

УДК 53.08

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ НА ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИКИ

© 2024 г. М. В. Авдеев^{a, b, *}, Т. В. Тропин^a, В. В. Садилов^a

^aЛаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия

^bГосударственный университет “Дубна”, Дубна, Московская область, 141980 Россия

*e-mail: avd@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 10.04.2024 г.

После доработки 14.06.2024 г.

Принята к публикации 14.06.2024 г.

Гибридные перовскитные материалы на основе металлоорганических структур привлекают большое внимание, так как позволяют достичь достаточно высокой конверсии солнечного излучения в фототок при сравнительной простоте производства. Представлен модельный анализ возможности экспериментального детектирования и характеристики слоя галогенида свинца, образующегося на границе внутреннего раздела при деградации пленки гибридного перовскитного фотовольтаика, посредством нейтронной рефлектометрии в режиме *in situ*. Из сравнения расчетных кривых зеркального отражения выделены соотношения между параметрами компонентов системы, при которых, несмотря на слабые в целом изменения кривых, удастся в той или иной мере проследить эволюцию обозначенного слоя.

Ключевые слова: нейтронная рефлектометрия, тонкие пленки, материалы для фотовольтаики, гибридные перовскитные материалы, солнечные батареи.

DOI: 10.31857/S1028096024100152, EDN: SGOYSA

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время важной практической задачей являются исследования и разработки в области возобновляемой энергетики, в частности в развитии эффективных и экономичных солнечных батарей третьего поколения. В этой связи большое внимание привлекают органо-неорганические гибридные перовскитные материалы на основе металлоорганических структур [1–11] вида $APbX_3$ (где A — одновалентный органический или неорганический катион, а X — анион галогена). Галогениды с кристаллической структурой, подобной природному перовскиту, позволяют достичь высокой конверсии солнечного излучения в фототок [2]. Основные представители данного класса материалов: йодоплумбат метиламмония (MAPI), йодоплумбат формамидиний (FAPI), бромоплумбат метиламмония, бромоплумбат цезия и их смешанных соединений. КПД таких солнечных элементов достигают ~25%, что сравнимо с лучшими образцами первого поколения солнечных элементов [3]. В сравнении с класси-

ческими фотовольтаиками данные материалы отличает простота изготовления. Вместе с тем, существенным препятствием на пути внедрения тонкопленочных солнечных элементов этого типа является их слабая долговременная устойчивость в условиях повышенной влажности и температуры. Причину этого связывают с деградацией перовскитного слоя из-за разделения фаз. Важной задачей в этой области является решение проблемы стабилизации тонких перовскитных слоев при сохранении их эффективности.

Перспективным в структурных исследованиях обозначенных систем видится применение *in situ* нейтронной рефлектометрии (НР), с помощью которой можно отслеживать эволюцию тонкопленочных солнечных элементов в различных условиях. Нейтронная рефлектометрия, благодаря высокой проникающей способности тепловых нейтронов, позволяет исследовать неразрушающим образом скрытые границы раздела в тонких пленках при изменении параметров окружающей среды. Так, НР в режиме зеркального отражения

пробовалась в [12] для получения информации о внутренней границе раздела смешанной перовскитной пленки для солнечных батарей в комнатных условиях. Использовалась классическая схема эксперимента, когда пучок нейтронов направляется из воздуха на внешнюю поверхность пленки, нанесенную на кремниевую подложку. Несмотря на предельную для данного метода толщину пленки (> 500 нм), которая используется на практике, анализ кривых зеркального отражения от внешней границы раздела позволил определить наличие тонкого слоя PbI_2 между подложкой и перовскитом и его рост в процессе деградации пленки. Ясно, что из-за большой рабочей толщины пленки такая схема эксперимента НР не позволяет проводить масштабные исследования.

В данной работе мы рассматриваем теоретически возможность реализации НР для данного вида систем в геометрии, аналогичной при изучении электрохимических границ раздела с жидким электролитом [13, 14]. В такого рода эксперименте плоский нейтронный пучок проходит через монокристаллическую кремниевую подложку (толщиной порядка 1 см), на которую нанесен тонкий (толщиной менее 100 нм) металлический слой, находящийся в контакте с перовскитом, и отражается от плоской границы раздела. Отражательная способность (квадрат модуля коэффициента зеркального отражения) измеряется как функция, зависящая от величины q_z — проекции вектора рассеяния на ось Z , перпендикулярной границе раздела сред, и используется для получения профиля плотности длины рассеяния (ПДР) ρ , вдоль оси Z . Задача эксперимента заключается в обнаружении и анализе временных изменений профиля ПДР при помещении пленки в различные температурные и влажностные условия. Формирование тонкого слоя галогенида свинца должно приводить к изменениям в начальной модуляции кривых отражения. Целью работы ставилось определение возможности оптимизации структуры подложка/металл/перовскит в отношении максимального изменения кривых зеркального отражения в экспериментах по нейтронной рефлектометрии при формировании промежуточного слоя галогенида свинца. Учитывается также фактор окисления исходной металлической пленки, т.е. наличие дополнительного оксидного слоя на ее поверхности, который находится в контакте с перовскитом. Для варьирования контрастов в системе рассматривается возможность изменения плотности длины рассеяния металлического слоя за счет использования квазиоднородных низкопериодических гетеро-

структур из металлов с большой разницей в ПДР [15]. Данный способ является альтернативным к существенно более дорогому и менее контролируемому способу варьирования контрастов за счет изотопного замещения водород/дейтерий в твердой и сильнозернистой перовскитной пленке.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Принципиальная схема эксперимента по зеркальному отражению в нейтронной рефлектометрии для границы раздела подложка/металл/оксид металла/перовскит представлена на рис. 1а. Плоский пучок нейтронов направляется на границу раздела через массивный монокристаллический блок кремния, в который он проникает через достаточно широкий торец (толщина 1–1.5 см), проходит до исследуемой границы раздела, отражается и выходит через противоположный торец кристалла. Вследствие практически перпендикулярного падения на торцы кристалла нейтроны от них не отражаются. При этом полное поглощение (падающий пучок плюс отраженный) при проходе через кристалл кремния не превышает 20%. Поверхность кремния покрыта металлической пленкой с небольшим оксидным слоем на который осаждается пленка перовскита толщиной > 100 нм. На практике для этого используется метод спин-коутинга (spin-coating). Получаемая пленка обладает высокой зернистостью. В первом приближении данный компонент рассматривается как однородная бесконечная среда.

Модельный профиль ПДР, соответствующий экспериментальной схеме, дан на рис. 1б. Задачей эксперимента ставится определение по кривой зеркального отражения $R(q_z)$ толщины и ПДР нового дополнительного слоя (предположительно PbI_2) при помещении системы во внешнюю среду с определенной температурой и влажностью. Для варьирования чувствительности здесь изменяется ПДР металлического слоя Me , представляющего собой многослойную структуру бислоев $\text{Ti}/\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$ с малой толщиной бислоя (~ 1.5 нм), которую для рабочего диапазона q_z до 1 нм^{-1} можно считать однородной [15]. Использование вместо чистого Ni соединения $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$ обусловлено отсутствием в нем ферромагнитного упорядочения. Использование чистого Ni приводит к дополнительному магнитному рассеянию нейтронов и усложняет эксперимент. ПДР такой квазиоднородной структуры варьируется за счет разных толщин Ti и $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$ в бислое и может потенциально изменяться в диапазоне от $-1.925 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (только Ti) до $8.632 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (только $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$). Поверх данной гетерострукту-

ры наносится слой Ti, окисляемый далее на воздухе с конечной толщиной оксида ~ 2.5 нм [16]. ПДР компонент гетерогенной границы раздела приведены в табл. 1.

Дальнейшее рассмотрение повторяет, по сути, подход работы [17]. Отличием является то, что варьирование контраста между компонентами осуществляется не за счет изменения ПДР компонента поверх металлического слоя (слой перовскита), а за счет изменения ПДР самого металлического слоя. Также принципиальным моментом является наличие оксидного слоя на металлической пленке; в предыдущих исследованиях этот эффект считался паразитным. На практике ультратонкие слои TiO_2 улучшают транспортные свойства слоя перовскита.

Настоящее рассмотрение проблемы необходимо для описания общей картины при появлении дополнительного небольшого слоя и определение условий, при которых данный слой может быть обнаружен с помощью НР.

Как было отмечено в [14], чувствительность кривой отражения к появлению малого слоя сложным образом зависит от абсолютных значений и разностей ПДР между слоями исходной системы. Из общих соображений ясно, что особые точки по чувствительности следует ожидать при равенстве ПДР отдельных компонент, разделенных другими компонентами.

В следующем разделе рассмотрены изменения кривой отражения для разных значений ПДР металлического слоя при появлении и росте дополнительного небольшого слоя PbI_2 поверх TiO_2 . Анализ проводится на основе сравнения модельных кривых отражения (программа Motofit в пакете IgorPro [18]). Кривые рассчитывались в диапазоне $q_z = 0.05 - 1 \text{ нм}^{-1}$ с равномерным разрешением $\Delta q_z/q_z = 0.05$. Максимальное q_z ограничивается возможностью использования квазиоднородного слоя металла, а также является типичным для in situ экспериментов. Межслойные шероховатости задавались на уровне 0.5 нм. Фоновое значение отражательной способности составляло 1.0×10^{-5} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматриваемая слоистая система: Si/SiO₂ 2.5 нм/Me 30 нм/TiO₂ 2.5 нм/PbI₂ [0–5 нм]/MAPI.

Таблица 1. ПДР компонент рассматриваемой гетерогенной границы раздела в единицах 10^{10} см^{-2}

Si	SiO ₂	MAPI	PbI ₂	TiO ₂	Ti	Ni _{0.9} Mo _{0.1}
2.074	4.186	0.5	1.606	2.6	–1.925	8.632

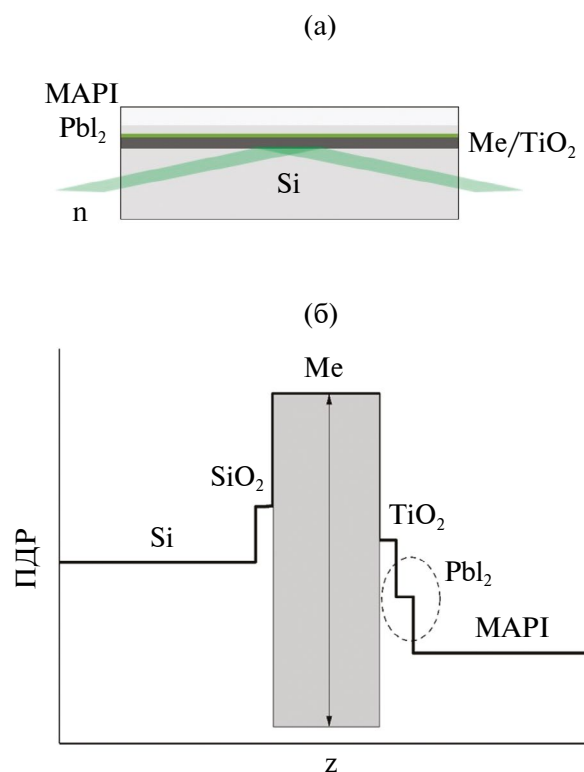


Рис. 1. Схема эксперимента по зеркальному отражению в нейтронной рефлектметрии на системе Si/SiO₂/Me/TiO₂/PbI₂/MAPI (а) и соответствующий ему профиль ПДР с обозначениями параметров компонент (б). Под Me подразумевается квазиоднородный мультислойный Ti/Ni_{0.9}Mo_{0.1} с варьированием ПДР посредством изменения соотношения между толщин подслоев от Ti до Ni_{0.9}Mo_{0.1} (табл. 1). Штриховым кружком выделен слой PbI₂, образующийся при деградации пленки MAPI, который необходимо обнаружить и получить его параметры (толщину и ПДР).

В качестве Me брался модельный квазиоднородный мультислой Ti/Ni_{0.9}Mo_{0.1} с разным соотношением толщин подслоев. ПДР эффективного слоя принимала значения: $-1.925, 2.6, 4.2, 8.632 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Толщина слоя Me выбрана максимально возможной с точки зрения качественного напыления многослойной квазиоднородной структуры (число бислоев ~ 20 , толщина бислоя 1.5 нм). Такая толщина обеспечивает ~ 5 пиков

на кривой зеркального отражения в рассматриваемом интервале q_z . Толщина слоя PbI_2 варьировалась от 0 до 5 нм и принимала значения: 0, 2.5, 5 нм. Эволюция расчетных кривых зеркального отражения для разных плотностей Me с увеличением толщины слоя PbI_2 представлена на рис. 2. В случаях $\rho_{\text{Me}} = -1.925, 2.6, 4.2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (рис. 2а, б, в) не наблюдается полного внешнего отражения, что снижает общую интенсивность в рассматриваемом диапазоне q_z . При этом кривые для $\rho_{\text{Me}} = -1.925 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (только Ti) с ярко выраженной пиковой структурой слабо различаются при появлении и росте слоя PbI_2 (рис. 2а). Полное внешнее отражение наблюдается для $\rho_{\text{Me}} = 8.632 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (только $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$). Это повышает общую интенсивность и, так же, как и для слоя Ti , обуславливает ярко выраженную пиковую структуру кривых отражения. Однако, эффект слоя PbI_2 очень мал и не может наблюдаться в ре-

альном эксперименте из-за малой разности между кривыми (рис. 2г). При понижении ПДР слоя до $\rho_{\text{Me}} = 4.2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ общая интенсивность уменьшается, но четкая пиковая структура еще сохраняется. При этом наблюдается усиление эффекта слоя PbI_2 в виде небольших сдвигов и изменений амплитуды пиков (рис. 2в). В этом случае ситуация схожа с экспериментом НР на электрохимических границах раздела с жидкими электролитами при полном дейтерировании жидких оснований [14, 19]. Понижение ПДР металлического слоя до значений, близких к ПДР подложки, $2.074 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, приводит к максимальному эффекту слоя PbI_2 (рис. 2б). Также можно говорить о хорошей чувствительности такого эксперимента к ПДР слоя PbI_2 . На рис. 3 показано изменение кривой отражения для $\rho_{\text{Me}} = 2.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ при варьировании плотности PbI_2 из-за возможного неоднородного высаживания. Последнее будет приводить

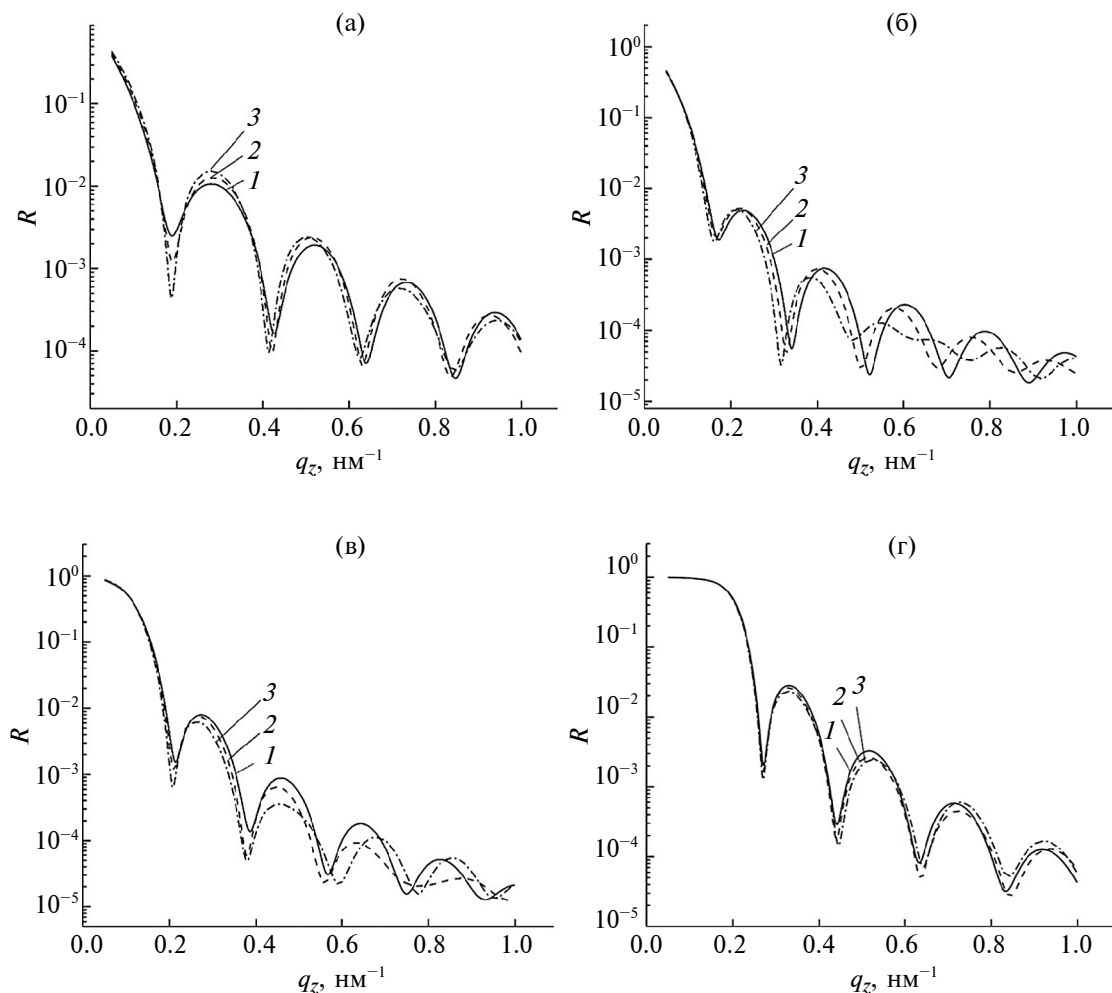


Рис. 2. Расчетные изменения кривых отражения для системы Si/SiO_2 2.5 нм/ Me 30 нм/ TiO_2 2.5 нм/ PbI_2 [0–5 нм]/МАРІ при появлении и росте слоя PbI_2 ($r = 1.606 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$) для разных значений ρ_{Me} : -1.925 (а), 2.6 (б), 4.2 (в), 8.632 (г) в единицах 10^{10} см^{-2} . Обозначение кривых для разных толщин PbI_2 : 1 (сплошная линия) — 0 нм, 2 (штрихпунктирная линия) — 2.5 нм, 3 (штриховая линия) — 5 нм.

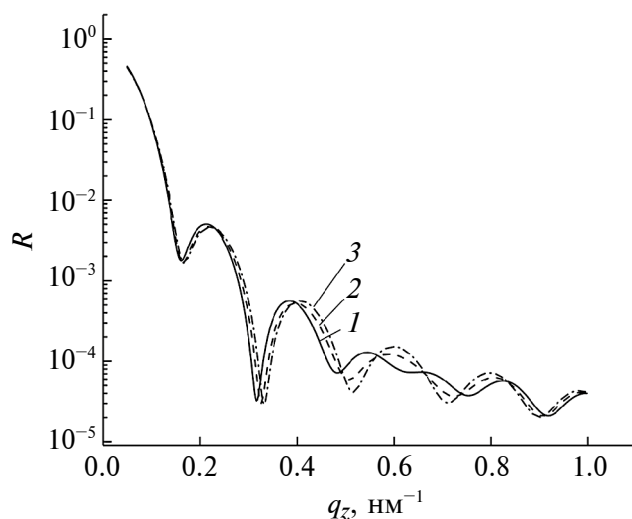


Рис. 3. Расчетные кривые отражения для системы Si/SiO₂ 2.5 нм/Me 30 нм/TiO₂ 2.5 нм/PbI₂ 5 нм/MAPbI₄ для разной плотности слоя PbI₂. ПДР металлического слоя $\rho_{Me} = 2.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Обозначение кривых для разных плотностей PbI₂: 1 (сплошная линия) — 1.606, 2 (штриховая линия) — 1.3, 3 (штрихпунктирная линия) — 1.3 в единицах 10^{10} см^{-2} .

к уменьшению ПДР по сравнению со значением в табл.1. Принимаемые значения при моделировании: 1.0, 1.3, $1.606 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Вместе с тем общая интенсивность для наилучшей ситуации в отношении эффекта слоя PbI₂ (рис. 2б) падает, а заметные изменения происходят при $q_z > 0.4$ при характерных значениях $R \sim 10^{-4}$. Данный факт требует существенно больших времен измерений и лучших фоновых условий для обеспечения статистической точности по сравнению с рис. 2в.

Таким образом, с точки зрения реального эксперимента комбинация компонент, соответствующая $\rho_{Me} = 4.2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (рис. 2в), лучше, так как позволяет более надежно зафиксировать образование слоя PbI₂. Однако чувствительность к изменению параметров данного слоя ограничена. Повышение чувствительности к изменению слоя PbI₂ при переходе к $\rho_{Me} = 2.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (рис. 2б) требует больших времен измерений, что ограничивает временное разрешение эксперимента *in situ*. Это, в свою очередь, требует организации медленной деградации пленки перовскита и образования слоя PbI₂. Чувствительность к изменению слоя PbI₂ можно повысить, переходя к дорогому дейтерированию слоя твердого перовскита, что представляет собой отдельную и непростую химическую задачу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ возможности детектирования и характеристики слоя галогенида

свинца, образующегося на границе внутреннего раздела при деградации пленки гибридного перовскитного фотовольтаика (йодоплюмбат метиламмоний), по кривой зеркального отражения в экспериментах нейтронной рефлектометрии позволяет выделить соотношения между параметрами компонентов системы, при которых, несмотря на слабые в целом изменения, удастся в той или иной мере проследить эволюцию такого слоя. Данный анализ проведен чисто с точки зрения рефлектометрии тепловых нейтронов в режиме зеркального отражения. Он позволяет наметить стратегию проведения сложного (как в отношении приготовления системы исследования, так и в отношении достижения достаточной точности) эксперимента. При всех выделенных сложностях следует однако отметить, что нейтронная рефлектометрия в данном случае является уникальным методом, позволяющим получить структурную информацию для такой глубоко скрытой границы раздела.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00281).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миличко В.А., Шалин А.С., Мухин И.С. и др. // УФН 2016. Т. 186. № 8. С. 801.
2. Park N.-G. // Mater. Today 2015. V. 18. № 2. P. 65.
3. Park N.-G., Zhu K. // Nature Rev. 2020. V. 5. P. 333.
4. Kim J.-Y., Lee J.-W., Jug H.-S., et. al. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 15. P. 7867.
5. Liu S., Guan Y., Sheng Y., et. al. // Adv. Energy Mater. 2019. V. 10. № 13. 1902492.
6. Salado M., Contreras-Bernal L., Calio L., et. al. // Mater. Chem. A 2017. V. 5. P. 10917.
7. Salado M., Calio L., Contreras-Bernal L., et. al. // Materials 2018. V. 11. P. 1073.
8. Yoo J.J., Seo G., Chua M.R., et. al. // Nature 2021. V. 590. P. 587.
9. Akbulatov A.F., Ustinova M.I., Gutsev L., et. al. // Nano Energy 2021. V. 86. 106082.
10. Akbulatov A.F., Ustinova M.I., Shilov G.V., et. al. // J. Phys. Chem. Lett. 2021. V. 12. P. 4362.
11. Jeong M., Choi I.W., Go E.M., et. al. // Science 2020. V. 369. P. 1615.
12. Li Y., Cui K., Xu X., Chen J., et. al. // J. Phys. Chem. C 2020. V. 124. № 28. P. 15107.

13. Owejan J.E., Owejan J.P., De Caluwe S.C., Dura J.A. // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 2133.
14. Avdeev M.V., Rulev A.A., Bodnarchuk V.I., et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 424. P. 378.
15. Авдеев М.В., Гапон И.В., Меркель Д. и др. // Поверхность. Рентген. синхротр. нейтрон. исслед. 2022. № 8. С. 46.
16. Матвеев В.А., Плешанов Н.К., Геращенко О.В., Байрамуков В.Ю. // Поверхность. Рентген. синхротр. нейтрон. исслед. 2014. № 10. С. 34.
17. Петренко В.И., Косячкин Е.Н., Булавин Л.А., Авдеев М.В. // Поверхность. Рентген. синхротр. нейтрон. исслед. 2018. № 7. С. 20.
18. Nelson A. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 273.
19. Avdeev M.V., Rulev A.A., Ushakova E.E., et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 486. P. 287.

Optimization of Neutron Reflectometry Experiment on Thin Films of Hybrid Perovskites for Photovoltaics

M. V. Avdeev^{1,2}, T. V. Tropin¹, V. V. Sadilov¹

¹Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

²Dubna University, Dubna, Moscow Region, 141980 Russia

*e-mail: avd@nf.jinr.ru

Organic-inorganic hybrid perovskite materials based on metal-organic structures are attracting much attention, as they are characterized by rather high photocurrent conversion together with comparative simple production procedure. A model analysis of the possibility to experimentally detect and characterize a lead halide layer formed at the internal interface during degradation of a hybrid perovskite photovoltaic film using *in situ* neutron reflectometry, is presented. From a comparison of the calculated specular reflection curves, the relationships between the parameters of the system components are identified, at which, despite the generally weak changes in the curves, still it is possible to trace the evolution of this layer.

Keywords: neutron reflectometry, thin films, materials for photovoltaics, hybrid perovskite materials, solar cells.