

Модифицированный метиламином ацетонитрил как растворитель для создания высокоэффективных перовскитных солнечных элементов

Иванов В. С.¹

Научный руководитель – канд. ф.-м. наук Гец Д. С.¹

¹Университет ИТМО

vladimir.ivanov@metalab.ifmo.ru

Введение

Перовскитные солнечные элементы обладают высокими значениями эффективности преобразования энергии, немногим уступая кремниевой технологии, развивающейся с середины прошлого столетия. Рекордным значением на данный момент является 26,12% [1]. Тем не менее, существует большое количество задач, которые все еще необходимо решить в этой области: масштабирование технологии получения перовскитных пленок [2], увеличение их стабильности, выбор материалов. Несмотря на то, что жидкостные методы нанесения перовскитных пленок являются технологически простыми, процесс их кристаллизации остается одним из важнейших этапов, сильно влияющим на качество материала и устройств на его основе [3]. Формирование больших площадей ограничено необходимостью проливания антирастворителя для кристаллизации. Использование классических растворителей также ограничивает выбор транспортных материалов, так как раствор ДМФ и ДМСО не способен сформировать однородную пленку на поверхности гидрофобных полимеров, таких как РТАА, Poly-TPD и т.д. [4]. Их замена на ацетонитрил, обладающий меньшей вязкостью, температурой кипения и слабой водородной связью молекул, по сравнению с ДМФ и ДМСО, в качестве растворителя прекурсоров перовскита позволит решить эту проблему. Однако, в силу малой энергии координационного взаимодействия с катионом Pb^{2+} , соль PbI_2 в чистом ацетонитриле не растворяется, а выпадает в осадок. Растворимость может быть достигнута модификацией ацетонитрила метиламином [5]. В данной работе показано, что использование ацетонитрила, модифицированного метиламином, позволяет сформировать однородные перовскитные пленки $MAPbI_3$ на поверхности гидрофобных полимеров в одностадийном технологическом процессе. Солнечные элементы на их основе демонстрируют высокие значения эффективности преобразования энергии как в случае центрифужного, так и в случае масштабируемого ракового методов нанесения.

Основная часть

Первым этапом работы стало исследование угла краевого смачивания перовскитных капель, полученных из двух разных растворов: классическая смесь ДМФ и ДМСО и модифицированный метиламином ацетонитрил. Измерение проводилось на пяти разных дырочных транспортных материалах, используемых в инвертированных перовскитных солнечных элементах: гидрофобные полимеры РТАА, Poly-TPD, P3HT; а также классические PEDOT:PSS и CuSCN. Было показано, что использование модифицированного растворителя приводит к уменьшению угла краевого смачивания почти в 3 раза: для РТАА с 37° до 10° . Благодаря этому была сформирована однородная равномерная черная перовскитная пленка $MAPbI_3$, в то время как использование смеси ДМФ и ДМСО приводит к частичной кристаллизации малых областей перовскита на поверхностях РТАА и Poly-TPD. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что сформированная пленка является поликристаллической со средним размером зерен 200 нм для полимеров РТАА и Poly-TPD.

Полученные перовскитные пленки были исследованы методом времяразрешенной спектроскопии фотолюминесценции и рентгеноструктурным дифракционным анализом. Кривые затухания сигнала фотолюминесценции были аппроксимированы двумя экспонентами в соответствии с феноменологической моделью. Результаты показали, что наибольшим средним значением времени жизни носителей заряда обладает перовскит, полученный на полимере РТАА: 140 нс; далее идет полимер Poly-TPD с 132 нс. Большие значения этой величины указывают на меньшее количество дефектов в сформированной пленке и границе перовскит/транспортный слой. Полученные дифрактограммы демонстрируют образование тетрагональной фазы MAPbI_3 , стабильной при комнатной температуре, при использовании модифицированного растворителя.

На основе пленок были собраны инвертированные перовскитные солнечные элементы с архитектурой ИТО/дырочный транспортный материал/ $\text{MAPbI}_3/\text{C}_{60}/\text{VSP}/\text{Ag}$. Наибольшее значение эффективности преобразования энергии было продемонстрировано в устройстве с РТАА в качестве дырочного транспортного материала вследствие высокого значения коэффициента заполнения. Этот параметр отражает потери в перовските и указывает на высокое качество полученной пленки. Рекордное значение в 19,5% было получено центрифужным методом нанесения активного материала. С помощью масштабируемого ракельного были получены устройства, демонстрирующие 18,5%.

Выводы

Таким образом, было показано, что использование ацетонитрила, модифицированного метиламином, в качестве растворителя прекурсоров перовскита MAPbI_3 позволяет получать однородные поликристаллические пленки тетрагональной фазы в одностадийном процессе нанесения. Кристаллизация перовскита не требует дополнительных обработок поверхности дырочных транспортных материалов, а также использования антирастворителя. Разработанный метод может стать основой для масштабирования технологии нанесения перовскитных пленок.

Литература

1. Wan Z. et al. Bipyridine-Thiosumanene Isomeric Lewis Bases for Synergistic Defect Passivation and Hole Extraction Enables Over 26% Efficient Perovskite Solar Cells // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2025. V. 64, № 37. P. e202510255. <https://doi.org/10.1002/anie.202510255>
2. Wang F. et al. Recent progress of scalable perovskite solar cells and modules // *Energy Reviews*. 2022. V. 1, № 2. P. 100010. <https://doi.org/10.1016/j.enrev.2022.100010>
3. Choi H. et al. A Review on Reducing Grain Boundaries and Morphological Improvement of Perovskite Solar Cells from Methodology and Material-Based Perspectives // *Small methods*. 2019. V. 4. № 5. P. 1900569. <https://doi.org/10.1002/smt.201900569>
4. Wang Y., et al. PTAA as Efficient Hole Transport Materials in Perovskite Solar Cells: A Review // *Solar RRL*. 2022. V. 6. № 8. P. 2200234. <https://doi.org/10.1002/solr.202200234>
5. Noel N. K. et al. A low viscosity, low boiling point, clean solvent system for the rapid crystallisation of highly specular perovskite films // *Energy & Environmental Science*. 2017. V. 10. P. 145-152. <https://doi.org/10.1039/C6EE02373H>