

УДК 544.034.7

ОКСИДЫ ПОЛУМЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ ДЛЯ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. М. Ф. Вильданова^{1,*}, А. Б. Никольская¹, С. С. Козлов¹, О. И. Шевалеевский¹,
О. В. Альмяшева², член-корреспондент РАН В. В. Гусаров³

Поступило 02.09.2020 г.

После доработки 02.11.2020 г.

Принято к публикации 07.12.2020 г.

Осуществлен синтез нанопорошков оксидов полуметаллов IV группы ZrO_2 и HfO_2 и исследованы их структурные, оптические и энергетические параметры. Полученные нанопорошки использованы для изготовления наноструктурированных тонкопленочных фотоэлектродов для перовскитных солнечных элементов (ПСЭ). Впервые получены ПСЭ с архитектурой ячейки FTO/ $eTiO_2/HfO_2/CH_3NH_3PbI_3/Spiro-MeOTAD/Au$. Проведено сравнение фотовольтаических характеристик и эффективности фотопреобразования для ПСЭ на основе мезоскопических диоксидов гафния и циркония с известным типом ПСЭ на основе диоксида титана. Установлено, что различия в фотовольтаических характеристиках ПСЭ обусловлены морфологией мезопористых слоев HfO_2 и ZrO_2 , а также особенностями накопления и переноса заряда на границе раздела перовскит/фотоэлектрод. Полученные результаты свидетельствуют о перспективах использования линейки наноструктурированных оксидных материалов IV группы с $E_g > 5$ эВ в качестве фотоэлектродов для ПСЭ. Обсуждается вопрос прыжкового механизма переноса заряда в фотоэлектродах с очень широкой запрещенной зоной и его преимущества для создания высокоэффективных ПСЭ.

Ключевые слова: перовскитный солнечный элемент, фотоэлектрод, тонкие пленки, наноструктуры, диоксид циркония, диоксид гафния, ширина запрещенной зоны, фотовольтаические характеристики

DOI: 10.31857/S2686953521010131

Перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) – перспективный класс фотопреобразователей, в последнее десятилетие демонстрирующий постоянный рост эффективности, которая на сегодняшний день составляет 25% [1]. Важную роль в конструкции ПСЭ играет наноструктурированный широкозонный полупроводниковый материал на основе диоксида титана, который традиционно используется в качестве электропроводящего фотоэлектрода. Новые возможности в конструировании ПСЭ открываются при замещении диоксида титана TiO_2 наноструктуриро-

ванным материалом с шириной запрещенной зоны более 5 эВ. В 2012 г. впервые был представлен ПСЭ с фотоэлектродом на основе оксида алюминия Al_2O_3 ($E_g = 5.4–5.8$ эВ) [2]. Разработанные устройства показали высокие эффективности фотопреобразования и значительное увеличение значений напряжения холостого хода по сравнению с традиционными ПСЭ. В дальнейшем ряд широкозонных оксидных материалов, включая ZrO_2 , SiO_2 и другие, был использован для конструирования ПСЭ [3, 4]. Было показано, что высокие значения фотовольтаических параметров таких фотопреобразователей обусловлены особенностями механизмов переноса заряда, а именно тем, что перенос электронов осуществляется только через перовскитный материал. Ранее были проведены исследования кинетики транспорта заряда в ПСЭ на основе ZrO_2 и его производных [5, 6]. Было установлено, что край зоны проводимости ZrO_2 на 0.82 эВ выше, чем у TiO_2 , что исключает возможность переноса электронов по классической схеме через зону проводимости. Для объяснения наблюдаемого эффективного транспорта носителей заряда через наноструктурированный фотоэлектрод нами был предложен

¹ Институт биохимической физики имени Н.М. Эммануэля Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” имени В.И. Ульянова (Ленина), 197022 Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

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

прыжковый механизм переноса по локализованным состояниям внутри запрещенной зоны ZrO_2 .

Перспективность проводимых исследований обусловлена возможностью получения более эффективных и стабильных ПСЭ на основе широкозонных оксидных материалов с заданными свойствами. Данная работа направлена на расширение линейки широкозонных материалов для применения в составе фотоэлектродов в ПСЭ. Здесь представлено исследование свойств наноструктурированного оксида гафния с E_g , превышающей 5.6 эВ [7], и описано его применение в составе фотоэлектрода для ПСЭ.

Нанопорошки ZrO_2 и HfO_2 получали путем дегидратации в гидротермальных условиях предварительно осажденных оксигидроксидов циркония и гафния. Оксигидроксиды циркония и гафния осаждали из водных растворов $ZrOCl_2$ (х. ч., ТУ 6-09-3677-74) и $HfOCl_2$ (х. ч., ТУ 6-09-03-352-78) водным раствором гидроксида аммония NH_4OH (ч. д. а., ГОСТ 3760-79). Гидротермальную обработку проводили по методике, описанной в [8], в течение 4 ч при температуре 250°C и давлении 70 МПа. В качестве гидротермального флюида использовали дистиллированную воду.

На основе синтезированных нанопорошков получены коллоидные пасты, которые в дальнейшем использовались для получения наноструктурированных слоев ZrO_2 и HfO_2 [9].

Элементный состав определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа (Vega3 Tescan, Чехия) с энергодисперсионным анализатором EDAX. Исследование фазового состава образцов проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (Япония). Средний размер и распределение кристаллитов по размеру оценивали по профилю линий рентгеновской дифракции, используя формулу Шеррера. Исследование структуры нанопорошков методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили при помощи двухлучевого электронного микроскопа Titan3 G2 60-300 (FEI, США). Оптические характеристики нанопорошков определяли с помощью спектрофотометра UV-3600 с интегрирующей сферой ISR-3100 (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 300–1200 нм.

Конструирование ПСЭ проводили в атмосферных условиях (влажность ~50%) по описанной ранее методике [10]. На проводящие стеклянные подложки (FTO-стекло, $8 \Omega \text{ см}^{-2}$) методом спин-коутинга наносили компактный слой $cTiO_2$ с использованием 0.15 М раствора диизопропоксидата бис(ацетилацетоната) титана (75 вес. % в изопропанол, Sigma-Aldrich) в 1-бутаноле. Полученный слой $cTiO_2$ отжигали при 500°C в течение

30 мин. Далее на стеклянных подложках с нанесенным компактным слоем $cTiO_2$ методом спин-коутинга формировали мезопористые слои ZrO_2 и HfO_2 толщиной около 200 нм с последующим отжигом при 500°C в течение 30 мин. При этом использовали разбавленные этанолом в соотношении 1 : 5 коллоидные пасты на основе нанопорошков ZrO_2 и HfO_2 . Перовскитный материал наносили на поверхность фотоэлектрода одностадийным методом [11] с последующим отжигом при 100°C в течение 10 мин с образованием слоя $CH_3NH_3PbI_3$. Далее поверх перовскитного слоя методом спин-коутинга наносили слой дырочного проводника Spiro-MeOTAD и токопроводящие золотые контакты методом термического напыления в вакууме. Таким образом, получены ПСЭ со структурой FTO/ $cTiO_2$ / ZrO_2 (HfO_2)/ $CH_3NH_3PbI_3$ /Spiro-MeOTAD/Au. В качестве контроля по аналогичной методике были получены образцы ПСЭ с фотоэлектродом на основе мезопористого диоксида титана.

Измерения фотовольтаических параметров ПСЭ проводили в стандартных условиях освещения AM1.5G (1000 Вт м^{-2}) с использованием имитатора солнечного излучения Abet 10500 (Abet, США). Вольтамперные характеристики (ВАХ) записывали на измерительной системе 4200-SCS (Keithley, США) в диапазоне напряжений 0–1.2 В со скоростью развертки 0.05 В с^{-1} . Измерения методом спектроскопии электрохимического импеданса проводили при освещении AM1.5G с помощью потенциостата P-45X с модулем измерения импеданса (Элинс, Россия) в диапазоне частот от 500 кГц до 0.1 Гц и амплитуде модулирующего сигнала 20 мВ.

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированных порошков. Согласно анализу данных рентгеновской дифракции (рис. 1а), диоксид циркония представляет собой смесь моноклинной и тетрагональной модификаций в соотношении 32 и 68 мол. %. Как следует из данных ПЭМ, большинство наночастиц диоксида циркония имеют изометрическую форму. Оценка распределения кристаллитов ZrO_2 по размерам проводилась на основании анализа профиля рентгеновской линии ($-1\ 1\ 1$) m - ZrO_2 и ($1\ 0\ 1$) t - ZrO_2 (рис. 1а). Сопоставление данных, полученных с использованием ПЭМ и рентгеновской дифракции, позволило заключить, что частицы как моноклинной, так и тетрагональной модификаций диоксида циркония являются преимущественно монокристаллическими со средним размером 14 и 18 нм соответственно (рис. 1а).

Диоксид гафния представлен наночастицами моноклинной модификации (рис. 1б). По данным ПЭМ частицы HfO_2 имеют форму, близкую к сферической. Размеры кристаллитов, рассчитан-

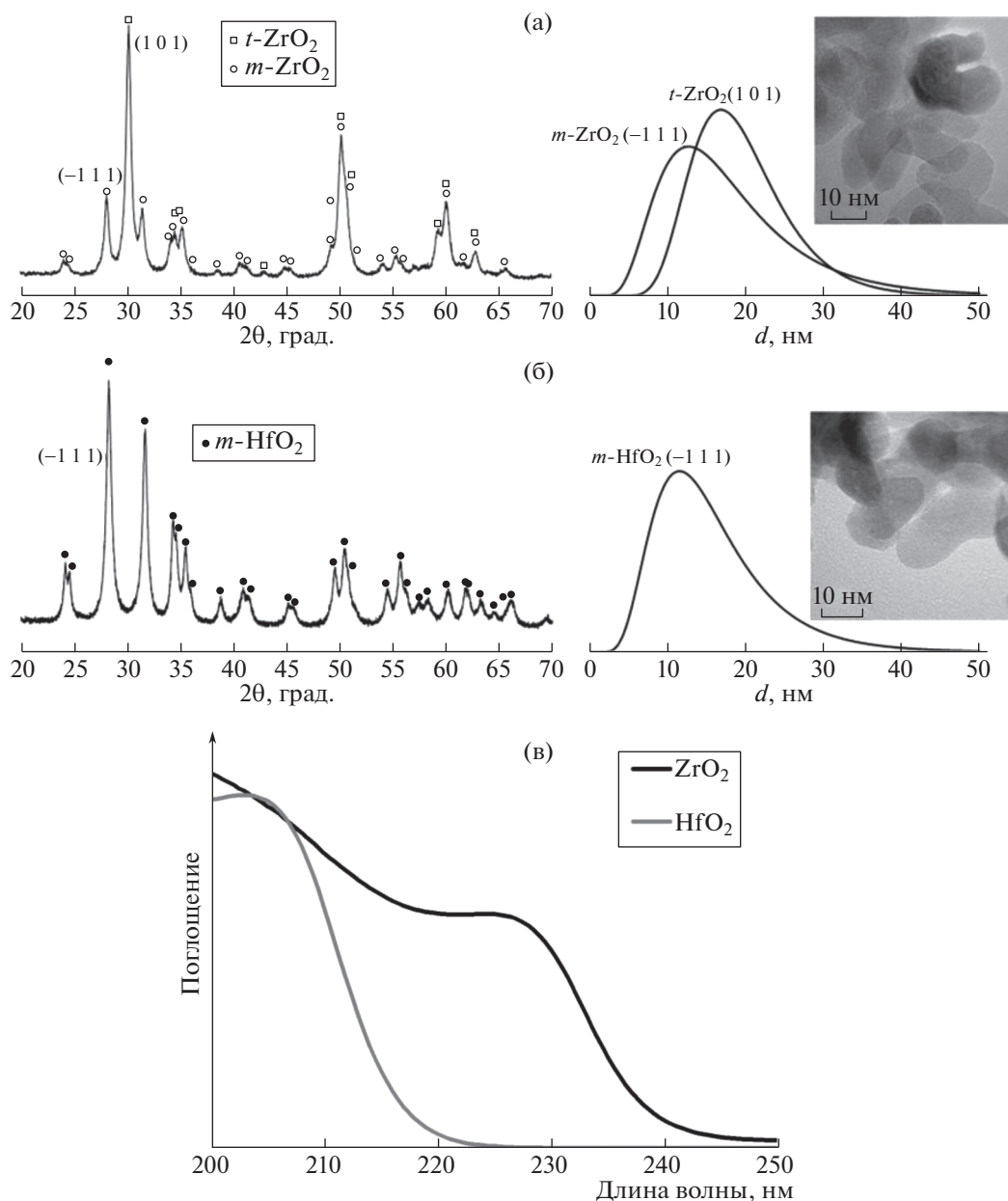


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы, распределение кристаллитов по размерам и микрофотографии нанопорошков ZrO₂ (а) и HfO₂ (б), спектры оптического поглощения нанопорошков ZrO₂ и HfO₂ (в).

ные по уширению рентгеновской линии (–111), соответствуют данным ПЭМ (вставки на рис. 1) и составляют 12 нм.

Оптические характеристики наноматериалов рассчитывали по данным спектров их диффузного отражения с использованием теории Кубелки–Мунка [12]. На рис. 1в приведены спектры оптического поглощения ZrO₂ и HfO₂. Видно, что край поглощения HfO₂ находится в более глубокой УФ-области по сравнению с ZrO₂. Согласно литературным данным, ширина запрещенной зоны HfO₂ составляет от 5.40 до 5.60 эВ [13]. Приме-

нение формулы Тауца для непрямого перехода [14] дало значение $E_g = 5.56$ эВ для моноклинной модификации HfO₂, что незначительно превышает ширину запрещенной зоны ZrO₂ (два прямых перехода с энергиями 5.26 и 5.53 эВ [15]).

На рис. 2 представлены микрофотографии мезопористых слоев ZrO₂ и HfO₂ на проводящих стеклянных подложках (рис. 1а и рис. 1б). Видно, что частицы ZrO₂ имеют больший размер по сравнению с HfO₂, что может свидетельствовать о спекании отдельных наночастиц ZrO₂ в процессе отжига мезоскопического слоя. Микрофотогра-

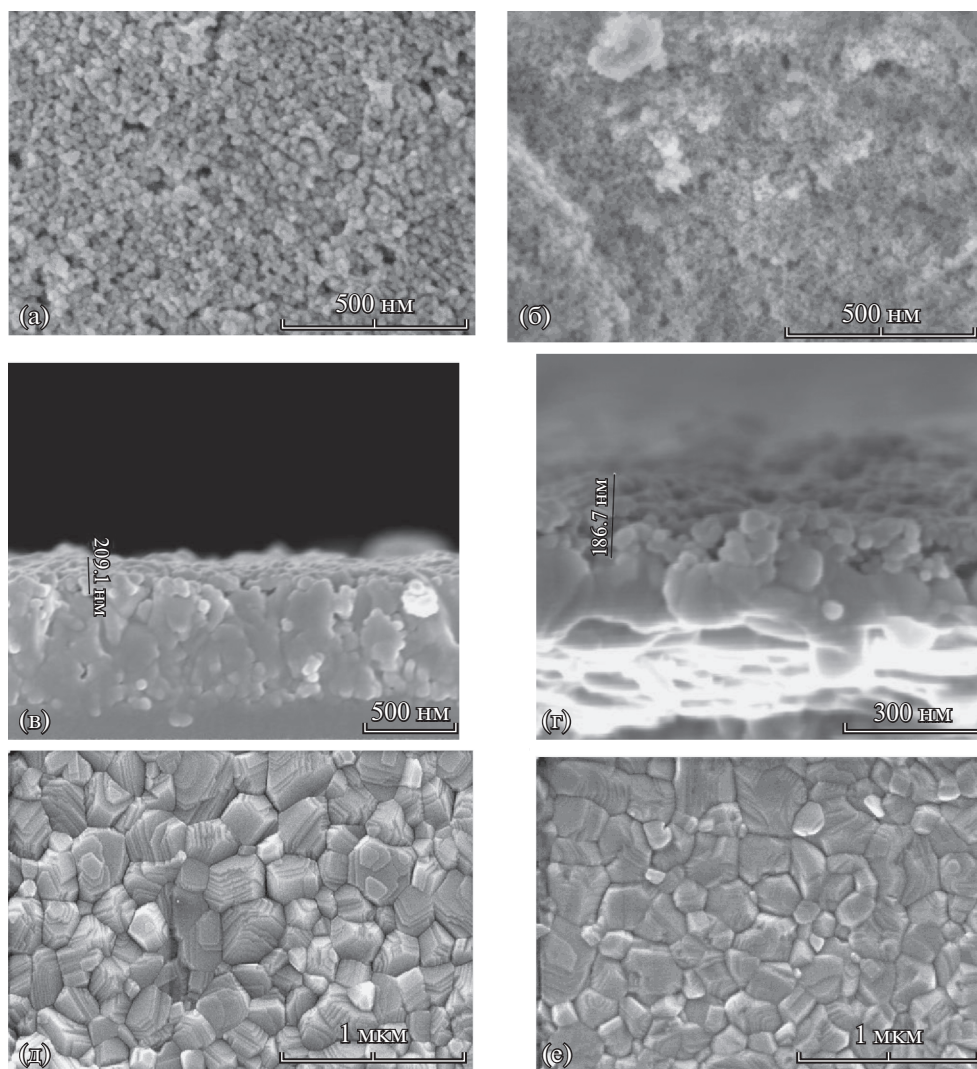


Рис. 2. Микрофотографии мезопористых слоев ZrO_2 (а) и HfO_2 (б) на стеклянных подложках, поперечного среза слоев ZrO_2 (в) и HfO_2 (г), перовскитных пленок, нанесенных на мезопористые слои ZrO_2 (д) и HfO_2 (е).

фии поперечного среза слоев ZrO_2 (рис. 1в) и HfO_2 (рис. 1г) свидетельствуют от том, что толщина полученных мезоскопических слоев практически не отличается и составляет примерно 200 нм. При сравнении микрофотографий перовскитных пленок, нанесенных на мезопористые слои ZrO_2 (рис. 1д) и HfO_2 (рис. 1е), также не найдено существенных различий. Можно сделать вывод, что морфологические характеристики перовскитных слоев не зависят от типа оксидного материала, на который они наносились.

На основе синтезированных нанопорошков были сформированы мезопористые электропроводящие фотоэлектроды для ПСЭ. Были изготовлены две серии ПСЭ вида $FTO/cTiO_2/ZrO_2(HfO_2)/CH_3NH_3PbI_3/Spiro-MeOTAD/Au$ и проведены исследования их фото voltaических и электрофизических характери-

стик в сравнении с ПСЭ стандартной архитектуры с фотоэлектродом на основе мезопористого диоксида титана.

На рис. 3 приведены ВАХ для ПСЭ с фотоэлектродом на основе наноструктур TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2 , полученные при стандартном освещении AM1.5G (1000 Вт м^{-2}), и статистические данные по КПД для исследованных ПСЭ на основе различных оксидных систем (по 10 образцов ПСЭ каждого типа).

Эффективность фотопреобразования η рассчитывалась на основе ВАХ по формуле:

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{IN}} \times 100\%,$$

где J_{sc} – плотность тока короткого замыкания, V_{oc} – напряжение холостого хода, FF – коэффициент заполнения, P_{IN} – 1000 Вт м^{-2} . Средние

значения фотовольтаических параметров для исследованных ПСЭ приведены в табл. 1.

ПСЭ стандартной архитектуры с фотоэлектродом на основе мезопористого TiO_2 демонстрируют КПД преобразования энергии 12.6%, при этом значения J_{SC} , V_{OC} и FF составляют 19.1 mA cm^{-2} , 0.99 В и 0.65 соответственно.

ПСЭ на основе ZrO_2 демонстрируют более высокие значения КПД (13.3%) по сравнению с ПСЭ на основе мезопористого TiO_2 , тогда как для ПСЭ на основе HfO_2 средний КПД составил 10.5% из-за более низких значений J_{SC} . При этом ПСЭ с фотоэлектродами на основе широкозонных материалов демонстрируют более высокие значения V_{OC} по сравнению с ПСЭ стандартной архитектуры. Это можно объяснить различиями в положениях зоны проводимости TiO_2 и ZrO_2 (HfO_2) [4, 5]. В ПСЭ на основе ZrO_2 (HfO_2) нет переноса электронов между широкозонным материалом и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, электроны остаются внутри перовскитного материала и переносятся в слой cTiO_2 [5, 16]. При этом слой широкозонного материала играет роль структурообразующего (*scaffold layer*) и одновременно разделительного слоя (*spacer layer*), препятствующего процессу переноса электронов к заднему контакту.

Разницу в значениях J_{SC} , наблюдаемую для ПСЭ на основе ZrO_2 и HfO_2 , можно объяснить различиями в морфологии мезопористого слоя. Микрофотографии мезопористых слоев, приведенные на рис. 2, свидетельствуют, что слой ZrO_2 состоит из частиц большего размера по сравнению со слоем HfO_2 . Соответственно, для фотоэлектрода на основе ZrO_2 обеспечивается более эффективное проникновение раствора прекурсоров перовскитного материала по сравнению с фотоэлектродом на основе HfO_2 [4], что способствует формированию более качественного слоя $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полностью заполняющего мезопористую структуру фотоэлектрода. Мезопористый слой HfO_2 характеризуется меньшим размером частиц и их более плотной упаковкой, что приводит к меньшей инфильтрации перовскитного материала в мезопористую структуру фотоэлектрода и, соответственно, осложненному переносу электронов через слой $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в компактный слой TiO_2 . Это, в свою очередь, приводит к снижению величины тока короткого замыкания J_{SC} [4, 17].

Другим объяснением различий в значениях J_{SC} могут выступать светорассеивающие свойства материалов фотоэлектрода. Известно, что агрегация наночастиц ZrO_2 приводит к эффекту светорассеяния внутри мезопористого слоя, увеличивая таким образом поглощение света в фотоактивном перовскитном слое [4]. Мезопористый

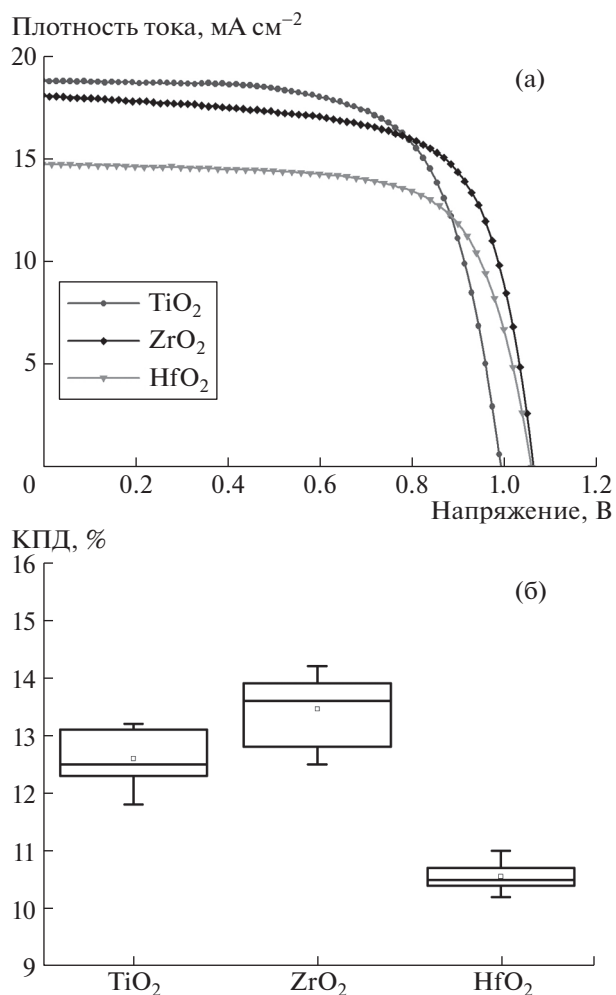


Рис. 3. ВАХ для ПСЭ с фотоэлектродами из наноструктур на основе систем TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2 (а) и статистические данные КПД для исследованных ПСЭ (б). На диаграмме приведены минимальные, максимальные, средние (пустой квадрат) и медианные (горизонтальная линия) значения КПД, а также соответствующие стандартные отклонения (прямоугольник).

слой на основе наночастиц HfO_2 меньшего размера, по сравнению с ZrO_2 , является более оптически однородным и обладает худшими светорассеивающими свойствами, чем ZrO_2 .

Таблица 1. Средние значения фотовольтаических параметров для исследованных ПСЭ на основе систем TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2

Оксид	J_{SC} , mA cm^{-2}	V_{OC} , В	FF	КПД, %
TiO_2	19.1 ± 0.17	0.99 ± 0.007	0.65 ± 0.03	12.6 ± 0.5
ZrO_2	18.0 ± 0.3	1.06 ± 0.008	0.70 ± 0.04	13.3 ± 0.6
HfO_2	14.2 ± 0.4	1.06 ± 0.004	0.70 ± 0.02	10.5 ± 0.3

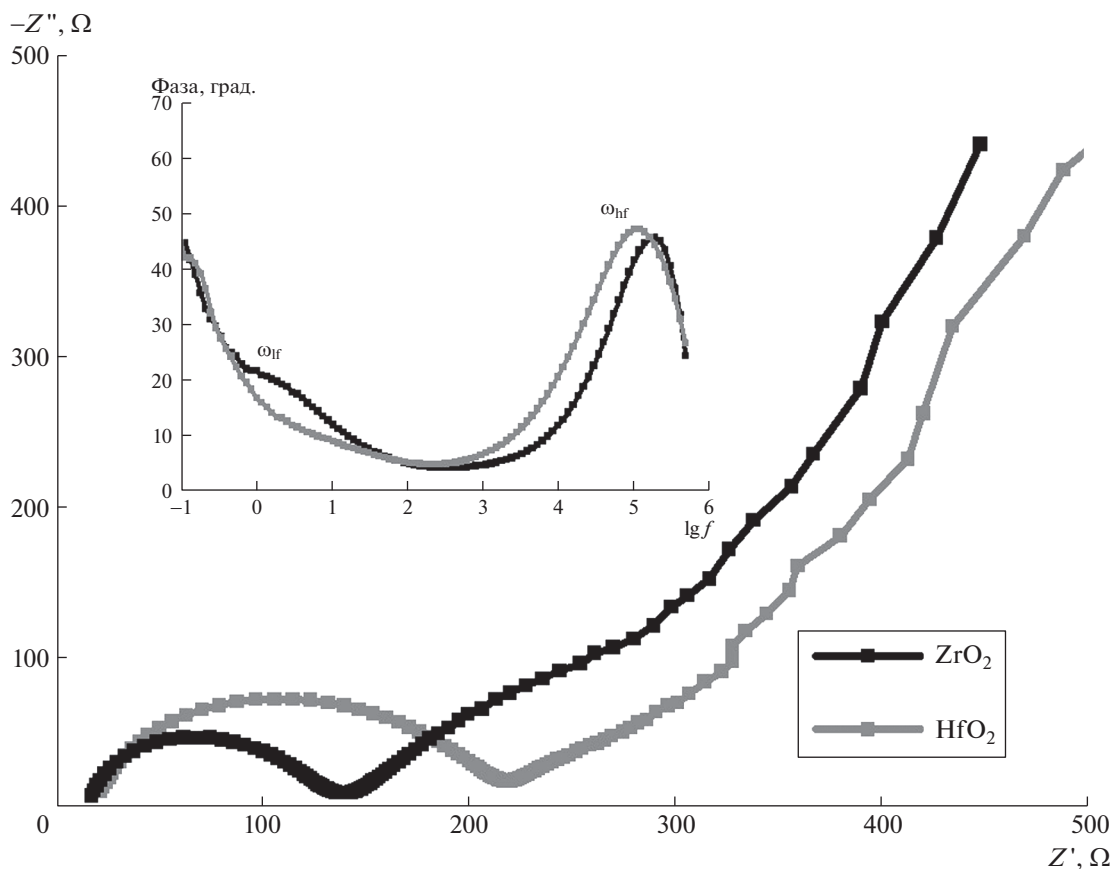


Рис. 4. Диаграммы Найквиста и Боде (вставка) для ПСЭ с фотоэлектродами на основе ZrO_2 и HfO_2 .

На рис. 4 представлены диаграммы Найквиста и Боде (вставка) для ПСЭ с фотоэлектродами на основе ZrO_2 и HfO_2 , полученные при стандартном освещении AM1.5G. Типичные характеристики спектров, наблюдаемые для ПСЭ: арка в области высоких частот и неполная дуга в области низких частот. Первое соответствует явлениям переноса заряда в ПСЭ (в основном в перовскитном слое), а второе можно отнести к эффекту накопления заряда и рекомбинации на границе раздела перовскит/фотоэлектрод.

ПСЭ на основе ZrO_2 характеризуются меньшим размером арки в области высоких частот по сравнению с ПСЭ на основе HfO_2 , что свидетельствует о более эффективном переносе заряда на границе раздела перовскит/ $ZrO_2/cTiO_2$ по сравнению с системой перовскит/ $HfO_2/cTiO_2$. Диаграмма Боде для исследованных образцов ПСЭ (зависимость величины фазового сдвига $\theta = \arctg(Z''/Z')$ от логарифма частоты f) показывает максимум с характеристической частотой $\omega_{hf} \sim 1 \times 10^5$ Гц, который соответствует быстротекущим процессам переноса заряда в ПСЭ (арка в области высоких частот на диаграмме Найквиста). Видно, что ПСЭ на основе ZrO_2 характеризуется боль-

шим значением ω_{hf} по сравнению с ПСЭ на основе HfO_2 . Это также свидетельствует о более эффективном переносе электронов в системе перовскит/ $ZrO_2/cTiO_2$.

Для образца ПСЭ на основе ZrO_2 на диаграмме Боде наблюдается дополнительное плечо с характеристической частотой $\omega_{lf} \sim 1$ Гц, наличие которого можно объяснить переносом (диффузией) заряда через мезопористый слой ZrO_2 . Поскольку перенос заряда в данном случае осуществляется через дефектные состояния внутри запрещенной зоны ZrO_2 , такой процесс протекает значительно медленнее, чем транспорт электронов через перовскитный слой. Отсутствие плеча на диаграмме Боде для ПСЭ на основе HfO_2 свидетельствует о том, что перенос заряда через мезопористый слой HfO_2 в значительной степени затруднен. Это можно объяснить менее благоприятными энергетическими позициями дефектных состояний внутри запрещенной зоны HfO_2 в сравнении с ZrO_2 по отношению к краю зоны проводимости перовскитного материала, что напрямую влияет на эффективность прыжкового механизма транспорта электронов через фотоэлектрод. Отсутствие переноса заряда через мезопористый слой

для ПСЭ на основе HfO_2 ведет к повышенному накоплению зарядов на границе раздела перовскит/ HfO_2 , что может быть причиной уменьшения фототока [18]. Таким образом, данные спектроскопии электрохимического импеданса хорошо согласуются с вольтамперными характеристиками ПСЭ на основе ZrO_2 и HfO_2 .

Таким образом, были исследованы новые виды ПСЭ, в которых в качестве материалов для фотоэлектрода были использованы наноструктурированные диоксиды циркония и гафния. Были синтезированы нанопорошки ZrO_2 и HfO_2 , проведен сравнительный анализ их оптических и структурных характеристик. Впервые были получены ПСЭ с архитектурой $\text{FTO}/\text{cTiO}_2/\text{HfO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Au}$ и исследованы их фотовольтаические характеристики. Показано, что эффективность фотопреобразования для ПСЭ на основе HfO_2 на 20% ниже по сравнению с соответствующими значениями для ПСЭ на основе ZrO_2 . Последнее связано с падением J_{SC} для ПСЭ на основе HfO_2 , что объясняется различиями в морфологии мезопористых слоев HfO_2 и ZrO_2 , а также особенностями накопления и переноса заряда на границе раздела перовскит/фотоэлектрод. Полученные результаты демонстрируют перспективность применения новых оксидных материалов (ZrO_2 , HfO_2) в составе фотоэлектродов для ПСЭ. Дальнейшее повышение эффективности фотопреобразования ПСЭ возможно путем изменения технологии формирования мезопористых слоев широкозонных материалов с целью улучшения их морфологических характеристик, оптимизации оптоэлектронных и транспортных характеристик оксидных наноматериалов путем допирования и модификации границы раздела перовскит/оксидный материал.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-69-47124).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park N.G. // Adv. Energy Mater. 2020. V. 10. № 13. 1903106. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903106>
2. Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J. // Science. 2012. V. 338. № 6107. P. 643–647. <https://doi.org/10.1126/science.1228604>
3. Hwang S.H., Roh J., Lee J., Ryu J., Yun J., Jang J. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 39. P. 16429–16433. <https://doi.org/10.1039/C4TA03087G>
4. Bi D., Moon S.J., Häggman L., Boschloo G., Yang L., Johansson E.M., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Hagfeldt A. // RSC Advances. 2013. V. 3. № 41. P. 18762–18766. <https://doi.org/10.1039/C3RA43228A>
5. Larina L.L., Alexeeva O.V., Almjasheva O.V., Gusarov V.V., Kozlov S.S., Nikolskaia A.B., Vildanova M.F., Shevaleevskiy O.I. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 1. P. 70–75. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-1-70-75>
6. Вильданова М.Ф., Никольская А.Б., Козлов С.С., Карягина О.К., Ларина Л.Л., Шевалеевский О.И., Анмяшева О.В., Гусаров В.В. // ДАН. 2019. Т. 484. № 6. С. 712–715. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524846712-715>
7. Modreanu M., Sancho-Parramon J., Durand O., Servet B., Stichakovsky M., Eypert C., Naudin C., Knowles A., Bridou F., Ravet M.F. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 253. № 1. P. 328–334. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.06.005>
8. Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. // Журнал общей химии. 1999. Т. 69. № 8. С. 1265–1269.
9. Ito S., Chen P., Comte P., Nazeeruddin M.K., Liska P., Péchy P., Grätzel M. // Prog. Photovolt.: Res. Appl. 2007. V. 15. № 7. P. 603–612. <https://doi.org/10.1002/pip.768>
10. Shevaleevskiy O.I., Nikolskaia A.B., Vildanova M.F., Kozlov S.S., Alexeeva O.V., Vishnev A.A., Larina L.L. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. № 4. P. 663–668. <https://doi.org/10.1134/S1990793118040334>
11. Ahn N., Son D.Y., Jang I.H., Kang S.M., Choi M., Park N.G. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 8696–8699. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04930>
12. Kubelka P. // JOSA. 1948. V. 38. № 5. P. 448–457. <https://doi.org/10.1364/JOSA.38.000448>
13. Ma C.Y., Wang W.J., Wang J., Miao C.Y., Li S.L., Zhang Q.Y. // Thin Solid Films. 2013. V. 545. P. 279–284. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.068>
14. Martínez F.L., Toledano-Luque M., Gandía J.J., Cárabe J., Bohne W., Röhrich J., Strub E., Martí I. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. № 17. P. 5256–5265. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/17/037>
15. Chang S.M., Doong R.A. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 4804–4810. <https://doi.org/10.1021/cm070606n>
16. Li Y., Zhao L., Wei S., Xiao M., Dong B., Wan L., Wang S. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 439. P. 506–515. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.005>
17. Liu T., Liu L., Hu M., Yang Y., Zhang L., Mei A., Han H. // J. Power Sources. 2015. V. 293. P. 533–538. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.106>
18. Zarazúa I., Sidhik S., Lopéz-Luke T., Esparza D., De la Rosa E., Reyes-Gomez J., Mora-Seró I., Garcia-Belmonte G. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. № 24. P. 6073–6079. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b02848>

APPLICATION OF GROUP IV OXIDES FOR PEROVSKITE SOLAR CELLS

**M. F. Vildanova^{a,#}, A. B. Nikolskaia^a, S. S. Kozlov^a, O. I. Shevaleevskiy^a,
O. V. Almjashaeva^b, and Corresponding Member of the RAS V. V. Gusarov^c**

^a Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russian Federation

^b Saint-Petersburg Electrotechnical University "LETI", 197022 St.-Petersburg, Russian Federation

^c Ioffe Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St.-Petersburg, Russian Federation

[#] E-mail: mvildanova@sky.chph.ras.ru

The synthesis of nanostructured IV group oxides (ZrO_2 and HfO_2) was carried out and their structural, optical and energy parameters were investigated. The resulting nanopowders were used to fabricate nanostructured thin-film photoelectrodes for perovskite solar cells (PSCs). For the first time, PSCs with FTO/ ϵTiO_2 / HfO_2 / $CH_3NH_3PbI_3$ /Spiro-MeOTAD/Au cell architecture were developed. Photovoltaic characteristics and photoconversion efficiency for PSCs based on mesoscopic hafnium and zirconium oxides were compared to the data obtained for known PSCs based on titanium dioxide. It was found that the differences in the photovoltaic characteristics of PSCs are due to the morphology of the mesoporous HfO_2 and ZrO_2 layers, as well as to the characteristics of charge transfer and accumulation at the perovskite/photoelectrode interface. The results obtained indicate good prospects for application of nanostructured group IV oxide materials with $E_g > 5$ eV as photoelectrodes for PSCs. Charge hopping mechanism in very wide bandgap photoelectrodes and its advantages for the development of high-efficient PSCs were discussed.

Keywords: perovskite solar cells, photoelectrode, thin films, nanostructured materials, zirconium dioxide, hafnium dioxide, energy bandgap, photovoltaic characteristics