

## Наноструктурированный $\text{Al}_2\text{O}_3$ для использования в металлорганических галогенных перовскитных фотовольтаических ячейках

В.С. Будник, И.А. Кашко, А.К. Тучковский, В.В. Филиппов, Д.В. Грапов  
Белорусский государственный университет информатики и  
радиоэлектроники, Минск, Беларусь  
*e-mail: filippov@bsuir.by*

Оксиды являются незаменимыми и наиболее универсальными компонентами неорганических, органических, и гибридных перовскитовых солнечных элементов, фотодетекторов и светодиодов. Они используются как: (i) прозрачные контакты; (ii) анодные или катодные межфазные слои для выравнивания энергетических зон; (iii) наноструктуры и пористые каркасы для управления светом, улучшения эффективности сбора носителей и увеличения активной области; (iv) активные поглотители солнечной энергии. Эта универсальность обусловлена их богатыми электронными свойствами и возможностью изготовления различными недорогими вакуумными методами или из растворов в виде пленок или наноструктур. Анодный оксид алюминия является одним из перспективных материалов для микро-, нано- и оптоэлектроники, так как он обладает уникальной ячеисто-пористой структурой с наноразмерными порами, высокой механической прочностью, особыми диэлектрическими и оптическими свойствами [1].

При варьировании условий анодирования возможно получение пленок анодного оксида алюминия с широким спектром структурно-морфологических и электрофизических характеристик. Это свойство дало возможность использовать такие анодные пленки в качестве носителей катализаторов, мембран для синтеза различных функциональных наноматериалов.

Хорошо известно, что для пленок пористого анодного оксида алюминия, изготовленных с использованием метода электрохимического анодирования, межпоровое расстояние ( $D_{\text{межп}}$ ) линейно увеличивается с напряжением, при котором осуществляется процесс ( $U_a$ ). Для наиболее используемых составов электролитов, таких как щавелевая и лимонная кислоты, наклон  $D_{\text{межп}} - U_a$  кривой близок к  $2,5 \text{ нм} \cdot \text{В}^{-1}$  [2].

В работе пленки пористого анодного оксида алюминия получали на алюминиевой фольге толщиной 10 мкм. Анодирование алюминиевой фольги проводили в двухэлектродной термостатированной ячейке объемом 3 л с катодом из углеродного волокна с источником питания Б5-78/7. В качестве электролита использовали водный раствор щавелевой и лимонной кислот при их соотношении 4 : 1 при  $20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Наноструктурированные пленки оксида алюминия получали в контролируемых потенциостатических режимах анодирования алюминия в течение 10 минут. После анодирования образцы тщательно промывали в дистиллированной воде.

Сформированную с одной стороны фольги пленку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отделяли путем обработки в растворе  $\text{CuCl}_2 + \text{HCl}$  при соотношении компонентов раствора – 10 : 1. Толщина отделенной от фольги оксидной пленки составляла 8–10 мкм. Пленку анодированного оксида алюминия тщательно промывали в дистиллированной воде и сушили при  $110 - 115 \text{ }^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу, после чего механически растирали. Размер частиц в порошке составлял от 20 до 100 нм.

Формирование пленки  $TiO_x$  выполняли в два этапа. На первом этапе на алюминиевую фольгу, после ее очистки ионным источником, с помощью электронно-лучевого испарения наносили пленку титана толщиной 50–60 нм. На втором этапе сформированное покрытие подвергали частичному электрохимическому анодированию на глубину 30–40 нм при напряжениях 10, 20, 30 В, в растворе, содержащем 2 масс. % щавелевой кислоты и 1 масс. % сульфаминовой кислоты

Приготовленный по вышеописанной методике наноструктурированный оксид алюминия был впервые использован в структуре металлорганических галогенных перовскитных фотовольтаических солнечных ячеек (СЯ) в качестве буферного (изолирующего) тонкого слоя в зарядово-транспортном слое *n*-типа. Поскольку длина диффузии фотовозбужденных носителей в перовските может превосходить его толщину, то рекомбинация носителей в объеме активного слоя незначительна. Одной из проблем повышения эффективности СЯ является минимизация рекомбинации зарядов на границах активного слоя. Одним из путей решения этой проблемы является создание туннельного контакта для электронов на границе с электронным зарядово-транспортным слоем для эффективного блокирования на ней дырок. Такой метод используют для кремниевых СЯ. Поскольку материал компактного слоя является диэлектриком, его толщина должна быть незначительной. Так для границы компактного слоя  $Al_2O_3 - ZnO$  оптимальная толщина составляет всего 4 Å [3], что ограничивает возможности нанесения таких тонких пленок. Для несплошных и пористых слоев  $Al_2O_3$ , нанесенных методом магнетронного распыления, оптимальная толщина составляет уже 40 нм [4].

Для использования в качестве туннельного слоя  $Al_2O_3$  были сформированы инвертированные СЯ с  $TiO_2$  в качестве транспортных слоев *n*-типа. Для увеличения площади соприкосновения с перовскитом транспортный слой *n*-типа, как правило, должен быть комбинированным, состоящим из тонкого плотного слоя  $TiO_2$  и толстого микропористого слоя  $TiO_2$ , заполненного перовскитом. В обычно формируемых более эффективных стандартных (regular) ячейках транспортный слой *n*-типа располагается на стекле с прозрачным электродом, тогда как в инвертированных наносится после транспортного слоя *p*-типа. Перовскитные СЯ на основе транспортного слоя  $TiO_2$  демонстрируют нестабильность, обусловленную фотокаталитической активностью  $TiO_2$  под действием ультрафиолета. В инвертированной СЯ этот эффект ослаблен, и ячейки оказываются более стабильными.

Также в работе были изготовлены несколько ячеек на основе метиламмония иодида свинца, плотного и микропористого  $TiO_2$  с введением пористого и наноструктурированного  $Al_2O_3$ . Подложки, представляющие собой стекло с нанесенным на него полупрозрачным покрытием *p*-типа проводимости углеродным волокном, обрабатывали в растворе хромпика с последующей отмывкой в дистиллированной воде, а затем изопропиловом спирте. Сформированная ячейка состояла из следующих компонентов: стекло (1 мм) / углеродное волокно (10 мкм) / электрон-транспортный слой (микропористый  $TiO_2$  толщиной до 1 мкм) / плотный слой  $TiO_2$  (20 нм) / алюминиевый электрод. Слой  $Al_2O_3$  толщиной 10 мкм располагался до микропористого  $TiO_2$ . Оксиды алюминия и титана пропитывали не чистым перовскитом в растворителе, а готовили комбинированный перовскит состава метиламмоний иодид свинца, легированный

10 % моноэтаноламмонием иодида свинца. Данная добавка позволила увеличить срок службы полученного перовскита в сотни раз, легко совмещалась с кристаллической структурой перовскита метиламмония иодида свинца.

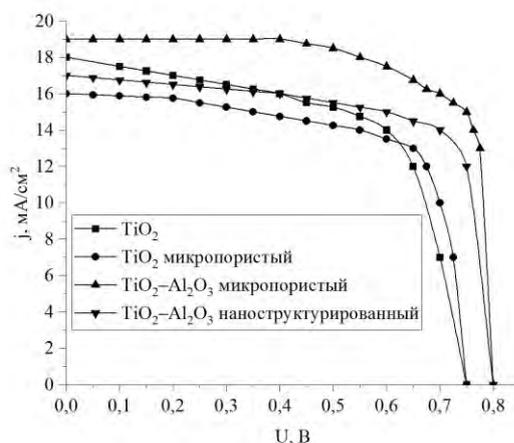


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики фотовольтаических ячеек со слоями микропористого  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и с наноструктурированным  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Из сравнения вольт-амперных характеристик фотовольтаических ячеек со слоями микропористого  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1, таблица) следует, что ячейка, содержащая  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , характеризуется большими значениями плотностей токов.

Электрические характеристики перовскитных фотовольтаических ячеек на основе комбинированного перовскита

Электрон-транспортный слой, ETL	Плотность тока короткого замыкания, $J_{sc}$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	Напряжение холостого хода, $V$ , В	Фактор заполнения, $FF$	КПД, $\eta$ , %
$\text{TiO}_2$	18	0,75	0,62	8,0
$\text{TiO}_2$ микропористый	16	0,75	0,70	8,5
$\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ микропористый	17	0,80	0,74	9,1
$\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ анодированный	19	0,80	0,80	9,8

Улучшение параметров фотовольтаических ячеек, содержащих в электронном транспортном слое наноструктурированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , доказывает и анализ спектров электрохимического импеданса; для них значения вещественной и мнимой частей импеданса лежат в области небольших значений (рис. 2), тогда как для ячеек других составов они на порядок больше. Спектры получены для диапазона частот 0,1 Гц – 100 кГц при амплитуде сигнала 10 мВ при помощи прибора Autolab PGStat302n. Эквивалентное сопротивление ячейки с наноструктурированным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на частоте 100 кГц без освещения – 75 Ом, при освещении снижается до 48 Ом. Для сравнения, аналогичные ячейки, не

содержащие слой анодированного алюминия, характеризуются значениями сопротивления 350–540 Ом без освещения, 120–145 Ом с освещением. Отсюда следует, что введение слоя наноструктурированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  снижает эквивалентное последовательное сопротивление ячейки, а значит, и ее электрические потери.

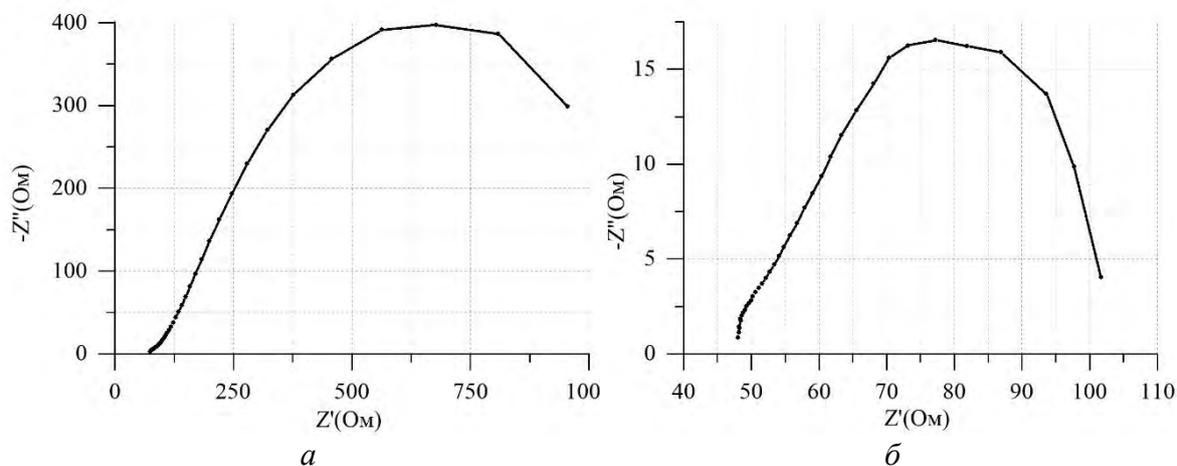


Рис. 2. Спектры электрохимического импеданса перовскитных фотовольтаических ячеек с использованием анодированного алюминия:  
*a* – в темноте, *б* – при облучении имитатором солнечного спектра

Таким образом, проведенное исследование показало перспективность включения анодированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в структуру фотовольтаических ячеек в качестве составной части электронного транспортного слоя.

#### Список использованных источников:

1. W. Lee, S.J. Park. Porous anodic aluminum oxide: Anodization and template synthesis of functional nanostructures // *Chem. Rev.* (2014), 114 (15) :7487.
2. S. Ono, M. Saito, H. Asoh. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes // *Electrochim. Acta.* (2005), 51 (5): 827.
3. H. Si, Q. Liao, Z. Zhang [et al.]. An innovative design of perovskite solar cells with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inserting at ZnO/perovskite interface for improving the performance and stability // *Nano Energy* (2015), 22 (5) : 223.
4. G. Mathiazhagan, L. Wagner, S. Bogati [et al.]. Double-Mesoscopic Hole-Transport-Material-Free Perovskite Solar Cells: Overcoming Charge-Transport Limitation by Sputtered Ultrathin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Isolating Layer // *ACS Appl. Nano Mater.* (2020), 3 (3): 2463.