

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТНЫЙ СЛОЙ НАНОСТОЛБИКОВ АНОДНОГО ОКСИДА НИОБИЯ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Гога А.В., Озимко И.Д., Карженевская В.Ю.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
Минск, Республика Беларусь

Плиговка А.Н. – канд. техн. наук, с. н. с. НИЛ 4.10 «Нанотехнологии»

Позняк А.А. – канд. физ.-мат. наук, доцент

Методом электрохимического анодирования сформирован двумерный массив наностолбиков оксида ниобия высотой 551 нм и диаметром 43 нм. Предложена и обоснована методика создания высокоэффективного материала для фотовольтаического преобразователя путём модифицирования массива наностолбиков оксида ниобия стабильным и эффективным перовскитом ( $FA_{0,75}MA_{0,15}PbI_3$ )( $CsPbBr_3$ )<sub>0,1</sub>. Предложена и обоснована конструкция высокоэффективного фотопреобразователя на основе разработанных наноматериалов.

Перовскиты – это многообещающие материалы, обладающие рядом преимуществ: высокая экономичность, возможность создания ячеек большой площади, например, с помощью 3D печати [1], высокая эффективность преобразования солнечной энергии и др. Предельная теоретическая эффективность перовскитной солнечной ячейки составляет 31% [2], а созданные в лабораторных условиях образцы обладают эффективностью более 20% [3]. Однако при структурировании данного материала возникает ряд сложностей: подбор подходящих по морфологии и составу дополнительных слоев для эффективного распределения свободных носителей заряда с активного слоя к электродам, оптические потери в рабочем диапазоне устройств, деградация устройства под действием света, тепла, кислорода и др. факторов. На наш взгляд, одним из возможных методов устранения перечисленных конструктивных недостатков может быть использование двумерных массивов наностолбиков оксида ниобия (МНОН) в качестве электронного транспортного слоя (ЭТС) для устойчивого к внешним условиям перовскитного материала. Ранее сообщалось о возможных путях преодоления перечисленных недостатков за счёт использования развитой поверхности, на которую наносят перовскит, например, применение слоя наноиголок оксида титана, используемого как ЭТС для повышения эффективности перехода электронов с активного перовскитного слоя и улучшения морфологии межслойного пространства [4]. Длина и диаметр наноиголок составлял 550 нм и 100 нм соответственно; эти морфологические параметры обусловлены особенностями нанесения перовскита на поверхность наноиголок, а также толщиной перовскитного слоя, который составлял 600 нм. К тому же, длина наноиголок была обусловлена оптическими особенностями данной структуры, так как проведенные исследования [5] влияния массива диэлектрических наноконусов в качестве основания для перовскита показали, что длине наноконуса, близкая к 550-600 нм, положительно сказалась на оптических характеристиках. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что оптимальными морфологическими параметрами структурных элементов МНОН являются длина и диаметр наностолбика 550 и 50 нм соответственно. Следует отметить, что перовскитные солнечные элементы (ПСЭ), в которых в качестве ЭТС использовался планарный слой оксида ниобия с активным слоем  $MAPbI_3$  ( $MA = CH_3NH_3$ ), показали достаточно высокую эффективность 17% [6], что подтверждает хорошую совместимость органических перовскитов и оксида ниобия.

Помимо улучшения характеристик ЭТС, необходимо повышение стабильности перовскитного материала, например, в работе [7] предложены методы создания перовскитного материала смешанного состава: предложено использовать смесь  $(FAPbI_3)_{1-x}(MAPbBr_3)_x$  ( $FA = HC(NH_2)_2$ ). Согласно исследованиям, проведенным в этой работе, наибольшая эффективность достигается при таком соотношении компонентов, когда  $x = 0,15$ . Также можно получить и полностью неорганический перовскитный материал  $CsPbBr_3$ , обладающий высокой стабильностью, однако данный материал обладает широкой запрещенной зоной, равной 2,3 эВ, и в силу этого не подходит для создания высокоэффективного солнечного элемента, где активный слой был бы полностью представлен данным материалом, поэтому предлагается использовать неорганический перовскит в качестве стабилизирующего компонента в органическом перовските. В работе [8] показано, что в соединениях с органическим перовскитом  $(MAPbI_3)_{1-x}(CsPbBr_3)_x$ , наиболее эффективным оказалось устройство при  $x = 0,1$ , при добавлении больших количеств  $CsPbBr_3$  снижается эффективность фотопреобразования. В работе [9] говорится о получении солнечного элемента с повышенной стабильностью при использовании двухслойной системы перовскита и дополнительного верхнего слоя  $(FAMACs)PbI_{3-x}Br_x/(CH_3)_3SPbI_3$ , где  $(FAMACs)PbI_{3-x}Br_x$  показал себя как перспективный материал, обладающий высокой эффективностью в сочетании с высокой продолжительностью работы без снижения характеристик.

В данной работе предложено создание материала для фотовольтаического преобразователя путём формирования МНОН с заданными морфологическими характеристиками методом электрохимического анодирования и их последующей химической модификации высокоэффективными и стабильными перовскитами смешанного состава  $(FA_{0,75}MA_{0,15}PbI_3)(CsPbBr_3)_{0,1}$ .

Формирования МНОН является воспроизводимым и отработанным процессом. Для создания таких массивов на кремниевые пластины путём магнетронного напыления наносят двухслойные системы Al/Nb с заданным соотношением толщин металлов. Затем методом электрохимического анодирования проводят их

электрохимическое анодирование: вначале верхнего алюминия в 0,4 М водном растворе щавелевой кислоты при напряжении 37 В, после чего в 1%-м водном растворе лимонной кислоты необходимо реанодировать в гальваностатическом режиме подслои ниобия до напряжении 300 В. Перед процессом модификации МНОН необходимо удалить пористый анодный оксид алюминия (ПАОА), после чего можно приступить к следующей стадии – нанесению модифицирующего перовскитного слоя. Для проведения модифицирования прекурсоры  $PbI_2$ ,  $MAI$ ,  $PbBr_2$ ,  $CsBr$ ,  $FAI$  необходимо растворить в смеси гамма-бутиролактон : диметилсульфоксид = 70 мл : 30 мл) в следующих концентрациях: 0,096 М  $PbBr_2$ , 0,096 М  $CsBr$ , 0,864 М  $PbI_2$ , 0,72 М  $FAI$ , 0,144 М  $MAI$ . Приготовленный раствор дозатором следует нанести на МНОН и раскатать спин-коатером при  $1500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  в течение 10 с. Затем при скорости  $5000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  на раскатанный слой перовскита следует накапать 3 мкл хлорбензола с поддержанием заданной скорости вращения в течение 30 с для более равномерного испарения растворителя. После чего подложку следует поместить в термостатированную печь для кристаллизации перовскита в один сплошной слой, при этом нагревание следует проводить в 3 этапа:  $70 \text{ }^\circ\text{C} - 30 \text{ мин}$ ,  $110 \text{ }^\circ\text{C} - 30 \text{ мин}$  и при  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 мин.

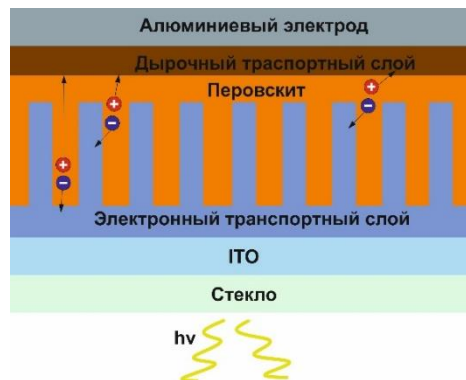


Рисунок 1– Схематическое изображение архитектуры перовскитного фотопреобразователя и принципа его функционирования

Электронно-микроскопические исследования сформированных по описанной методике МНОН показали, что высота наностолбиков составила 551 нм, а диаметр – 43 нм. Анализ литературных источников показал, что сформированные МНОН могут быть использованы как ЭТС для фотопреобразователя, так как они обладают необходимыми полупроводниковыми свойствами [10] и весьма развитой, благодаря наноструктурированию, поверхностью, что способствует повышению эффективности фотопреобразования по сравнению с планарным аналогом, так как позволяет улучшить переход электронов с активного слоя к ЭТЛ. Кроме того, возможность управляемого формирования МНОН с заданными характеристиками позволяет концентрировать свет, что повышает абсорбцию в активном слое перовскита. Конструкция фотопреобразователя, представленная на рисунке, способна эффективно и быстро распределять электроны со всего объема перовскита за счет увеличения поверхности раздела фаз, что снижает вероятность рекомбинации основных носителей заряда, а также повышает эффективность фотопреобразования и увеличивает выходное напряжение. Фотопреобразователь на основе модифицированного перовскитом МНОН, показанный на рисунке, имеет следующий порядок расположения слоев: стекло/ITO/МНОН/ $(FA_{0,75}MA_{0,15}PbI_3)(CsPbBr_3)_{0,1}$ /ДТС/Алюминиевый электрод ( $ITO = \text{indium tin oxide}$ ). Данный преобразователь работает следующим образом: когда квант света проходит через покровное стекло, слой ITO и электронный транспортный слой, он попадает на слой перовскита, имеющий развитую поверхность благодаря структурированию МНОН, затем квант света поглощается в перовскитном слое, образуя пару свободных носителей заряда – дырку и электрон, далее электрон переходит на ЭТС, затем на ITO, а дырка переходит на дырочный транспортный слой, затем на алюминиевый электрод.

Таким образом, в данной работе методом электрохимического анодирования были сформированы МНОН с высотой и диаметром наностолбиков 551 нм и 43 нм соответственно, предложена методика их модификация гибридным перовскитом  $(FA_{0,75}MA_{0,15}PbI_3)(CsPbBr_3)_{0,1}$ , который обладает высокой эффективностью и стабильностью. Как итог была предложена и обоснована конструкция высокоэффективного фотопреобразователя на основе модифицированных МНОН и в общих чертах рассмотрен механизм его функционирования.

#### Список использованных источников:

1. Li, Shao-Gang. Inkjet printing of  $CH_3NH_3PbI_3$  on a mesoscopic  $TiO_2$  film for highly efficient perovskite solar cells / Shao-Gang Li [et.al] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – Vol. 3. – P. 9092 – 9097.
2. Wei, E. I. Sha. The efficiency limit of  $CH_3NH_3PbI_3$  perovskite solar cells / Wei E. I. Sha [et.al] // *Applied Physics Letters*. – 2015. – Vol. 106, № 22. – P. 221104.
3. Jiang, Q. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells / Q. Jiang [et.al] // *Nature Photonics*. – 2019. – Vol. 13. – P. 460 – 466.
4. Zhang, X. Sn-Doped  $TiO_2$  Nanorod Arrays and Application in Perovskite Solar Cell / X. Zhang [et.al] // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4. – P. 64001 – 64005.
5. Qiu, Y. Efficient solar-driven water splitting by nanocone  $BiVO_4$ -perovskite tandem cells / Y. Qiu [et.al] // *Sci. Adv.* – 2016. – Vol. 2, № 6. – P. 1501764.
6. Ling, X. Room-Temperature Processed  $Nb_2O_5$  as the Electron Transporting Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells / X. Ling [et.al] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2017. – Vol. 9, № 27. – P. 23181 – 23188.
7. Xie, L. Understanding the Cubic Phase Stabilization and Crystallization Kinetics in Mixed Cations and Halides Perovskite Single Crystals / L. Xie [et.al] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 139, № 9. – P. 3320 – 3323.
8. Niu, G. Controlled orientation of perovskite films through mixed cations toward high performance perovskite solar cells / G. Niu [et.al] // *Nano Energy*. – 2016. – Vol. 27. – P. 87 – 94.
9. Elsenety, M. Stability Improvement and Performance Reproducibility enhancement of Perovskite Solar Cells Following  $(FA/MACs)PbI_{3-x}Br_x/(CH_3)_3SPbI_3$  Dimensionality Engineering/ M. Elsenety [et.al] // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2020. – Vol. 3, № 3. – P. 2465 – 2477.
10. Pligovka, A. Anodic Niobia Column-like 3-D Nanostructures for Semiconductor Devices / A. Pligovka, A. Lazavenka, G. Gorokh // *IEEE Transactions on Nanotechnology*. – 2019. – Vol. 18, № 125. – P. 790 – 797.