

## Конкурс для школьников «Гениальные мысли» Автореферат проекта призера III степени

**Название работы – Получение и исследование наноматериалов для защитных слоёв в перовскитных солнечных ячейках с улучшенной стабильностью.**

**Автор – Морозова Полина Андреевна (9 класс, МБОУ СОШ №1 п.Фряново ЩМР МО, Московская область).**

**Руководитель – Белич Николай Андреевич, м.н.с., факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.**

### Основная идея работы, цели, задачи

Один из самых часто используемых поглотителей света в новом поколении перовскитных солнечных ячеек – так называемый гибридный органо-неорганический перовскит  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ), который имеет в своем составе органический катион (метиламмоний) и перовскитную решетку, состоящую из катионов свинца и анионов йода (Рисунок 1).

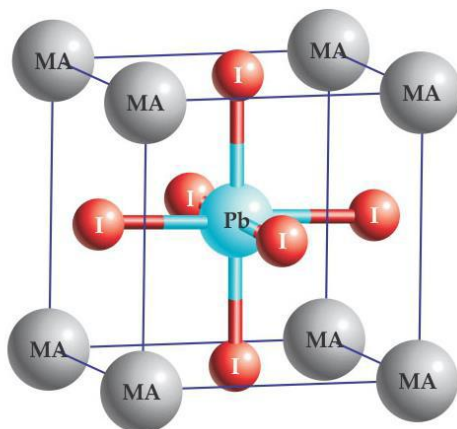


Рисунок 1. Кристаллическая структура гибридного органо-неорганического перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

Недавно в работах известного ученого профессора М. Гретцеля, создателя так называемых «ячеек Гретцеля», был обнаружен необычный факт, что при нагреве ячейки происходит перемещение атомов золота через слой с дырочной проводимостью в слой перовскита, что уменьшает эффективность ячейки [1]. Механизм этого процесса до сих пор не изучен, но в недавней работе [2] предположено, что за это должна отвечать реакция, протекающая под действием света, в ходе которой происходит частичное разложение перовскита с образованием следов жидких расплавов состава  $\text{MAI} - \text{I}_2$ , очень легко реагирующих с золотым контактом, что приводит к его необратимому разрушению. Очевидно, что такой процесс уменьшает внутреннюю проводимость и срок службы самой перовскитной солнечной ячейки.

В этом проекте мы предположили, что ситуацию может исправить введение нового, вспомогательного, слоя, который будет защищать золотой электрод от деградации, поэтому основной задачей проекта был экспериментальный выбор материал для защиты золотого контакта дополнительной тонкой плёнкой. Несмотря на то, что золото является крайне инертным материалом, оно имеет очень большое сродство именно к йоду, поэтому в качестве защитных материалов были рассмотрены плёнки материалов, у которых такое сродство гораздо меньше -  $\text{Ti}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , толщиной  $\sim 15$  нм.

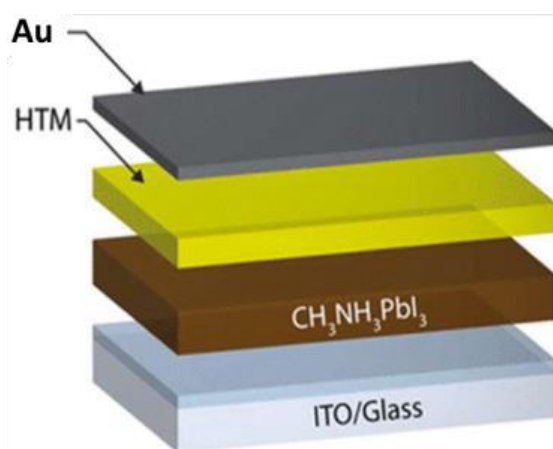
*Цель работы* – поиск вспомогательного слоя толщиной около 10 нм между металлическим контактом и слоем с дырочной проводимостью для повышения стабильности перовскитных солнечных ячеек.

*Экспериментальные задачи:*

- Освоить технику работ и правила безопасности в лаборатории новых материалов для солнечной энергетики.
- Научиться работать на установке напыления тонких пленок.
- Подготовить поверхность стеклянных подложек для нанесения для них тонких слоёв металлов.
- Получить плёнки золота, титана и золота, хрома на золоте на стеклянных подложках методом термического вакуумного напыления.
- Отжечь на воздухе двухслойные плёнки Ti/Au, Cr/Au для получения двухслойных пленок TiO<sub>2</sub>/Au, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au на стеклянных подложках.
- Приготовить реакционный расплав MAI – I<sub>2</sub>
- Нанести расплав на поверхность полученных плёнок и визуально сравнить скорость реакции золота в зависимости от защитного нанослоя: Ti, Cr, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Сделать выводы о реакционной способности тонких плёнок Ti, Cr, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по отношению к расплаву MAI – I<sub>2</sub> и перспективе их использования в качестве вспомогательного защитного слоя

## Основные результаты

На Рисунке 2 представлена одна из возможных схем перовскитной солнечной ячейки, включающей в себя перечисленные слои. В качестве электрон-проводящего материала (electron transporting material, ETM) как правило используют диоксид титана, однако существуют работы, где в качестве ETM применяют оксид цинка или диоксид циркония [3],[4] В роли прозрачного электрода как правило выступает оксид олова, легированный фтором (FTO) или индием (ITO). В качестве непрозрачного противоэлектрода обычно используют такие металлы как золото, серебро, алюминий. Кроме того, в настоящий момент активно ведутся работы по замещению обоих электродных материалов на углеродные наноматериалы с целью повышения стабильности солнечных батарей и переход на гибкие подложки [5].



*Рисунок 2. Схема стандартной перовскитной солнечной ячейки, состоящей из слоёв разного типа, выполняющих определённые функции*

Строение перовскитных ячеек показано на Рисунке 3 [6]. Перовскитный слой поглощает солнечный свет, вследствие чего происходит образование пары электрона и дырки. Затем

происходит разделение этих носителей заряда: электроны ( $e^-$ ) переходят из перовскита в электрон-проводящий слой, а дырки ( $h^+$ ) – в дырочно-проводящий. Далее оба типа носителей заряда достигают электродов и выходят во внешнюю электрическую цепь, создавая электрический ток.

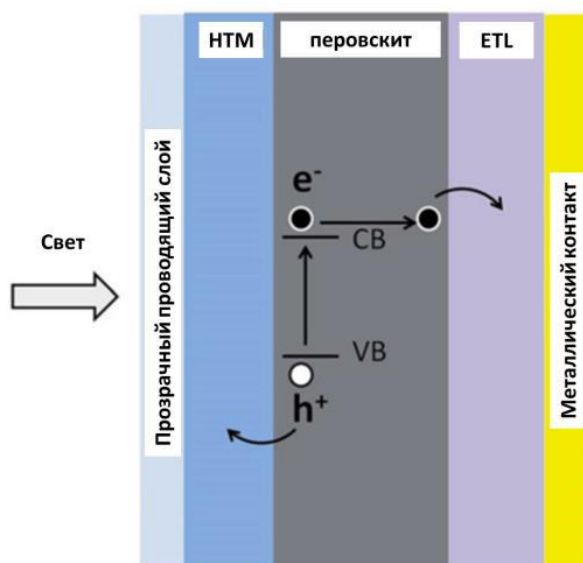


Рисунок 3. Схема работы перовскитной солнечной ячейки

Уравнение реакции разрушения перовскита по действием солнечного излучения может выглядеть следующим образом [7]:



Несмотря на то, что золото считается очень инертным металлом, это не совсем так. Известно [8], золото может реагировать при низких температурах с серой и галогенами, а также некоторыми другими элементами. Известное всем растворение золота в царской водке лучше происходит, если соляную кислоту насытить хлором.

Если йод входит в состав жидкого при комнатной температуре расплава  $\text{MAI} - \text{I}_2$ , то эта жидкость тоже начинает интенсивно взаимодействовать с образованием на поверхности золота черного продукта реакции всего за несколько секунд. Если нанести золото на прозрачную стеклянную подложку, а сверху на слой золота нанести расплав, то наблюдая за слоем металлического золота со стороны прозрачной подложки можно сделать вывод о времени, необходимом расплаву для того чтобы полностью прореагировать со 100 нм слоем металлического золота (при повышенной температуре процесс занимает за приблизительно 15 минут).

Оценку защитной способности вспомогательных слоёв, выполненных из различных материалов, проводили наблюдая за процессом взаимодействия расплава, нанесенного на 100 нм слой золота, покрытый 15-20 нм слоем защитного вспомогательного слоя.

На первом этапе работы была проведена подготовка стеклянных подложек перед вакуумным напылением металлов. Стёкла последовательно очищались с помощью ПАВ и соды. Затем подложки обрабатывались последовательно в изопропиловом спирте и дистиллированной воде в ультразвуковой ванне, после чего остатки воды сдувались с подложек потоком аргона. Затем непосредственно перед вакуумным напылением подложки подвергались УФ-озонированию.

Для вакуумного напыления Au, Cr и Ti нами были изготовлены испарительные лодочки из листа молибдена. Для напыления каждого из металлов соответствующая лодочка монтировалась в вакуумную камеру, и рассчитанные количества металлов помещались в лодочку. Далее воздух откачивался из камеры до остаточного давления  $\sim 10^{-5}$  мбар. Через лодочку пропусклся постоянный электрических ток, лодочка нагревалась, и навеска металлов испарялась. При этом подложки, заранее помещённые в противоположную часть вакуумной камеры, покрывались тонким слоем испарённого металла. Работа за установкой для напыления показана на Рисунке 4.



*Рисунок 4. Формирование плёнок металлов на установке для вакуумного напыления.*

Сколы полученных плёнок анализировались с помощью растровой электронной микроскопии (Рисунок 5).



*Рисунок 5. Анализ сколов полученных плёнок методом растровой электронной микроскопии.*

Так, согласно данным растровой электронной микроскопии, нами были получены плёнки Au, Au/Cr и Au/Ti с толщинами слоёв  $\approx 105$ , 20 и 18 для Au, Cr и Ti соответственно (Рисунок 6).

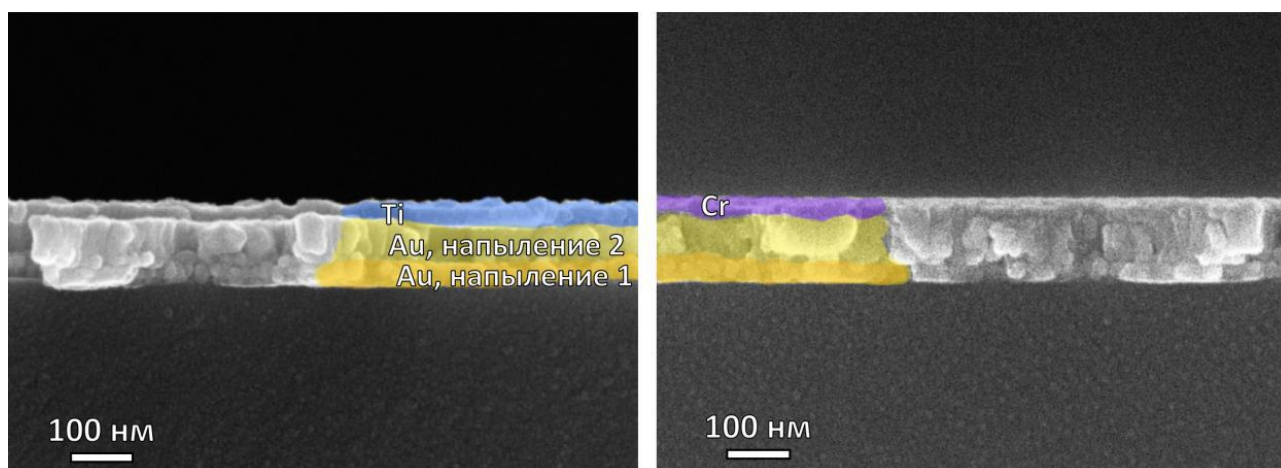


Рисунок 6. Микрофотографии сколов полученных плёнок Au/Cr и Au/Ti

Далее часть плёнок Au/Cr и Au/Ti помещалась на нагревательную плитку при 300°C для окисления плёнок Cr и Ti и превращением в оксидные плёнки. Далее на каждую из подложек (размерами  $\sim 8 \times 8$  мм) наносилось по 7 мкл реакционного полииодидного расплава (РПР) состава  $MAI_4$  (Рисунок 7), который был предварительно приготовлен нами смешением рассчитанных количеств порошков  $I_2$  и  $MAI$  при комнатной температуре.

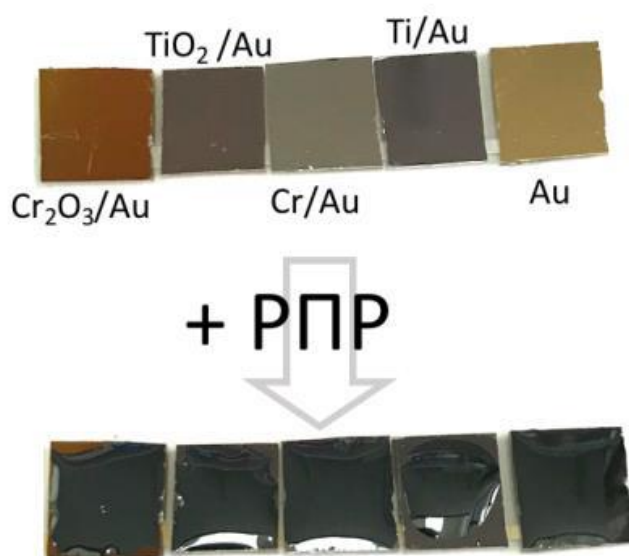
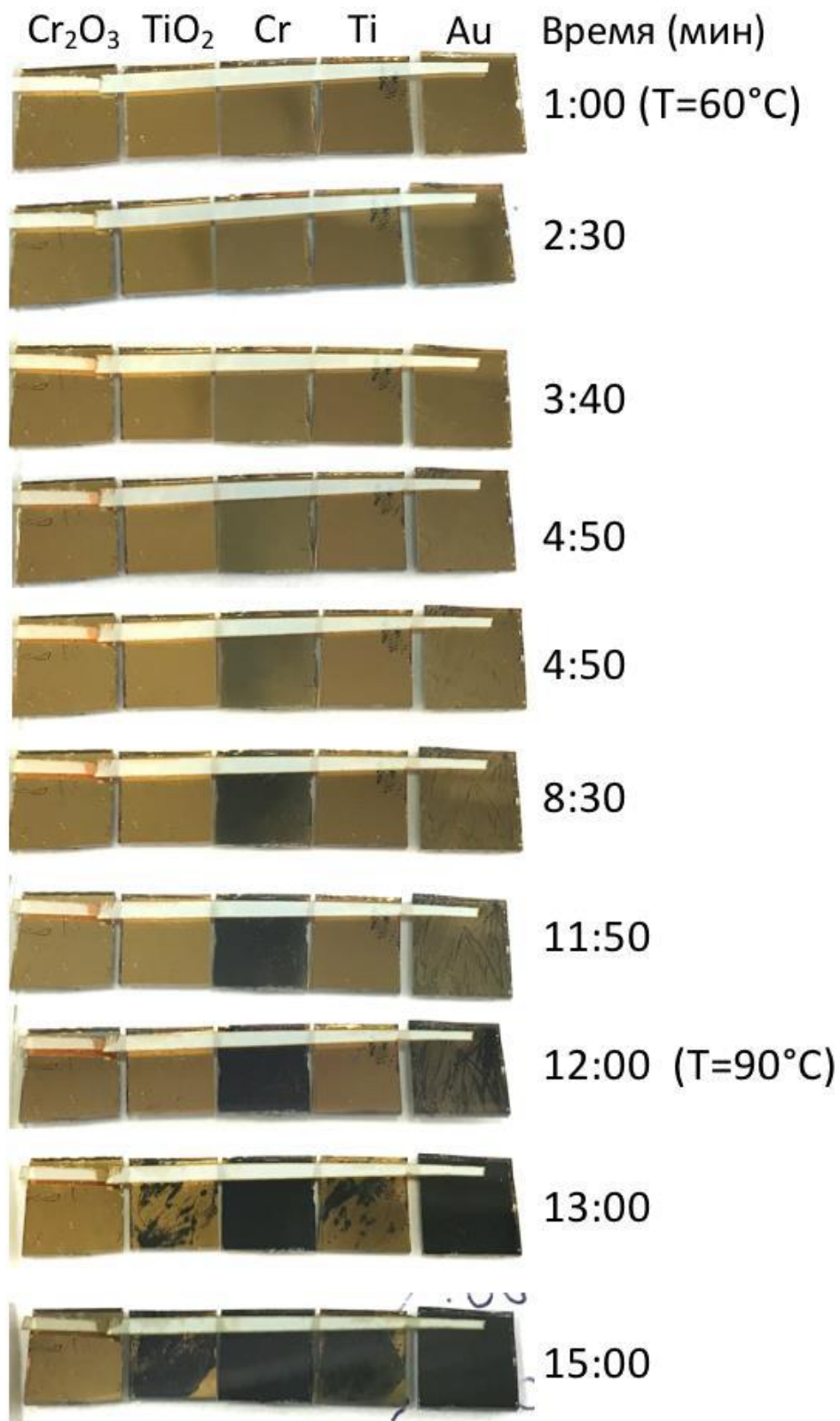


Рисунок 7. Подложки до и после нанесения расплава  $MAI_4$ .

Плёнки фиксировались на предметном стекле и помещались на нагревательную плитку при температуре 60°C. Периодически стекло с подложками снимали с плитки для фотографирования обратной поверхности подложек. Известно, что продукты реакции золота с расплавами  $MAI-I_2$  обладают чёрной окраской, таким образом, об устойчивости полученных защитных плёнок можно судить о скорости потемнения золота с обратной стороны подложек (Рисунок 8). Для ускорения реакции на 12-й минуте эксперимента температура нагревательной плитки была увеличена до 90°C.





*Рисунок 8. Фотографии обратной стороны подложек в ходе реакции расплава MAI-I<sub>2</sub> с подложками.*

Было обнаружено, что чистые плёнки золота и плёнки с покрытием Cr потемнели быстрее остальных, а самыми стабильными оказались плёнки Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au, что может быть следствием очень плотной кристаллической решётки Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На Рисунке 9 приведено увеличенное изображение обратной стороны подложек по окончании эксперимента.

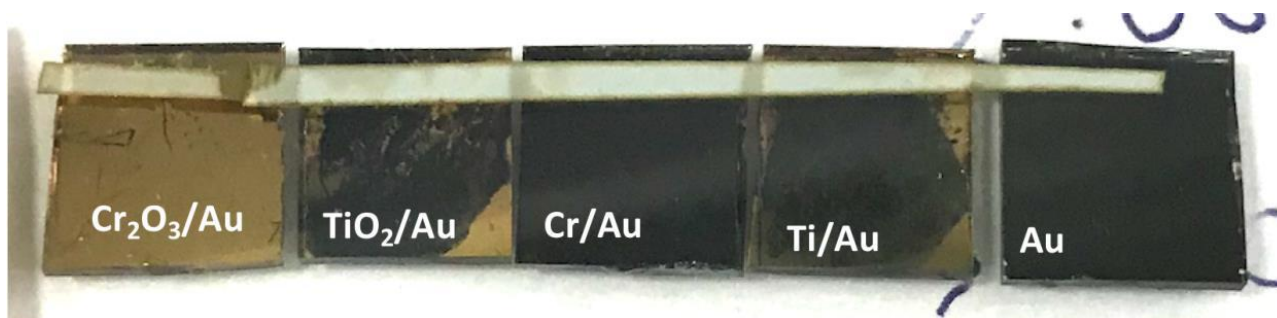


Рисунок 9. Фотографии обратной стороны подложек по окончании эксперимента.

В ходе работы было обнаружено, что в случае наличия плёнки Cr, слой золота реагирует с расплавом MAI-I<sub>2</sub> быстрее, чем в случае его отсутствия, что требует дополнительных исследований и предположительно связано с большей проницаемостью для расплава смешанных продуктов реакции Cr, Au и MAI-I<sub>2</sub> в сравнении с продуктом реакции с чистым золотом.

### Выводы, заключение, перспективы

В результате выполнения данной работы были сделаны следующие выводы и получены следующие навыки:

- В ходе выполнения работы был освоен процесс получения тонких металлических слоёв на стеклянных подложках методом вакуумного термического напыления и изучены основы растровой электронной микроскопии как метода исследования наноразмерных особенностей строения материала.
- Метод термического вакуумного напыления позволяет получить подложки Au, Ti/Au, Cr/Au с толщинами слоёв  $\approx 105$ , 20 и 18 для Au, Cr и Ti соответственно.
- Окисление на воздухе при нагревании позволяет получить полупрозрачные биметаллические двухслойные пленки TiO<sub>2</sub>/Au, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au.
- Установлено, что наибольшей химической стабильностью по отношению к расплавам MAI-I<sub>2</sub> обладают двухслойные пленки Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au. Также увеличение стабильности было обнаружено в случае использования отожжённых и неотожжённых плёнок Ti/Au. Таким образом, тонкие плёнки Ti и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> предположительно являются перспективным защитным материалом для золотого контакта в перовскитных солнечных ячейках.

В дальнейшей работе нами будут собраны тестовые перовскитные солнечные ячейки и будет изучено влияние наличия защитных слоёв Ti и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на функциональные характеристики полученных устройств.

### Список цитированных источников

1. Domanski, K., Correa-Baena, J. P., Mine, N., Nazeeruddin, M. K., Abate, A., Saliba, M., ... & Grätzel, M. (2016). Not all that glitters is gold: Metal-migration-induced degradation in perovskite solar cells. *ACS Nano*, 10(6), 6306-6314.
2. Shlenskaya N. N. et al. Light-induced reactivity of gold and hybrid perovskite as a new possible degradation mechanism in perovskite solar cells // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018.
3. Peilis N. et al. Fully printable mesoscopic perovskite solar cells; effect of NiO layer on the device performance // 2016 23rd Int. Work. Act. Flatpanel Displays Devices. 2016. P. 249–230.

4. Guarnera S. et al. Improving the long-term stability of perovskite solar cells with a porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> buffer layer // J. Phys. Chem. Lett. 2015. Vol. 6, № 3. P. 432–437.
5. Li Z. et al. Carbon nanotubes as an efficient hole collector for high voltage methylammonium lead bromide perovskite solar cells // Nanoscale. 2016. Vol. 8, № 12. P. 6352–6360.
6. Li M.-H. et al. Inorganic p-type contact materials for perovskite-based solar cells // J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry. 2015. Vol. 3, № 17. P. 9011–9019.
7. Shlenskaya N.N. et al. Light-induced reactivity of gold and hybrid perovskite as a new possible degradation mechanism in perovskite solar cells // J. Mater. Chem. A. 2018. Vol. 6, № 4. P. 1780–1786.
8. Химические свойства неорганических веществ. Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. Р. А. Лидина. М.: Химия, 2000.