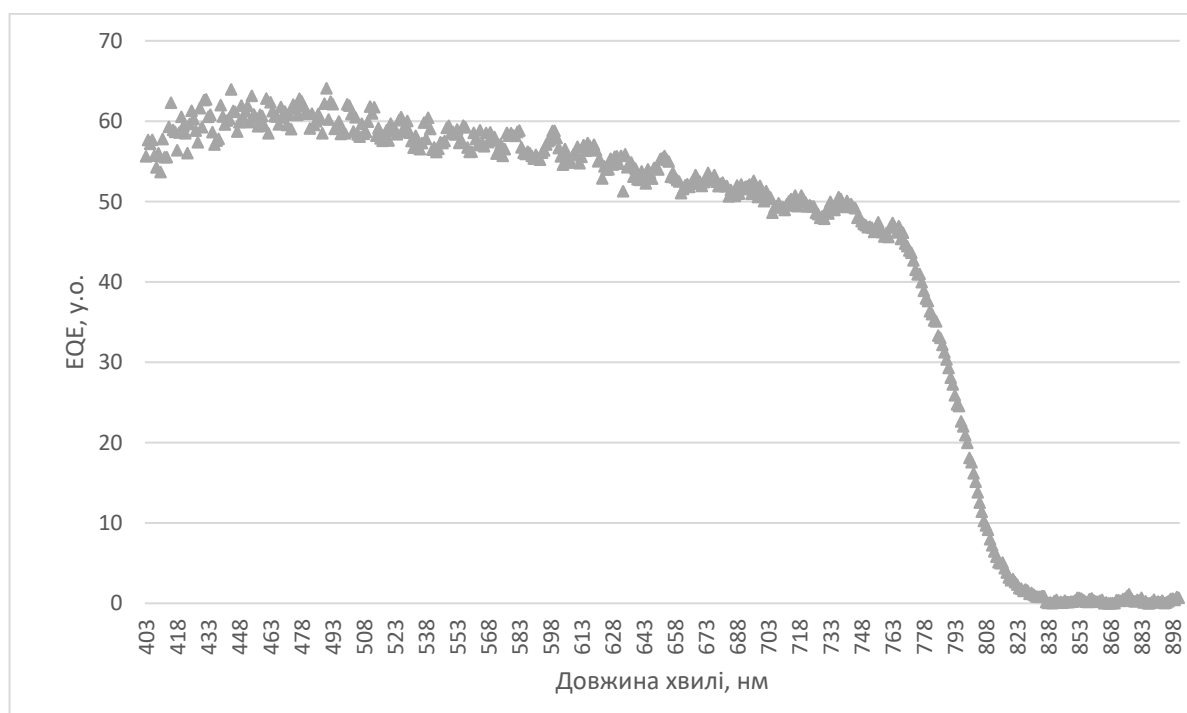


Рис. 3.12 Залежність EQE від довжини хвилі у зразку №1.

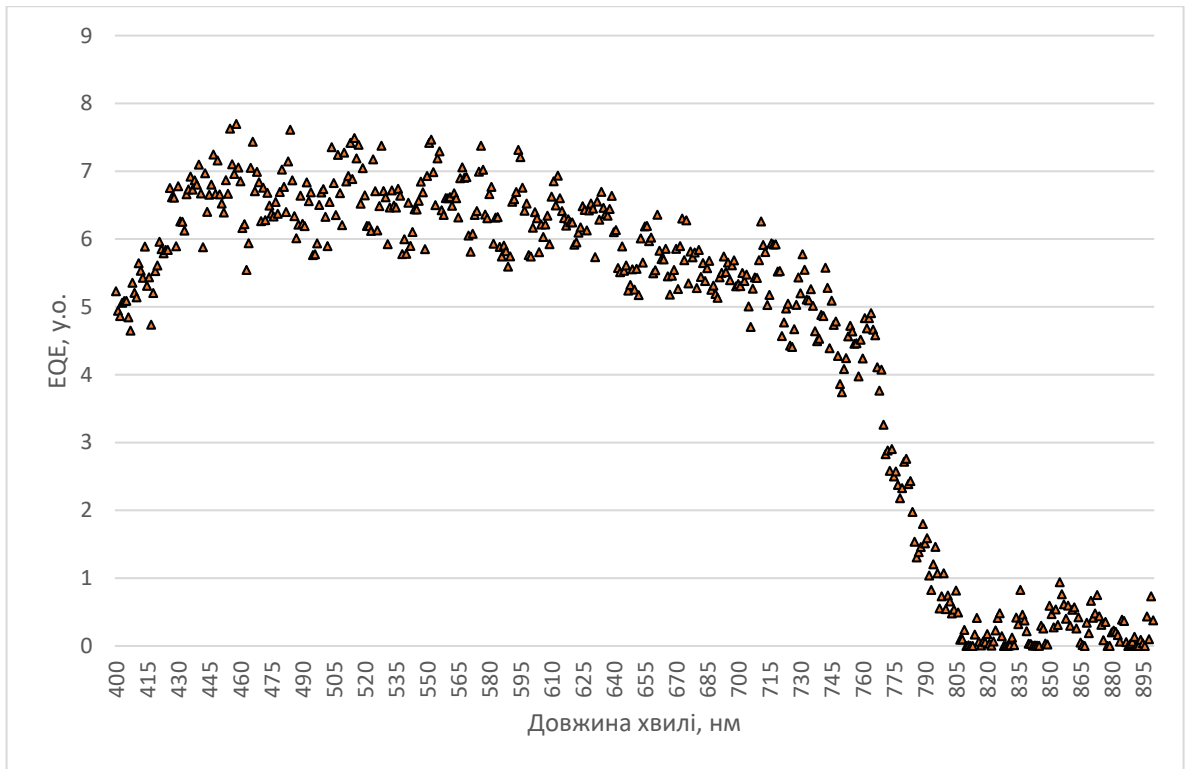


Рис. 3.13 Залежність EQE від довжини хвилі у зразку №2.

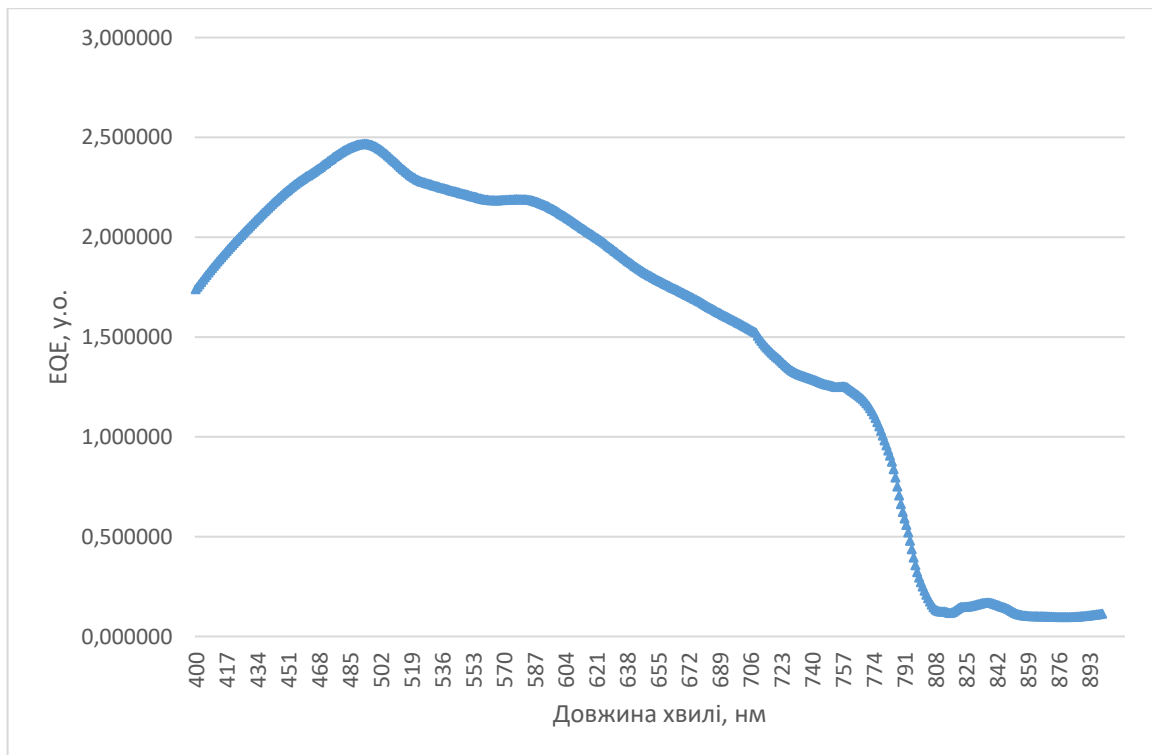


Рис. 3.14 Залежність EQE від довжини хвилі у зразку №3.

На рис. 3.15 наведено залежність EQE від довжини хвилі для трьох досліджуваних зразків. Значення EQE зразка №2 та зразка №3 домножені на коефіцієнти k та k_1 , відповідно, для наочності. Коефіцієнт $k = 8$, а коефіцієнт $k_1 = 20$. Можна помітити, що амплітуда спаду у короткохвильовій області була більшою відносно максимуму у зразка №3, він становив 32%, а найменший у зразка №1, де він становив 12%, для зразка №2 значення було 31%. Також, зменшення швидкості поверхневої рекомбінації у зразка №3 зайняло близько 90 нм довжини хвилі, у зразка №2 – 50 нм, а у зразка №1 – 35 нм. Отже, зростання швидкості рекомбінації, а також амплітуда спаду відносно максимуму була найменшою у зразка №1 з співвідношенням компонентів матеріалу 1:1, а найбільшим у зразка №3 з співвідношенням компонентів перовскітоподібного матеріалу 1:3. Тобто, зі збільшенням вмісту компоненти $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ відносно компоненти PbI_2 , швидкість та ефективність рекомбінації на фронтальній поверхні перовскітоподібного матеріалу зростає.

Також, як видно з рис. 3.12, 3.13, 3.14 найбільше значення величини поверхневої фотонапруги має місце для зразка №1, у якому співвідношення $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:1$, що характеризує те, що він має більший вигин зон у порівнянні з іншими двома зразками. А отже, на цьому зразку є можливість реалізувати більші значення вихідної напруги ніж на зразку №2 та зразку №3.

Відповідно до отриманих результатів та проведеного аналізу, можна зазначити, що найбільш перспективним для застосування у галузі фотовольтаїки є зразок №1, у якому співвідношення $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ становить 1:1.

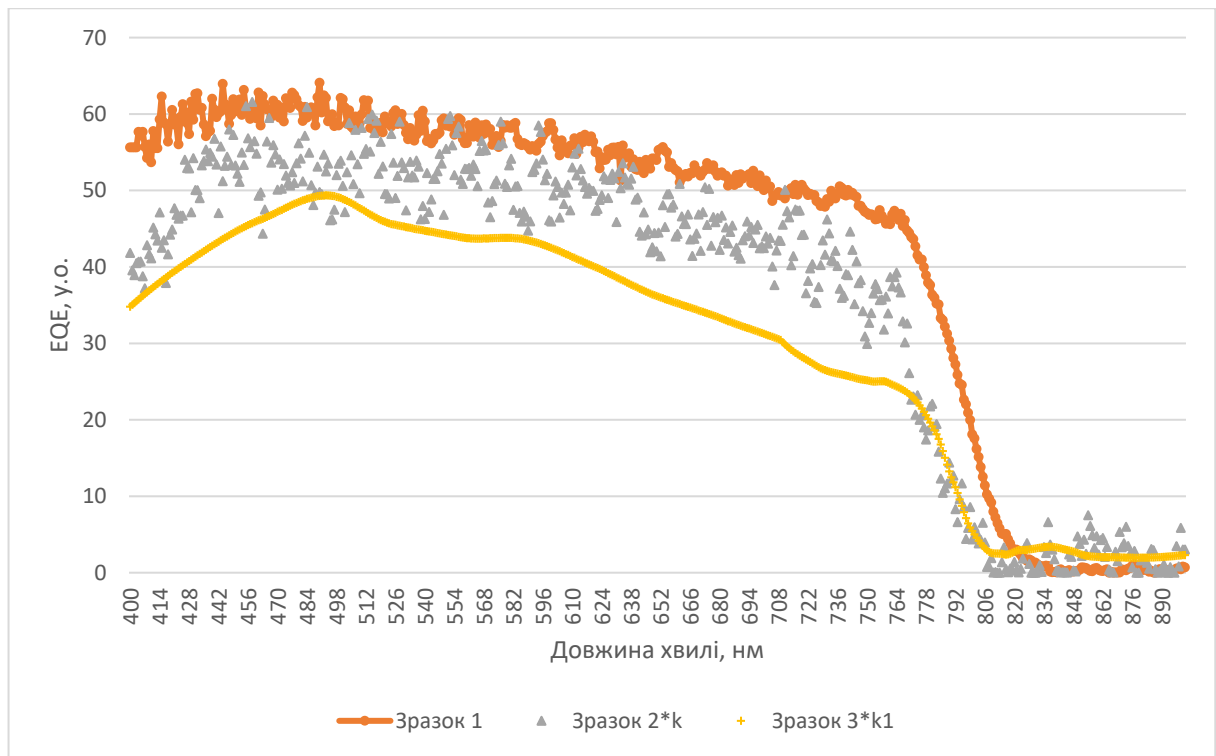


Рис. 3.15 Залежність EQE від довжини хвилі у досліджуваних зразках.

3.3 Висновки до розділу 3

Проаналізовано отримані спектри поверхневої фотонапруги трьох зразків перовскітоподібного матеріалу з різним стехіометричним співвідношенням $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. На всіх зразках спостерігався спад у короткохвильовій області < 500 . Показано, що найбільш перспективним співвідношення для синтезу приладів у галузі фотовольтаїки є $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:1$.

ВИСНОВКИ

Досліджувані зразки мали різну форму зерен, через різне стехіометричне співвідношення. Зразок №1, у якому співвідношення PbI_2 до CH_3NH_3I становить 1:1, має голкоподібну форму зерен. Зразок №2, у якому співвідношення PbI_2 до CH_3NH_3I становить 1:2, має округлу форму зерен. Зразок №3, у якому співвідношення PbI_2 до CH_3NH_3I становить 1:3, має огранену форму зерен.

Зразки продемонстрували доволі гарну фоточутливість у діапазоні довжин хвиль для зразка №1 – на довжинах хвиль $400 \div 771$ нм; для зразка №2 – на довжинах хвиль $400 \div 760$ нм; для зразка №3 – на довжинах хвиль $400 \div 745$ нм. Найбільше значення поверхневої фотонапруги спостерігалось у зразка №1, найменше у зразка №3. Також, амплітуда спаду у короткохвильовій області, яка пов'язана зі зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації нерівноважних електронно-діркових пар на фронтальній поверхні, була більшою відносно максимуму у зразка №3, вона становила 32%, а найменшою у зразка №1 – 12%, для зразка №2 – 31%.

Найбільше значення поверхневої фотонапруги мав зразок №1, що означає наявність у нього більшого значення вигину зон, а отже можливість отримання на ньому більшого значення напруги на виході.

Також, варто зазначити, що при освітленні зразків з протилежних боків було отримано аналогічні результати, що свідчить про те, що довжина дифузії неосновних носіїв заряду є більшою ніж товщина зразків.

З проведеного аналізу перовкітоподібних матеріалів з різними стехіометричними співвідношеннями можна зазначити, що найбільш перспективним для використання у фотовольтаїці для сонячних елементів є зразок №1.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Сердюк В.В. «Физика солнечных элементов». – Одеса «ЛОГОС», 1995. – 333 с.
2. R. Mertens «Perovskite solar panels developers». URL: <https://www.perovskite-info.com/companies.html> (дата звернення: 10.05.2019).
3. Lee Barnea-Nehoshtan, Saar Kirmayer, Eran Edri «Surface Photovoltage Spectroscopy Study of Organo-Lead Perovskite Solar Cells» // Physical Chemistry Letters. – 2014. - № 5. – С. 2408–2413.
4. Osbel Almoraay, L. Vaillant-Rocab, Germ`a Garcia-Belmontea «Perovskite solar cells: a brief introduction and some remarks» // Revista cubana de f`isica. – 2017. – №34 . – С.58–68.
5. Nada F. Atta, Ahmed Galal, Ekram H. El-Ads «Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications». URL: <https://www.intechopen.com/books/perovskite-materials-synthesis-characterisation-properties-and-applications/perovskite-nanomaterials-synthesis-characterization-and-applications.html> (дата звернення: 20.05.2019).
6. David Coles «Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction». URL: <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction.html> (дата звернення: 14.05.2019).
7. Dr. Eugene Galkevych «PEROVSKITES». URL: <https://www.ltschem.com/research/Perovskites.pdf> (дата звернення: 21.05.2019).
8. Dereń P. J., Bednarkiewicz A., Guillot-Noël O. «Laser action in LaAlO₃:Nd₃₊ single crystal» // Journal of Applied Physics. – 2008. – №103.– С.105–130.

9. Samuel D., Snaith J., Henry J. «Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices» // *Nature Nanotechnology*. – 2015. – №10. – С. 391–402.
10. Di Zhou, Tiantian Zhou, Yu Tian, Xiaolong Zhu «Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives». URL: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2018/8148072/.html> (дата звернення: 22.05.2019)
11. M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith «The emergence of perovskite solar cells» // *Nature Photonics*. – 2014. – №7. – С.506–514.
12. P. Docampo, J. M. Ball, M. Darwich, G. E. Eperon, H. J. Snaith «Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates» // *Nature Communications*. – 2013. – №4. – С.2761.
13. J. A. Christians, R. C. M. Fung, and P. V. Kamat « An inorganic hole conductor for Organo-lead halide perovskite solar cells. improved hole conductivity with copper iodide» // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – №2. – С.758–764.
14. H. Zhang, H. Wang, W. Chen, A. K.-Y. Jen « CuGaO₂: A Promising Inorganic Hole-Transporting Material for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells» // *Advanced Materials*. – 2017. – №8. – С.119–174.
15. Lozano-Gorrín A.D. «Polycrystalline Materials—Theoretical and Practical Aspects», Spain « InTech», 2012. – 124 с.
16. C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis «Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties» // *Inorg. Chem.* – 2013. – №52. – С.15.
17. M. Shirayama, M. Kato, T. Miyadera, T. Sugita «Universal rules for visible-light absorption in hybrid perovskite materials» // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – №119. – С.1155.

18. T. J. Jacobsson, W. Tress, J.-P. Correa-Baena «Room Temperature as a Goldilocks Environment for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells: The Importance of Temperature on Device Performance» // *Journal of Physical Chemistry*. – 2016. – №120. – С.1138.
19. J. A. Christians, R. C. M. Fung, P. V. Kamat «An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskite solar cells. Improved hole conductivity with copper iodide» // *Journal of American Chemical Society*. – 2014. – №136. – С.758.
20. Wu Y. Islam A., Yang X., Qin C. «Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition» // *Energy & Environmental Science*. – 2014. – №7. – С.9.
21. Joseph S. Manser, Barry Reid, Prashant V. Kamat «Evolution of Organic–Inorganic Lead Halide Perovskite from Solid-State Iodoplumbate Complexes» – *J. Phys. Chem.* – 2015. – №30. – С.119.
22. Yue-Yu Zhang, Shiyu Chen, Peng Xu, Hongjun Xiang «Intrinsic Instability of the Hybrid Halide Perovskite Semiconductor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ » – *Chin. Phys.* – 2015. – №35. – С.15-26.
23. А.Г. Белоус, О.И. Вьюнов, С.Д. Кобылянская «Влияние условий синтеза на морфологию и люминесцентные свойства пленок органо–неорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2,98}\text{Cl}_{0,02}$ » // *Журнал общей химии*. – 2018. – №1. – С.120–125.
24. K. Ng «Complete Guide to Semiconductor Devices» – New York «McGraw-Hill», 1995 – 768 с.
25. W.H. Brattain «Evidence for Surface States on Semiconductors from Change in Contact Potential on Illumination» // *Physical Review*. – 1987. – №72 – С.345.
26. Leeor Kronik, Yoram Shapira «Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications» – Israel «Tel-Aviv University», 1999. – 206с.
27. V. Donchev, Ts. Ivanov, K. Germanova, K. Kirilov «Surface photovoltage spectroscopy – an advanced method for characterization of semiconductor

- nanostructures» // Trends in Applied Spectroscopy. – 2010. – №8. – С.28-68.
28. Zhao J., Osterloh F. E. «Photochemical Charge Separation in Nanocrystal Photocatalyst Films: Insights from Surface Photovoltage Spectroscopy» // Journal of Physical Chemical Letters. – 2014. – №5. – С.782–786.
29. J.H. Parker, R.W. Warren «Noise and the Kelvin method» // Review of Scientific Instruments. – 1991. – №33. – С.948.
30. D.P. Woodruff, T.A. Delchar «Modern Techniques of Surface Science». – Cambridge «Cambridge University Press», 2016. – 424 с.
31. M. Cardona, L. Ley «Photoemission in Solids I» // Topics in Applied Physics. – 1988. – №28. – С.1–104 .
32. A. Hadjadj, P. Roca «Analytical compensation of stray capacitance effect in Kelvin probe measurements» // Review of Scientific Instruments. – 1995. – №66. – С.5272.
33. Ottó Horváth, Ildikó Mikó «Spectra, equilibrium and photoredox chemistry of tri- and tetraiodoplumbate(II) complexes in acetonitrile» // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1998. – №114. – С.95–101.
34. Черезова Л.А. «Ионно-лучевые методы в оптической технологии» - СПбГУ ИТМО. – 2007. – С.126.
35. A. M. A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles «Reversible hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in films, single crystals, and solar cells». URL: <https://refractiveindex.info/?shelf=other&book=CH3NH3PbI3&page=Leguy.html> (дата звернення: 26.05.2019).
36. Wei Huang, Yu Liu Shi, Zhong Yue «Optical bandgap energy of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite studied by photoconductivity and reflectance spectroscopy». URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11431-017-9211-6.html> (дата звернення: 26.05.2019).

37. Shuangyong Sun, Teddy Salim «The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells» – Energy & Environmental Science. – 2013. - №5. – C.17-25.
38. Standard test methods minority carrier diffusion length in extrinsic semiconductors by measurement of steady-state surface photovoltage: Annual book of ASTM standards 10.05-391-96. – 1997. – 150–158 c.