

А. В. Кобыляцкий¹, А. В. Станчик^{1,2}

A. Kabyliatski¹, A. Stanchik^{1,2}

*¹ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»
(Минск, Беларусь)*

*²Белорусский государственный педагогический университет имени
Максима Танка
(Минск, Беларусь)*

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ПЕРОВСКИТА ABX_3 ($A = \text{MG, CA, SI, BA}$; $B = \text{TI, ZR, HF}$; $X = \text{S, SE, TE}$) ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**ABX_3 PEROVSKITE THIN FILMS ($A = \text{MG, CA, SI, BA}$;
 $B = \text{TI, ZR, HF}$; $X = \text{S, SE, TE}$) FOR SOLAR CELLS**

Халькогенидные тонкие пленки ABX_3 ($A = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$; $B = \text{Ti, Zr, Hf}$; $X = \text{S, Se, Te}$) являются перспективными материалами для солнечных элементов за счет высокой устойчивой эффективности, низких затрат на производство и нетоксичных компонентов. В данной работе представлен обзор о методах синтеза халькогенидных перовскитов, а также теоретических и экспериментальных результатах их исследования.

The ABX_3 chalcogenide thin films ($A = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$; $B = \text{Ti, Zr, Hf}$; $X = \text{S, Se, Te}$) are promising materials for solar cells due to their high sustainable efficiency, low production costs and non-toxic components. This paper presents an overview of the methods for the synthesis of chalcogenide perovskites, as well as the theoretical and experimental results of their study.

Ключевые слова: перовскит, тонкие пленки, солнечные элементы.

Keywords: perovskite, thin films, solar cells.

В настоящее время существует около десятка видов солнечных элементов (СЭ), которые принципиально отличаются по физическому принципу и по структуре сборки. Одними из перспективных видов СЭ являются на основе пленок перовскита. Эффективность таких лабораторных СЭ (~23 %) сейчас сравнима с эффективностью кремниевых солнечных батарей (~26 %), которые

занимают порядка 95 % мирового рынка [1]. При этом производство перовскитных солнечных элементов по расчетам примерно в два или, возможно, в три раза дешевле, чем кремниевых [2].

Перовскит – искусственный материал, который синтезируется в лабораториях, и он мало имеет общего с природным минералом под аналогичным названием. Сегодня, в СЭ используются галогенидные перовскиты $APbX_3$ ($A = Cs$ или органический катион, X – галогенид анион). При использовании их в тандеме с кристаллическим кремнием удалось достигнуть 28 % эффективности фотоэлектрического преобразования. Однако в настоящее время до конца не решены проблемы, связанные со стабильностью данных соединений, а также их чувствительностью к кислороду, поэтому при создании солнечных батарей приходится использовать инкапсуляцию. Но она не решает вопросов, связанных с негативным воздействием УФ-излучения и термоциклирования. Кроме того, на вольтамперных кривых СЭ на основе галогенидных перовскитов наблюдается гистерезис [3]. Поэтому в настоящее время активно ищется альтернатива галогенидным перовскитам. Такой альтернативой могут стать халькогенидные соединения с общей химической формулой ABX_3 ($A = Mg, Ca, Sr, Ba; B = Ti, Zr, Hf; X = S, Se, Te$). Данные соединения обладают высоким оптическим поглощением, что решает проблемы нестабильности галогенидных перовскитов. Помимо этого, по сравнению с перовскитами на основе галогенидов свинца, материалы на основе халькогенидных перовскитов более экологичны (элементы-компоненты широко распространены в природе и нетоксичны) и обладают подходящими электрическими и оптическими свойствами, что позволяет предположить, что они идеально подходят для недорогих тандемных солнечных элементов [4]. Однако синтез и исследования данных материалов начаты недавно, и, несмотря на активное изучение их свойств, они все еще остаются малоисследованными.

К настоящему времени был успешно синтезирован и теоретически исследован ряд халькогенидных перовскитов переходных металлов [5–9]. Так, при теоретических исследованиях было показано, что ширина запрещенной зоны соединений $CaTiS_3$ (1,0 эВ), $BaZrS_3$ (1,75 эВ), $CaZrSe_3$ (1,3 эВ) и $CaHfSe_3$ (1,2 эВ), которые имеют искаженную структуру перовскита, подходит для изготовления однопереходных СЭ [5]. В [10] установлено, что синтезированные тонкие пленки $BaZrS_3$ имели плотность носителей в диапазоне 10^{19} – 10^{20} $см^{-3}$. Ряд халькогенидных перовскитов, включая $CaZrS_3$, и $BaZrS_3$, были успешно синтезированы с использованием высокотемпературной сульфуризации их оксидных аналогов [9]. Для этих материалов было сообщено о широком диапазоне значений ширины запрещенной зоны от 1,73 до 2,87 эВ. В [11] авторы продемонстрировали на основе

расчетов теории функционала плотности (DFT) из первых принципов, что оптические переходы вблизи краев полос халькогенидных перовскитов отличаются от оптических переходов их галогенидных аналогов. Исследования термической стабильности синтезированных соединений BaZrS_3 , Ba_2ZrS_4 и $\text{Ba}_3\text{Zr}_2\text{S}_7$ показывают, что эти халькогенидные перовскиты обладают превосходной термической стабильностью на воздухе в диапазоне температур до $550\text{ }^\circ\text{C}$ [8,12]. В [13] тонкие пленки BaZrS_3 были получены путем сульфидизации оксидных прекурсоров, нанесенных импульсным лазерным напылением. Было обнаружено, что пленки BaZrS_3 обладают искаженной перовскитной структурой с запрещенной зоной $\sim 1,7$ эВ и сильным поглощением света, а также подтверждено, что материал устойчив к давлению, влаге и окислению. Пленки имели *n*-тип проводимости с хорошей подвижностью носителя заряда $\sim 13,7\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [13]. Для изготовления тонких пленок CaZrSe_3 в [14] был использован золь-гель метод. Авторы установили, что орторомбическая фаза CaZrSe_3 имеет оптимальную ширину запрещенной зоны (1,35–1,40 эВ) для однопереходных фотоэлектрических приложений. Расчеты показывают, что CaZrSe_3 имеет высокий коэффициент поглощения $4 \cdot 10^5\text{ см}^{-1}$. Коэффициент Зеебека обратно пропорционален подвижности носителей, поскольку рассчитанная средняя эффективная масса для электронов была выше, чем для дырок.

Таким образом, из-за отсутствия качественных тонких пленок халькогенидных перовскитов и недостаточного количества экспериментальных исследований многие фундаментальные свойства, включая структурные характеристики, электронные и оптические свойства, остаются неизвестными, что затрудняет применение данных материалов в СЭ.

Список использованных источников

1. Solar cell efficiency tables (Version 60) / M.A. Green [et al.] // Progress in photovoltaics. – 2022. – Vol. 30. – P. 687–701.
2. Умная энергетика [Электронный ресурс] / Фонд инфраструктурных и образовательных программ; ред. А. Тарасов – Электрон. текст. – Москва: МГУ, 2019. – Режим доступа: <https://postnauka.ru/video/99453>.
3. A Review of Perovskites Solar Cell Stability / R. Wang [et al.] // Advanced functional materials. – 2019. – Vol. 29. – P. 1808843 (1–25).
4. Eya, H.I. First-Principles Investigation of the Structural, Elastic, Electronic, and Optical Properties of α - and β - SrZrS_3 : Implications for Photovoltaic Applications / H.I. Eya, E. Ntsoenzok, N.Y. Dzade // Materials. – 2020. – Vol. 13. – P. 978 (1–13).
5. Chalcogenide Perovskites for Photovoltaics / Y. Sun [et al.] // Nano Lett. – 2015. – Vol. 15. – P. 581–585.
6. Alloying and Defect Control within Chalcogenide Perovskites for Optimized Photovoltaic Application / W. Meng [et al.] // Chem. Mater. – 2016. – Vol. 283. – P. 821–829.

7. Theoretical investigation of the structural, electronic and thermodynamic properties of cubic and orthorhombic - $XZrS_3$ ($X = Ba, Sr, Ca$) compounds / M. Oumertem [et al.] // *J. Comput. Electron.* – 2019. – Vol. 2. – P. 415–427.
8. Niu, S. Thermal stability study of transition metal perovskite sulfides / S. Niu, J. Milam–Guerrero, B.C. Melot // *J. of Mater. Research.* – 2018. – Vol. 24. – P. 4135–4143.
9. Chalcogenide perovskites – an emerging class of ionic semiconductors / S. Perera [et al.] // *Nano Energy.* – 2016. – Vol. 22. – P. 129–135.
10. Realization of $BaZrS_3$ chalcogenide perovskite thin films for optoelectronics / X. Wei [et al.] // *Nano Energy.* – 2020. – Vol. 68. – P. 104317.
11. Disparity of the Nature of the Band Gap between Halide and Chalcogenide Single Perovskites for Solar Cell Absorbers / Y. Peng [et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2019. – Vol. 10. – P. 4566–4570.
12. Bandgap Control via Structural and Chemical Tuning of Transition Metal Perovskite Chalcogenides / S. Niu [et al.] // *Adv. Matter.* – 2017. – Vol. 29. – P. 16–21.
13. Chalcogenide Perovskite $BaZrS_3$: Thin Film Growth by Sputtering and Rapid Thermal Processing / C. Comparotto [et al.] // *ACS Applied Energy Materials.* – 2020. – Vol. 3. – P. 2762–2770.
14. Osei-Agyemang, E. Doping and Anisotropy dependent Electronic Transport in Chalcogenide Perovskite $CaZrSe_3$ for High Thermoelectric Efficiency / E. Osei-Agyemang, C.E. Adu, G. Balasubramanian // *Advanced Theory and Simulations.* – Vol. 2. – P. 1900060 (1–7).