

Командный практический тур

Задача «Создание солнечных ячеек»

Введение к задаче

Практическая задача является первой частью командной комплексной инженерной задачи финала. Вторая часть задачи — теоретические творческие и расчетные задания.

Практическая задача посвящена сборке солнечных элементов на основе перовскита $CsPbBr_3$ в роли полупроводника. Задача построена так, чтобы участники занимались в том числе инженерно-конструкторской деятельностью и самостоятельно принимали решения об устройстве собираемых ячеек. Из полученных работающих солнечных ячеек участникам необходимо собрать солнечную батарею. Задача имеет не один вариант правильного решения и требует понимания принципов работы солнечных элементов в целом и полупроводников в частности. Участники получают набор методик для синтеза и подготовки компонентов ячеек и должны полностью самостоятельно спланировать порядок своих действий.

Реактивы и оборудование для изготовления ячеек

В распоряжении команды имеются следующие реактивы (по умолчанию реактивы не восполняются):

Название	Аббревиатура/ формула	Количество
Бромид цезия	$CsBr$	5 г
Бромид свинца	$PbBr_2$	8 г
Диметилсульфоксид	$DMSO$	10 мл
Двухводный ацетат цинка	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	5 г
Диэтаноламин	DEA	4 мл
Молибденовые бронзы	H_xMoO_3	0,5 г
Изопропанол	$iPrOH$	500 мл
Серебряный клей	Ag -клей	2 г
Дистиллированная вода	H_2O	неограниченно
ПАВ для мытья	ПАВ	неограниченно

Химическая посуда и приспособления для синтеза:

- Магнитный якорь для перемешивания — 2 шт.
- стакан на 25 мл — 2 шт.
- Воронка лабораторная — 1 шт.
- Шпатель — 1 шт.
- Промывалка для изопропанола.
- Виалы (баночка для хранения) на 4 мл — 4 шт.
- Виалы (баночка для хранения) на 12 мл — 4 шт.
- Шприц-фильтры для шприцов — 3 шт.
- Магнит — 1 шт.

Приспособления для отбора объемов:

- Цилиндр мерный на 50 мл — 1 шт.
- Шприцы на 10 мл — 10 шт.
- Шприцы на 2 мл — 10 шт.
- Пипетка Пастера на 1 мл — 5 шт.

Расходные материалы:

- Стекла с ИТО — 20 шт.
- Фольга.
- Салфетки — 1 уп.
- Маркер перманентный — 1 шт.
- Скотч узкий — 1 шт.
- Проволока для нанесения серебряного контакта — 3 шт.
- Зубочистки — 10 шт.

Оборудование:

- Мультиметр со щупами — 1 шт.
- Фонарик — 1 шт.
- Магнитная мешалка с подогревом.
- Тестовый держатель — 1 шт.
- Жержатель для сборки батареи — 4 шт.
- Простой карандаш — 1 шт.

Приспособления для работы со стеклами:

- коробка для штатива — 1 шт.
- пластиковый штатив для мытья и хранения — 1 шт.
- планшет для хранения стекол — 1 шт.
- губка для мытья — 2 шт.
- Зажим для бумаг 19 мм — 5 шт.
- Ножницы — 1 шт.

Общее оборудование на площадке:

- Спин-коатер (Spin-Coater).
- Сушильный шкаф.

- Муфельная печь.
- Измерительный стенд для солнечных батарей.
- Сушилка для химической посуды.
- Аналитические весы.
- Ультразвуковая мойка.
- Автоматическая пипетка.

Процесс выполнения задачи

1. В вашем распоряжении имеется перечень методик получения и обработки образцов («протоколов»).
2. Также имеется теоретический материал («теория») для проработки стратегии изготовления ячейки.
3. Работа в лаборатории осуществляется руками «аватара», которому вы даете команды в реальном времени, и в режиме онлайн-трансляции следите за его работой.
4. Опираясь на протоколы и теорию, вы разрабатываете стратегию изготовления и дизайн солнечной ячейки.
5. Вы изготавливаете первую партию ячеек (например, 10 штук) согласно вашей стратегии, выполняя требования безопасности.
6. После оценки качества изготовления ячеек можно либо доработать стратегию, либо кардинально ее поменять. С учетом изменений изготовить вторую партию солнечных ячеек.
7. Вы можете разбить процесс на три и более партии, однако, рекомендуется изготавливать не более двух.
8. Из полученных ячеек вы можете изготовить солнечную батарею и измерить эффективность ее работы.
9. Предоставьте ваши образцы на оценку эксперту.
10. Необходимо заполнять в гугл-док журнал ведения работы и в случае необходимости предоставить эксперту и жюри последовательность ваших действий.
11. 1 раз в день вы можете запросить качественное фото состояния ваших ячеек.



Требования безопасности

1. Работа в лаборатории в обязательном порядке должна проводиться в защитном хлопковом халате.
2. Работник лаборатории обязан знать расположение огнетушителя, аптечки первой помощи, станции промывки глаз (при наличии) и аварийного душа (при наличии). Также он обязан знать порядок действий в случае непредвиденной экстренной ситуации, а также путь кратчайшей эвакуации.
3. Работу с реактивами необходимо проводить в защитных очках и лабораторных перчатках (любое взаимодействие с емкостями и манипуляции с ними).
4. При работе с горячими поверхностями (плитка, муфельная печь, недостаточно остывшие стекла) запрещено использовать латекстные или нитрильные лабораторные перчатки, требуется использование защитных очков и жаростойких перчаток.
5. При работе со стеклами (при изготовлении ячеек) обязательно ношение защитных масок для предотвращения попадания влаги на стекла.
6. При работе в вытяжном шкафу / сушильном шкафу запрещается заглядывать внутрь.
7. Работу с центрифугой для нанесения пленок (Spin-coater) выполнять строго в защитных очках.
8. Иглы от шприцов выбрасывать только после надевания на них защитного колпачка.
9. Для утилизации реактивов используется только специальная емкость для слива органических веществ, недопустимо выливать реактивы в раковину. Сухие излишки от взвешивания и просыпанные сухие соли ссыпаются в сухой слив.
10. По завершении работы перчатки сдаются на утилизацию, халат снимается и проводится тщательная отмывка рук с применением ПАВ.

Положение по баллам

1. Оценка результатов работы осуществляется исключительно экспертом на площадке. На каждой площадке такой эксперт только один. Для оценки требуется попросить аватара подойти к эксперту.
2. Критерии оценки работы:
 - Собранная ячейка. За каждую собранную ячейку начисляются баллы.
 - Рабочая ячейка. За каждую работоспособную ячейку начисляются баллы.
 - Солнечная батарея. Количество начисленных баллов зависит от напряжения вашей батареи.
 - Техника безопасности. За каждое нарушение вычитаются баллы (5 баллов за каждое нарушение).
3. По всем четырем критериям баллы суммируются.
4. По критериям «рабочая ячейка», «собранная ячейка» и «солнечная батарея» можно проводить экспертизу только один раз за день, т. е. если вы уже подходили за экспертизой ячеек по критерию «собранная ячейка», то вы уже не сможете провести оценку второй партии в тот же день по тому же критерию.
5. Рекомендуются на оценку по критерию «рабочая ячейка» приносить только

- ячейки, которые доказали наличие хоть каких-то значений напряжения в вашем измерении.
- Мультиметр для финального измерения может показывать отличные от показаний ваших мультиметров результаты. В связи с этим, если ваша ячейка показывает хоть небольшое напряжение, то ее имеет смысл отнести на тест.
 - Для оценки солнечной батареи требуется принести к измерительному стенду набор из двух-четырех ячеек и соединить их в батарею. Для фиксации измерений приглашается эксперт.
 - Эксперт фиксирует значение, которое показывает мультиметр спустя 10 секунд после начала измерения.
 - Если нарушение техники безопасности повторяется по одному и тому же критерию 3 раза, то команда теряет все 20 баллов за технику безопасности. Повторное систематическое нарушение может привести к дисквалификации команды.

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ БАЛЛЫ

КРИТЕРИЙ	МАКС. КОЛИЧЕСТВО БАЛЛОВ	ВЕС, %	ПОДХОД К ОЦЕНКЕ
Собранная ячейка	20 (по 1 за каждую ячейку)	~11 %	Прослеживается наличие серебряного контакта и хотя бы одного промежуточного слоя (перовскитного/ZnO/H ₂ MoO ₃)
Рабочая ячейка	100 (больше получить нельзя)	~56 %	См ниже
Солнечная батарея	60	~33 %	4 лучших образца соединяются для достижения максимального напряжения N = корень(V) * 3

НАПРЯЖЕНИЕ ЯЧЕЙКИ	БАЛЛ	НАПРЯЖЕНИЕ ЯЧЕЙКИ	БАЛЛ
1-3 мВ	0,5	20-60 мВ	5
3-5 мВ	1	60-100 мВ	8
5-10 мВ	2	>100 мВ	10
10-20 мВ	3		

Можно набрать максимум 180 баллов, если все ячейки рабочие и солнечная батарея высокой эффективности

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Доступные баллы - 20



Работу с реактивами необходимо проводить в защитных очках и лабораторных перчатках (любое взаимодействие с емкостями и манипуляции с ними).

5



При работе с горячими поверхностями (плитка, муфельная печь, недостаточно остывшие стекла) запрещено использовать латекстные или нитрильные лабораторные перчатки, требуется использование защитных очков и жаростойких перчаток.

5



Работу с центрифугой для нанесения пленок (Spin-coater) выполнять строго в защитных очках.

5



Для утилизации реактивов используется только специальная емкость для слива органических веществ, недопустимо выливать реактивы в раковину. Сухие излишки от взвешивания и просыпанные сухие соли ссыпаются в сухой слив.

5

аватар оборачивается и громко говорит о нарушении

Протоколы

В данной части описаны доступные для вас протоколы осуществления лабораторных операций. Эти протоколы описывают синтез и нанесение на подготовленные стекла одного слоя перовскита ($CsPbBr_3$), двух слоев молибденовых бронз (H_xMoO_3), одного слоя оксида цинка, а также серебряного контакта.



Первый и последний шаг определены — это подготовка стекол со слоем ИТО и нанесение серебряного контакта. Промежуточные слои наносятся по необходимости и в нужном вам порядке согласно потокам изготовления и нанесения.

Протокол 1: Подготовка стекол

У стекол определяют проводящую сторону при помощи мультиметра в режиме прозвонивания диодов. После этого подвергают рабочую поверхность очистке следующим образом:

1. Мягкой губкой с водопроводной водой и ПАВ (мыло для посуды) протирают обе стороны стекла 3–5 раз как при мытье обычной посуды.
2. Обильно смыть ПАВ водопроводной водой, затем дистиллированной водой.
3. Поместить стекла в пластиковый штатив, а его в ванночку с изопропанолом так, чтобы жидкость полностью закрывала стекла.
4. Обработать ультразвуком в течение 15 минут в ультразвуковой ванне.
5. Высушить стекла при температуре 50°C в течение 15 мин в сушильном шкафу.
6. Поместить чистые стекла в планшеты для хранения проводящей стороной вверх (защита от пыли и обильной влаги). Перед этим рекомендуем еще раз определить проводящую сторону. В дальнейшем в любой момент времени, когда стекло не находится в каком-либо приборе или процессе работы с ним руками, оно должно лежать в планшете под крышкой.

Комментарий по решению:

Выполнять в строгом соответствии с описанием.

Протокол 2: Получение раствора перовскита

Раствор состоит из $CsBr$ и $PbBr_2$ в ДМСО. Объем раствора — 4 мл. Концентрации веществ: $CsBr$ — 1 М, $PbBr_2$ — 2 М. Сначала следует поместить стакан для синтеза на 25 мл соли, потом добавить ДМСО и накрыть фольгой. Смесь перемешивать на магнитной мешалке при 70°C в течение 30–80 минут до практически полного

растворения солей (допускается наличие малого количества осадка на дне реакционной колбы). Полученный раствор отфильтровать через шприц-фильтр в емкость для хранения. Если после фильтрации вы заметите очень мелкие пузырьки, то всю банку надо поместить на 2–3 секунды в ультразвуковую ванну.

Комментарий по решению:

Выполнять в строгом соответствии с описанием. Масса навесок: $CsBr$ — 0,8512 г, $PbBr_2$ — 2,936 г.

Протокол 3: Получение раствора молибдена V-VI

Растворить порошок $HxMoO_3$ в 10 мл изопропанола для достижения концентрации 10 г/л. Растворение вести при 70°C в стакане на 25 мл, прикрытом фольгой, в течение 10–30 минут. Для более эффективного растворения в смесь следует добавить два объемных % дистиллированной воды. Полученный раствор отфильтровать через шприц-фильтр в емкость для хранения.

Комментарий по решению:

Масса $HxMoO_3$ 0,1 г, воды добавить 200 мкл.

Протокол 4: Получение раствора цинка II

Требуется приготовить 0,6 М раствор ацетата цинка в изопропаноле объемом 4 мл. Для этого к двухводному ацетату цинка необходимо добавить изопропанол и 5 объемных % ДЭА (диэтиламина) для растворения. По усмотрению участника можно использовать стакан с водой для прогрева ДЭА, чтобы уменьшить его вязкость. Смесь перемешивать в стакане на 25 мл, прикрытом фольгой, в течение 20–40 минут при температуре 70°C. Полученный раствор требуется отфильтровать через шприц-фильтр в емкость для хранения. Если после фильтрации вы заметите очень мелкие пузырьки, то всю банку надо поместить на 2–3 секунды в ультразвуковую ванну.

Комментарий по решению:

Масса навески двухводного ацетата цинка — 0,5268 г, ДЭА 200 мкл.

Протокол 5: Нанесение перовскита на ячейку

Один из краев стекла требуется заклеить липкой лентой (скотчем) на 2-3 или более* мм. Заклеенная зона потом будет выполнять роль одного из электродов. На стекло наносится 100 мкл раствора перовскита. Нанесенный раствор равномерно распределяют по стеклу, наклоняя стекло в разные стороны под небольшим углом, так, чтобы жидкость покрыла всю поверхность стекла за исключением заклеенной зоны, затем устанавливают стекло в спин-коатер. После распределения раствора на спин-коатере скотч удаляется, а нижняя часть стекла протирается салфеткой, смоченной изопропанолом.

Нанесенную пленку высушивают в планшете под пластиковым колпаком в течение 20–30 минут, приподнимая его каждые 2–3 минуты на 10–20 секунд, после чего отжигают на плитке при 350–370°C в течение 30–120 минут под стеклянным колпаком до достижения критерия качества. Нагрев отключают, и через 10–15 минут можно

снимать стекла и помещать в планшет.

Перовскитный слой гидролизуется на воздухе. Его следует беречь от внешнего воздействия. Также с ними происходит деградация от времени. Поэтому следует не разрывать во времени процессы, и в день нанесения перовскитного слоя ячейка должна быть полностью собрана и проверена.

Критерий качества: при высыхании на воздухе сразу после нанесения образуются желтая поликристаллическая пленка, которая при отжиге спекается в прозрачный монокристалл канареечно-желтого цвета.

*При каждом новом слое рекомендуется заклеивать все большую поверхность стекла (смещаться на 0,5–1,5 мм). Перед поклейкой полоски скотча на стекло снизьте липкость слоя путем приклеивания и отклеивания полоски на любую поверхность (перчатка, рабочий стол, крышку планшета и пр.)



Комментарий по решению:

При отжиге сначала слой побелеет, станет мутным, затем, если температурный режим установлен корректно, будет желтеть и становиться прозрачным. Пока слой не стал прозрачно-желтым, насыщенного и однородного цвета? нет смысла прекращать отжиг.

Протокол 6: Нанесение молибденовой бронзы на ячейку

Один из краев стекла требуется заклеить липкой лентой (скотчем) на 2-3 или более* мм. Заклеенная зона потом будет выполнять роль одного из электродов. На стекло наносится 100 мкл раствора оксида молибдена V-VI. Нанесенный раствор равномерно распределяют по стеклу, наклоняя стекло в разные стороны под небольшим углом, так, чтобы жидкость покрыла всю поверхность стекла за исключением заклеенной зоны, затем устанавливают стекло в спин-коатер. После распределения раствора на спин-коатере скотч удаляется, а нижняя часть стекла протирается салфеткой, смоченной изопропанолом.

Нанесенную пленку высушивают в открытом планшете при температуре 50–60°C в сушильном шкафу 15 минут после нанесения первого слоя и 30 минут после второго.

Повторите процедуру еще раз для нанесения второго слоя.

*При каждом новом слое рекомендуется заклеивать все большую поверхность стекла (смещаться на 0,5–1,5 мм).



Комментарий по решению:

Наносить на ячейку непосредственно перед тем, как установить стекло в спинкоатер. При хранении ячейки более 2–3 минут со слоем молибденовых бронз есть риск разрушения нижележащих слоев.

Протокол 7: Нанесение оксида цинка

Один из краев стекла требуется заклеить липкой лентой (скотчем) на 2–3 или более* мм. Заклеенная зона потом будет выполнять роль одного из электродов. На стекло наносится 100 мкл раствора оксида цинка. Нанесенный раствор равномерно распределяют по стеклу, наклоняя стекло в разные стороны под небольшим углом, так, чтобы жидкость покрыла всю поверхность стекла за исключением заклеенной зоны, затем устанавливают стекло в спин-коатер. После распределения раствора на спин-коатере скотч удаляется, а нижняя часть стекла протирается салфеткой, смоченной изопропанолом.

Нанесенную пленку отжигают при температуре 500-550°C (зависит от площадки) в муфельной печи в течение 1 часа.

Качественная пленка оксида цинка прозрачная, не имеет окраски.

*При каждом новом слое рекомендуется заклеивать всю большую поверхность стекла (смещаться на 0,5–1,5 мм).



Протокол 8: Нанесение верхнего серебряного электрода

Серебряный контакт наносится серебряным клеем. Место расположения — см. на рисунке, оно соответствует расположению контакта на тестовом держателе для ячеек. Клей распределяют тонким слоем при помощи палочки, не касаясь нанесенного (-ных) слоя (слоев), и помещают в сушильный шкаф, время высыхания — 1 час при 50°C .



Комментарий по решению:

При нанесении не царапать поверхность. Царапины сделают ячейку неработающей.

Тестирование ячеек на качество

Поочередно поместите каждую изготовленную ячейку в специальный держатель с ножкой. Следует располагать ячейку электродами вниз для контакта с лужеными медными контактами держателя. Сверху размещается крышка, которая крепится при помощи канцелярских зажимов для эффективного прижимания к контактам.

Тестовый держатель подключается напрямую в мультиметр (первый шнур в «СОМ» на мультиметре, второй — в разъем, предназначенный для измерения малого постоянного напряжения). На мультиметре устанавливается режим измерения постоянного напряжения до 200 мВ. Если ячейка является рабочей, то она реагирует на свет от фонарика, что отражается в показаниях мультиметра.

Если ячейка показывает «0» на мультиметре или значения неконтролируемо меняются вне зависимости от действия излучения, то ячейка является бракованой. Наличие стабильного отклика ячейки — повод представить ячейку для получения баллов, однако, следует не забывать об однократном за день шансе получить баллы за работающие образцы, и собрать все рабочие ячейки.

Рабочая ячейка может снизить значение напряжения при длительном хранении, при воздействии агрессивных для нее сред (например, влаги воздуха), а также при механической порче поверхности. Следует хранить рабочие ячейки с особой осторожностью.

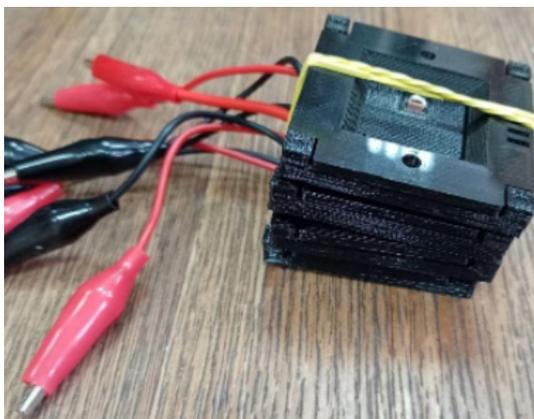


Сборка солнечной батареи

Для сборки солнечной батареи вам потребуются корпуса для крепления ячеек (см. фото), оснащенные зажимами типа «краб». Закрепите 2–4 лучшие ячейки в корпусах с использованием винтов. Принцип ориентации ячеек аналогичен работе с тестовым держателем, описанной выше.

После теста ячеек на работу можно принести их эксперту для получения баллов. Эксперт выдаст вам специальный держатель, в который помещаются ячейки с совпадением номеров, указанных на лицевой стороне (количество палочек-отверстий).

Ячейки соединяются определенным образом (последовательность определяется командой) и передаются на тест в измерительный стенд. Показания фиксируются на 10 секунде измерения после включения света.



Комментарий по решению:

При попытке соединить в батарее ячейки с очень разным напряжением возможно получение эффекта снижения суммарной мощности ниже, чем сумма ячеек. Для достижения наилучшего результата необходимо соединять приблизительно равные по параметрам ячейки.

Теория изготовления ячеек

Солнечные ячейки (или солнечные элементы) — устройства, позволяющие поглощать солнечное излучение и конвертировать его в электрическую энергию. Конвертация становится возможной, если, во-первых, под действием света произошло образование носителей заряда: положительных (дырок) и отрицательных (электронов), и, во-вторых, если носители удалось разделить и развести на разные контакты (электроны идут к катоду, а дырки — к аноду). Так на контактах создается разность потенциалов, а весь процесс носит название фотоэлектрического преобразования энергии.

Солнечные элементы третьего поколения на полупроводниках построены аналогично кремниевым ячейкам. Технология производства таких ячеек основана на послойном формировании «сэндвичевой» структуры (рис. III.2.1). Для производства ячеек нового поколения на прозрачный проводящий слой катода наносится серия слоев, обладающих специфическими функциями. Энергетическая диаграмма слоев, а также их назначение приведены на рис. III.2.2.

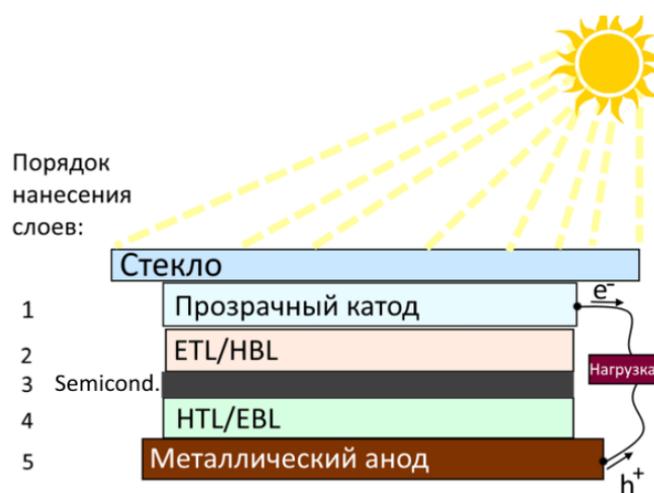


Рис. III.2.1: Устройство многослойной солнечной ячейки на основе квантовых точек

Таблица III.2.1: Роль слоев в солнечной ячейке на полупроводниках

Слой	Название	Назначение
Cathode	Катод	Прозрачный отрицательный электрод
ETL	Электрон-транспортный слой	Обеспечивает транспорт электронов к катоду
HBL	Дырочно-блокирующий слой	Не дает дыркам проникнуть к катоду
Semic.	Полупроводник	Источник электронов и дырок
HTL	Дырочно-транспортный слой	Обеспечивает транспорт дырок к аноду
EBL	Электрон-блокирующий слой	Не дает электронам проникнуть к аноду
Anode	Анод	Нижний положительный электрод

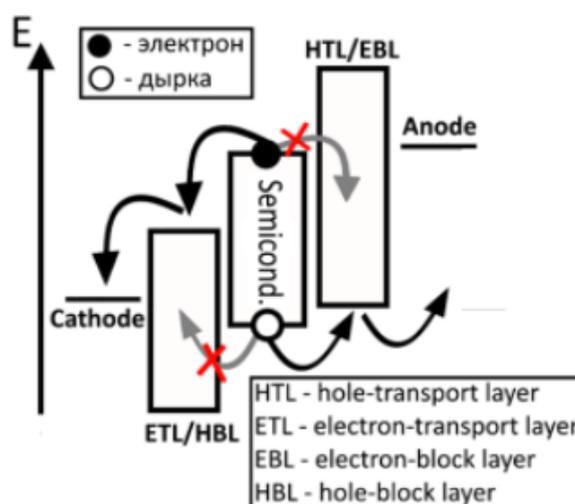


Рис. III.2.2: Вид энергетической диаграммы

Катод служит электродом для вывода электронов из солнечной ячейки. Исследования показали, что процессу смещения электронов к катоду способствует так называемый электрон-транспортный слой (ETL, electron-transport layer), который наносят поверх катода. После этого наносится слой полупроводника (слой Semicond. на рис. III.2.1 и III.2.2), в котором непосредственно происходит генерация электрон-дырочных пар (носителей заряда), которые потом отправляются к электродам. После полупроводникового слоя наносится дырочно-транспортный слой (HTL, hole-transport layer), способствующий транспорту дырок (положительного заряда) от полупроводника к аноду. И, наконец, сам слой анода, на котором индуцируется положительный заряд. ETL и HTL способствуют разделению зарядов за счет снижения энергетической разницы между катодом и дном зоны проводимости квантовых точек (где образуется электрон), а также между анодом и верхом валентной зоны (где образуется дырка).

Так как основная задача — разделить заряды, то дырки не должны перемещаться к катоду, а электроны к аноду. Для этого вещества подбирают таким об-

разом, чтобы слои ETL и HTL наряду с транспортными функциями сдерживали перемещение противоположных зарядов, т. е. слой ETL был одновременно дырочно-блокирующим слоем (HBL, hole-block layer), а HTL был одновременно электрон-блокирующим (EBL, electron-block layer). Для того, чтобы для выбранного соединения определить, какую функцию в процессе сбора ячейки он может выполнять необходимо пользоваться энергетическими диаграммами соединений.

В качестве транспортных и блокирующих слоев применяют различные неорганические оксиды, а также проводящие полимеры сложного строения. Для нанесения неорганических оксидов вначале получают их наночастицы размером около 50 нм (считайте наночастицы сферическими). Наночастицы диспергируют в растворителях, после чего накапывают взвесь наночастиц на подготовленную подложку. Затем подложка вращается с большой скоростью (т. н. метод spin-coating). После нанесения слоя его фиксируют, выдерживая подложку при температуре 50-500°C (при этом наночастицы спекаются в сплошной слой, пустоты пропадают), и продолжают наносить последующие слои.

Эффективность разделения зарядов

На рис. III.2.3 представлена энергетическая диаграмма, на которой изображено расположение зон в синтезируемых полупроводниках, а также в других соединениях, используемых при производстве солнечных ячеек. Темно-серым цветом показаны зоны, заполненные электронами, а светло-серым цветом — пустые уровни.

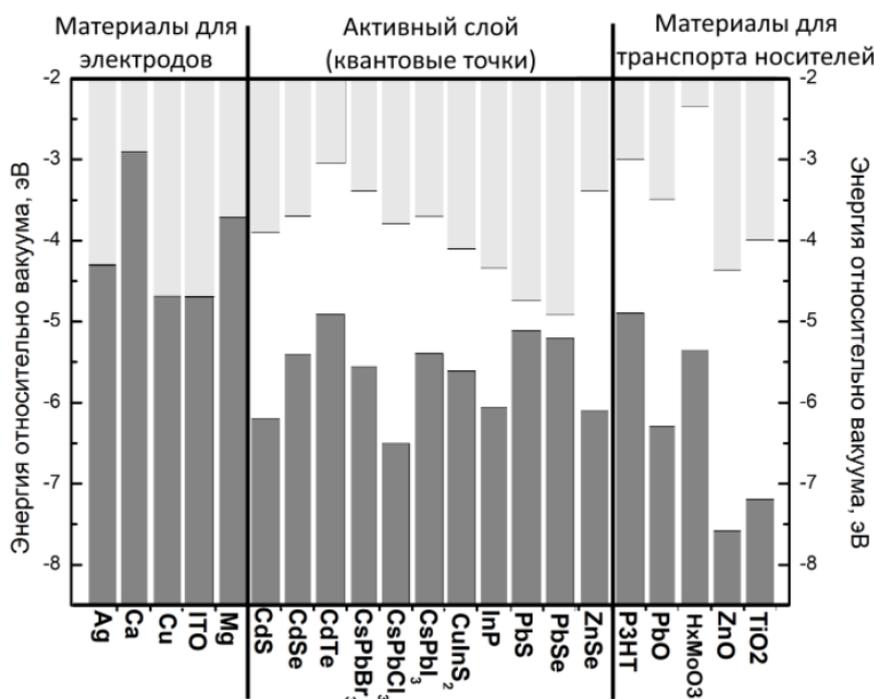


Рис. III.2.3: Зонная энергетическая диаграмма соединений, представленных в симуляторе

Обратите внимание, что серебро, кальций, медь, ITO и магний не имеют разрыва между заполненной и пустой зонами (валентной зоной и зоной проводимости). Связано это с тем, что эти вещества являются проводниками. Уровень, находящийся на

границе между заполненными и вакантными уровнями, называется уровнем Ферми, а соответствующая энергия — энергией Ферми. ИТО — это твердый раствор оксидов индия (III) и олова (IV) в соотношении примерно 9:1 по массе. При нанесении на стекло тонким слоем ИТО прозрачный, поэтому его активно используют в качестве электрода, расположенного с солнечной стороны ячейки (в качестве катода). Металлы на роль катода не подходят, так как проводящий слой требует достаточно большой толщины и при этом прозрачным уже не будет. Зато металлы с успехом используют в качестве анода.

Общий комментарий по решению задачи:

Существовали следующие варианты работающей конструкции ячейки:

1. Слой ИТО — слой оксида цинка — слой перовскита — два слоя молибденовых бронз — серебряный контакт.
2. Слой ИТО — слой оксида цинка — слой перовскита — один слой молибденовых бронз — серебряный контакт.
3. Слой ИТО — слой оксида цинка — слой перовскита — серебряный контакт.

Ячейки без слоя молибденовых бронз менее стабильны, чем с ним.

Соединять ячейки в батарею следовало последовательно.

Список литературы

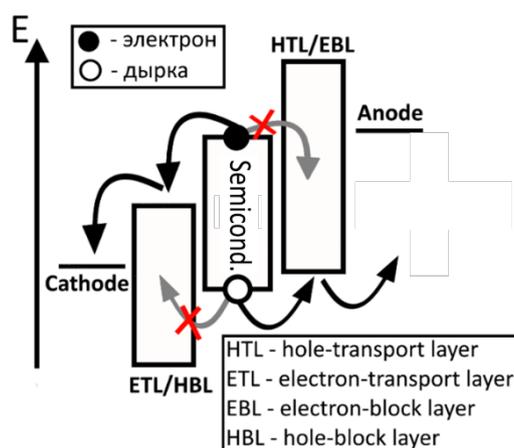
1. T.D. Lee, A.U. Ebong. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 70, 1286-1297.
2. Y. Li, L. Ji, R. Liu, C. Zhang, C. H. Mak, X. Zou, H. Shen, S. Leu and H. Hsu. A review on morphology engineering for highly efficient and stable hybrid perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 10.1039/C8TA04120B.
3. Stephen Comello, Stefan Reichelstein, Anshuman Sahoo. The road ahead for solar PV power. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 92, 2018, P. 744-756, 10.1016/j.rser.2018.04.098.
4. K. Chen, S. Schünemann, S. Song and H. Tüysüz. Structural effects on optoelectronic properties of halide perovskites. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 7045.
5. Li, X., Xie, F., Zhang, S. et al. MoOx and V2Ox as hole and electron transport layers through functionalized intercalation in normal and inverted organic optoelectronic devices. *Light Sci Appl* 4, e273 (2015). 10.1038/lsa.2015.46.
6. S. Salam, M. Islam, A. Akram, Sol-gel synthesis of intrinsic and aluminum-doped zinc oxide thin films as transparent conducting oxides for thin film solar cells, *Thin Solid Films*, V. 529, 2013, P. 242-247. 201210.1016/j.tsf.2012.10.079.
7. C. Li, C. Han, Y. Zhang, Z. Zang, M. Wang, X. Tang, J. Du. Enhanced photoresponse of self-powered perovskite photodetector based on ZnO nanoparticles decorated CsPbBr3 films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, V. 172, 2017, P. 341-346.

Теоретические задачи

День 1 (16 марта)

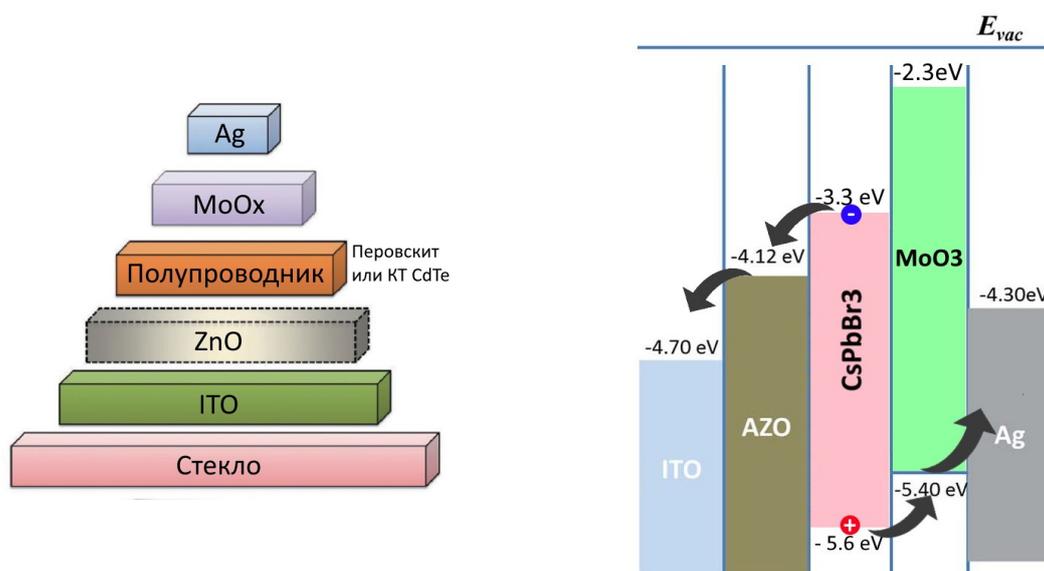
Задача 1. (10 баллов)

Нарисуйте энергетическую диаграмму солнечной ячейки, которую вы собираетесь изготавливать на финале. Подробно опишите принцип генерации тока в ней и роль каждого слоя. Пример такого рода диаграммы представлен на рисунке ниже.



Ответ:

Солнечный свет через прозрачный катод попадает на фотоэлектрический слой из перовскита, в результате чего высвобождаются электроны, которые через электрон-транспортный слой из оксида цинка переходят на катод, и дырки, которые через дырочно-транспортный слой переходят на анод. ETL и HTL слои предусмотрены для эффективного разделения зарядов.



Задача 2. (10 баллов)

Альтернативой ИТО является пленка AZO, которая также может быть проводящим прозрачным электродом при производстве PV-устройств. Безусловно, это не единственные материалы для создания проводящих прозрачных пленок.

Вопросы:

1. Укажите оптимальный состав пленок ИТО и AZO для получения максимальной проводимости. При ответе укажите на какой источник (или источники) вы ссылаетесь.
2. Приведите не менее трех способов получения пленок ИТО и AZO: кратко опишите принцип работы приборов и принцип нанесения слоев.
3. Какой еще **современный** материал может быть альтернативой ИТО и AZO? Укажите верное название. Подсказка: его активно внедряют в современные смартфоны.

Рекомендуемый список литературы к задаче:

1. Shahzad Salam, Mohammad Islam, Aftab Akram. Thin Solid Films (2012), Volume 529, Pages 242-247 doi: 10.1016/j.tsf.2012.10.079.
2. Hee Dong Jang, Chun Mo Seong, Han Kwon Chang, Heon Chang Kim, Current Applied Physics, Volume 6, Issue 6, 2006, Pages 1044-1047, <https://doi.org/10.1016/j.cap.2005.07.016>.
3. A. K. Kulkarni and S. A. Knickerbocker. J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 14, No. 3, May/June 1996.
4. R. Chandrasekhar, K.L. Choy / Thin Solid Films 398 —399 (2001) 59—64.
5. Nurul Nazli Rosli, Mohd Adib Ibrahim, Norasikin Ahmad Ludin, Mohd Asri Mat Teridi, Kamaruzzaman Sopian, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 99, 2019, Pages 83-99, ISSN 1364-0321, doi: 10.1016/j.rser.2018.09.011.

Ответ:

Пункт 1. 4 балла. Состав ИТО: In_2O_3 (90%), SnO_2 (10%) в массовых долях. Источник: <https://www.indium.com/products/inorganic-compounds/indium-compounds/#indium-tin-oxide>.

Состав AZO: Al, ZnO; соотношение Al/ZnO примерно 1%. Источник: https://studref.com/487941/tehnika/plenki_poluchennye_metodom.

Пункт 2. 4 балла.

а) Методики получения AZO:

1. CVD-метод (химическое осаждение из газовой фазы).

Как правило, при процессе CVD подложка помещается в пары одного или нескольких веществ, которые, вступая в реакцию и/или разлагаясь, производят на поверхности подложки необходимое вещество. Часто образуется также газообразный продукт реакции, выносимый из камеры с потоком газа.

Источник: https://ru.wikipedia.org/wiki/Химическое_осаждение_из_газовой_фазы.

2. Магнетронное распыление.

Технология нанесения тонких пленок на подложку с помощью катодного распыления мишени в плазме магнетронного разряда — диодного разряда в скрещенных полях. Технологические устройства, предназначенные для реализации этой технологии, называются магнетронными распылительными системами, или, сокращенно, магнетронами.

Источник: https://ru.wikipedia.org/wiki/Магнетронное_распыление.

3. Вакуумно-плазменное выращивание.

Получение пленок и покрытий путем конденсации на поверхности подложки продуктов взаимодействия в вакууме импульсного лазерного излучения с материалом мишени.

Источник: https://ru.wikipedia.org/wiki/Импульсное_лазерное_напыление.

б) Методики получения ИТО.

1. Ионное осаждение.

Это процесс физического осаждения из паровой фазы (PVD), который иногда называют ионным осаждением (IAD) или ионным осаждением из паровой фазы (IVD), и является разновидностью вакуумного осаждения. Ионное покрытие использует одновременную или периодическую бомбардировку подложки и осаждает пленку энергичными частицами атомного размера. Бомбардировка перед нанесением используется для очистки поверхности подложки распылением. Во время осаждения бомбардировка используется для изменения и контроля свойств осаждаемой пленки.

Энергичные частицы, используемые для бомбардировки, обычно представляют собой ионы инертного или химически активного газа или, в некоторых случаях, ионы материала конденсирующей пленки («ионы пленки»). Ионное осаждение может выполняться в плазменной среде, где ионы для бомбардировки извлекаются из плазмы, или в вакуумной среде, где ионы для бомбардировки образуются в отдельной ионной пушке.

Источник: https://ru.qaz.wiki/wiki/Ion_plating#External_links.

2. Вакуумно-плазменное выращивание.

Получение пленок и покрытий путем конденсации на поверхности подложки продуктов взаимодействия в вакууме импульсного лазерного излучения с материалом мишени.

Источник: https://ru.wikipedia.org/wiki/Импульсное_лазерное_напыление.

3. Метод накатывания.

Известная техника, которая широко используется в лабораториях и в промышленности для приготовления жидких тонких сплошных и контролируемых пленок. Жидкости, которые могут быть эффективно использованы для покрытия методом Майер-стержня, легко адаптируются к более управляемым, с более высокой пропускной способностью методам, таким как целевое и рулон на рулон.

Источник: https://studref.com/487937/tehnika/masshtabnoe_izgotovlenie_prozrachnyh_provodyaschih_plenok_metodom_nakatyvaniya#488.

4. Легирование Ti из коллоидного предшественника.

Процесс введения примесей или структурных дефектов с целью направленного изменения электрических свойств.

Источник: https://ru.wikipedia.org/wiki/Легирование_полупроводников.

5. Экстракционно-пиролитический метод.

Полное смешение компонентов в растворе способствует получению гомогенных или однородных смесей продуктов пироллиза и обеспечивает легкость регулирования соотношений компонентов в растворе и введения допирующих элементов. Сущность метода заключается в экстракционном извлечении целевых компонентов из водных растворов их солей, смешивании экстрактов в требуемом соотношении, нанесении истинного раствора на подложку и последующей термической обработке.

Источник: https://studref.com/361818/tehnika/ekstraktsionno_piroliticheskiy_metod_polucheniya_sensornyh_materialov.

Пункт 3. 2 балла.

Современный материал, способный быть альтернативой ITO и AZO — IGZO (оксид индия, галлия, цинка). Матрица на основе IGZO получилась более тонкой, и соответственно, более прозрачной. Вследствие этого экраны, собранные по новой технологии, являются более яркими. Также они превосходят кремниевые дисплеи по уровню экономичности, так как не нуждаются в чрезмерно интенсивной подсветке. И еще одним преимуществом IGZO-мониторов является повышенная чувствительность сенсора и более быстрый отклик матрицы на прикосновение.

Источник: <https://www.nexxdigital.ru/na-chto-sposobna-tehnologiya-sharp-igzo/>.

Графен (источник 5: Nurul Nazli Rosli, Mohd Adib Ibrahim, Norasikin Ahmad Ludin, Mohd Asri Mat Teridi, Kamaruzzaman Sopian, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 99, 2019, Pages 83-99, ISSN 1364-0321, doi: 10.1016/j.rser.2018.09.011.)

При применении графен может быть применен в качестве носителя заряда или в качестве прозрачного проводящего электрода.

Графен, фуллерен, УНТ (углеродные нанотрубки).

Существуют еще другие альтернативные материалы:

PEDOT-Проводящий политиофен-гибкий, растяжимый и формуемый. Материал позволяет создавать недорогие схемы с помощью печати, обеспечивая преимущество по сравнению с затратами на нанесение рисунков, связанными с ITO.

AgNW- Серебряные нанопроволоки.

(Правильным ответом считался любой из выше перечисленных).

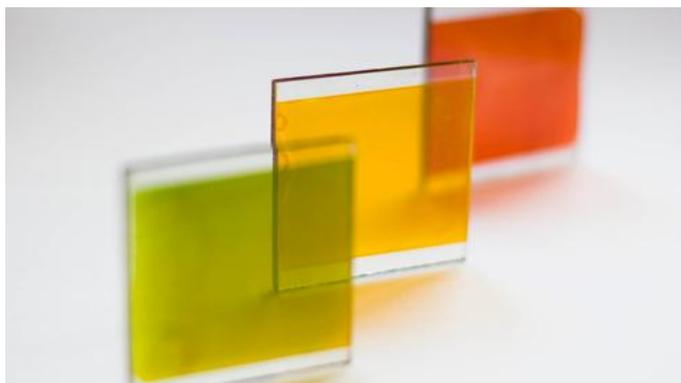
День 2 (17 марта)

Задача 1. (10 баллов)

Известно, что при нагревании перовскитных пленок при 350–370°C происходит образование прозрачной пленки желто-канареечного цвета. Ссылаясь на данные статей ответьте на вопросы:

1. Что происходит при 350–370° и какое соединение образуется?
2. На рисунке ниже представлены изображения пленок наночастиц трех перовскитных соединений: $CsPbCl_3$, $CsPbBr_3$ и $CsPbI_3$ (слева направо). С чем связано изменение цвета пленок при переходе от хлорид-иона к йодид-иону?

3. Предположите какого цвета будет пленка $CdTe$, которую также активно используют для производства солнечных ячеек. Объясните причину окраски.



Рекомендуемый список литературы к задаче:

1. G. Mannino, I. Deretzis, E. Smecca, A. La Magna, A. Alberti, D. Ceratti, and D. Cahen. J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 2490–2496. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00295>
2. Sijin Liu, Guixiang Chen, Yunyun Huang, Sai Lin, Yijun Zhang, Meiling He, Weidong Xiang, Xiaojuan Liang, Journal of Alloys and Compounds, Volume 724, 2017, Pages 889–896, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.034>.

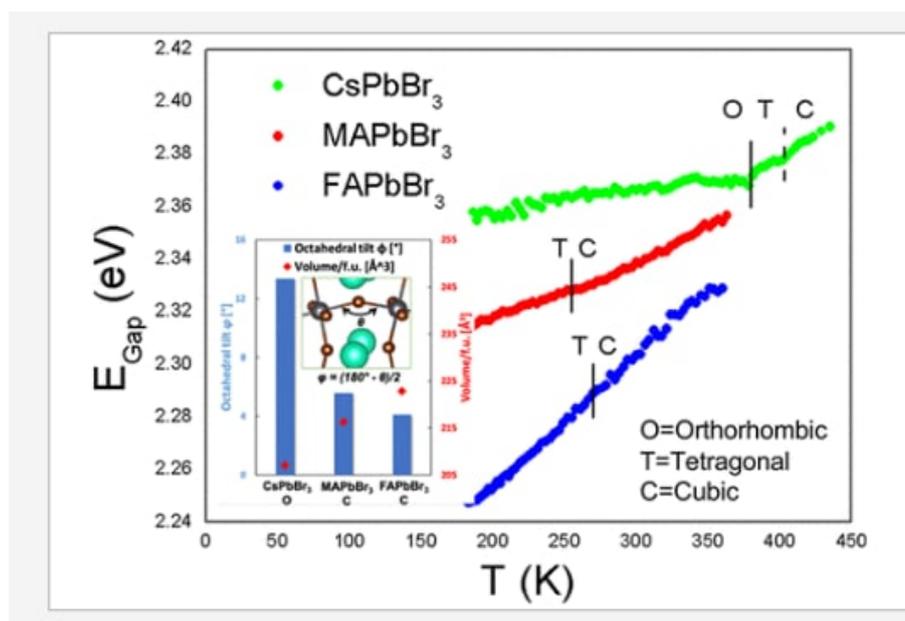
Ответ:

Пункт 1. 4 балла.

Сначала при нанесении перовскитной пленки на подложку образуется поликристаллический перовскит орторомбической фазы (светло-желтого цвета). Есть вероятность образования кубического перовскита, который имеет желтый цвет, однако это именно поликристалл.

Согласно рисунку из статьи 1) переход орторомбической фазы в кубическую происходит при 350–400 градусах. С учетом того, что мы имеем именно тонкую пленку, состоящую из микрокристаллов, то переход возможен в интервале температур 350–370 градусов.

Таким образом: при температуре 350–370 градусов происходит фазовый переход орторомбической фазы в кубическую, сопровождаемый спеканием кристаллитов в монокристалл $CsPbBr_3$.



Всего можно получить 4 балла за задание:

- 2 балла за фазовый переход (1 балл ставится за неточность формулировок).
- 2 балла за спекание кристаллитов в монокристалл (1 балл ставится за неточность формулировок).

Пункт 2. 4 балла.

Спектр поглощения полупроводниковых соединений коррелирует с шириной запрещенной зоны полупроводника.

Таким образом: изменение цвета связано с уменьшением ширины запрещенной зоны при переходе от хлорид к иодид иону.

Далее можно воспользоваться следующей таблицей, которая есть в интернете:

Соотношение между основными и дополнительными цветами		
Длина волны, нм	Спектральный цвет (поглощенное излучение)	Дополнительный цвет (цвет тела)
400–435	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
435–480	Синий	Желтый
480–490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490–500	Синевато-зеленый	Красный
500–560	Зеленый	Пурпурный
560–580	Желтовато-зеленый	Фиолетовый
580–595	Желтый	Синий
595–605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605–730	Красный	Синевато-зеленый
730–760	Пурпурный	Зеленый

Данная таблица применима для узких пиков поглощения (у полупроводников — граница).

Так как поглощение у хлоридного перовскита становится сильным в районе 400 нм, то цвет пленки зеленовато-желтый.

Для бромидного поглощение сильное ниже 500, потому цвет оранжевый.

Для иодидного поглощение закрывает уже большую часть спектра, поглощая все, кроме красного, потому он красный.

3 балла за упоминание, что тут влияет запрещенная зона (про спектр поглощения тоже подходит), которая уменьшается + расчет краев поглощения.

1 балл за анализ цветовосприятия и как это связано с поглощением.

Пункт 3. 2 балла

Тут очевидно, что у CdTe ширина запрещенной зоны = 1,45 эВ.

Значит, край поглощения находится на длине волны = $1240/1,45 = 855$ нм.

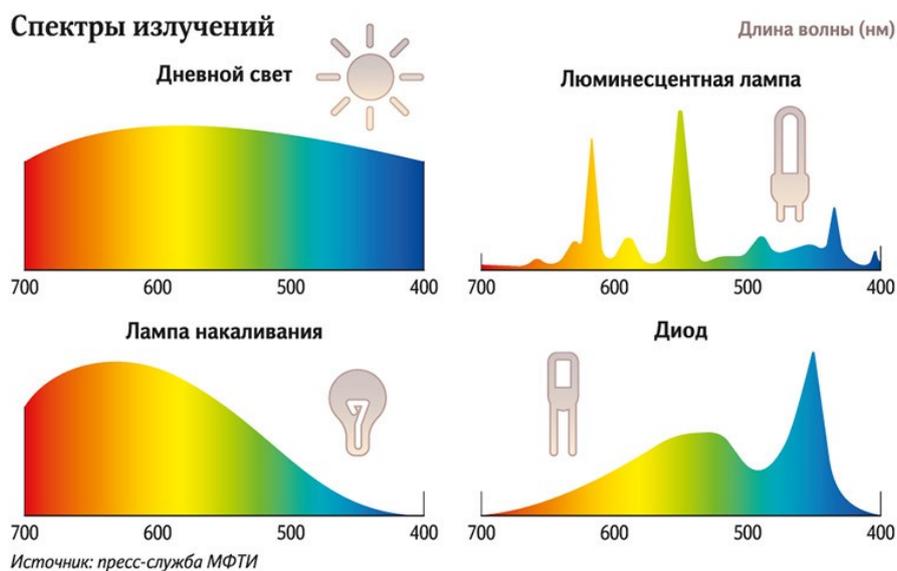
Это уже ИК.

Значит, CdTe поглощает весь спектр видимого излучения, соответственно он в лучшем случае темно-красный (если хоть немного не поглощается красного), а так — черный.

1 балл за цвет, 1 балл за причины.

Задача 2. (10 баллов)

У вас имеется четыре источника света одинаковой интенсивности: солнце (дневной свет), люминесцентная лампа, лампа накаливания и светодиодная лампа.



Вопросы:

- Какой из источников и почему лучше всего подходит для создания максимальной эффективности работы солнечной ячейки, изготовленной с участием пленки:
 - $CsPbBr_3$;
 - $CdSe$;

- $MAPbCl_3$ (хлороп्लомбат метиламмония).

При ответе на вопрос пользуйтесь рисунком, а также ресурсами сети интернет.

2. Какой из источников света, представленных на рисунке (речь идет про лампы), способен работать как солнечная батарея, почему? Объясните для каждого случая.
3. Как люминесцентная лампа, так и светодиод люминесцируют. В чем принципиальное отличие этих двух источников, почему спектры так сильно отличаются? Поясните природу пиков.

Ответ:

Пункт 1. 6 баллов.

При комнатной температуре ширина запрещенной зоны у CdSe равна 1,75 эВ, что соответствует длине волны $= 1240/1,75 = 709$ нм. Это означает, что он поглощает излучение до 700 нм. **Для него нет большой разницы в источниках**, так как на иллюстрации как раз начинаются с 700 нм.

У $CsPbBr_3$ E_g примерно 2,2 эВ, что соответствует 563 нм, тут конкурируют люминесцентная лампа и диод (хотя, предположительно, у диода больше).

У $MAPbCl_3$ $E_g=2,88$ эВ, что соответствует 430 нм. Тут конкурируют дневной свет и диод.

3 балла — верно посчитаны энергии/длины волн, 3 балла — +/- верно сделаны выводы.

Пункт 2. 2 балла.

Диод, потому что он обратен по своему принципу действия солнечной батарее, электрический ток действует на фоточувствительный слой, который в итоге испускает свет.

Пункт 3. 2 балла.

Светодиод светит за счет люминофора, который является полупроводником, под действием электрического тока он светится. Люминесцентная лампа — это искусственный газоразрядный источник света, в котором электрический разряд в парах ртути вызывает свечение люминофора, которым покрыта внутренняя поверхность стеклянной трубки лампы.

Задача 3. (10 баллов)

Ацетат цинка имеет низкую растворимость в изопропанол. В протоколе 4 для решения этой проблемы используют диэтаноламин.

Вопросы:

1. Какую функцию выполняет диэтаноламин, что происходит с ацетатом цинка при его добавлении? Напишите возможные уравнения реакции.
2. В статьях, описывающих данный протокол есть фраза:

The aging was done by keeping
these sol solutions in airtight bottles for 1 week at room
temperature.

Зачем это делается, какой процесс при этом предполагается?

3. Опишите процесс получения пленок из полученного раствора. Что происходит с раствором после нанесения на спин-коатере? Какую функцию выполняет отжиг? Что при отжиге происходит (химические реакции, трансформация материала)? Опишите процесс максимально подробно.

Ответ:

Пункт 1. 5 баллов.

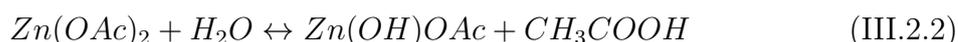
Ацетат цинка практически не растворяется в изопропанолу, происходит лишь отщепление гидратированной воды и частичный гидролиз ацетата за счет этой гидратированной воды.

Далее $CH_3COO^- = OAc^-$ (ацетат-ион).

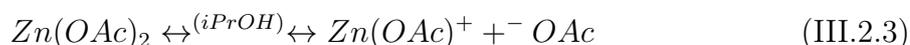
В результате мы получаем ацетат цинка, который равномерно распределяется по изопропанолу:



Частичный гидролиз $Zn(OAc)_2$ имеет место быть, но проходит в малой степени:



В связи с малой полярностью изопропанола возможна частичная диссоциация в результате сольватации изопропанолом ацетата цинка:



Диэтанолламин. Соединение способно взаимодействовать с цинком с образованием комплексного соединения:

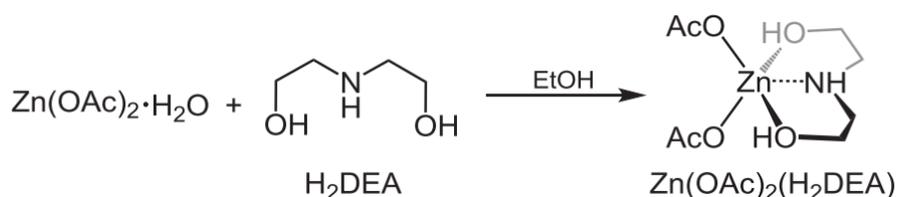


Рис. III.2.4: Journal of Sol-Gel Science and Technology (2018) 87:743–748

В результате преимущественной реакцией является:



Данная реакция смещает равновесие реакции (III.2.1) вправо, в результате происходит полное растворение двухводного ацетата цинка в комплексное соединение. комплексный хелатный лиганд, который присоединяется и дает комплекс

- + 1 балл за наличие понимания, что двухводный ацетат не растворяется в $iPrOH$ и есть только процесс отщепления воды от кристаллогидрата.
- + 2 балла, что образуется комплексное соединение.

- + 2 балла за финальное уравнение реакции.

Пункт 2. 3 балла.

Процесс старения раствора (aging).

В той же публикации описан процесс разложения данного комплекса в присутствии воды:

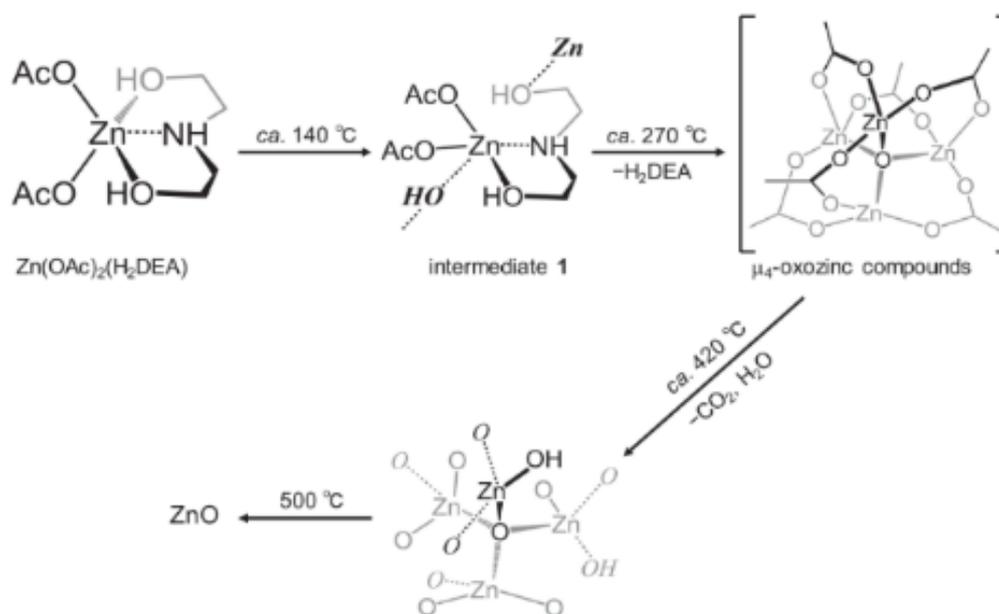


Рис. III.2.5: Journal of Sol-Gel Science and Technology (2018) 87:743–748

Данная реакция как раз и имеет место быть при «старении», в результате чего получаются более крупные агломераты, содержащие нанокристаллы оксида цинка. Процесс поддерживается стремлением уменьшить площадь поверхности агломератов (меньше поверхностное натяжение и меньше оборванных связей на единицу площади), а также т. н. Оствальдским созреванием (см. <https://www.entegris.com/en/home/resources/technical-information/glossary/unstable.html>).

Более крупные агломераты нужны как раз для процесса спекания, описанного далее:

+ 2 балла за ответ, что происходит укрупнение частиц оксида цинка (образование золя).

+ 1 балл для создания лучшего транспорта носителей через пленку.

Пункт 3. 2 балла.

При нанесении пленки золь равномерно распределяется по поверхности. Более крупные агломераты медленнее плавятся и спекаются друг с другом, но, с другой стороны, образуют более толстую пленку. Толстый слой позволяет пропускать через себя больше заряда, поэтому для проводящих пленок это критичный момент.

Спекание сопровождается разложением комплекса с диэтанололамином, после чего происходит разложение ацетата цинка до оксида:



2 балла за верное уравнение реакции, 1 балл за правильные мысли.

Задача 4. «Ячейка наоборот» (10 баллов)

Светодиоды принципиально не отличаются от солнечных ячеек. Единственное отличие — в направлении движения зарядов. Для питания светодиода отрицательный электрод источника (источник электронов) подключают к аноду светодиода, а положительный электрод (источник дырок) — к катоду.

Ваша задача с использованием представленных ниже данных «собрать» три светодиода, излучающие красным, зеленым и синим цветом. Помимо двух электродов светодиода должны содержать как активный слой, так и материалы для транспорта носителей. «Собрать» = нарисовать энергетическую диаграмму светодиодов (как в задании № 1 от 16 марта). На схемах подробно показать движение зарядов и роль слоев. Также требуется указать точную длину волны излучения собранных светодиодов (в нанометрах).

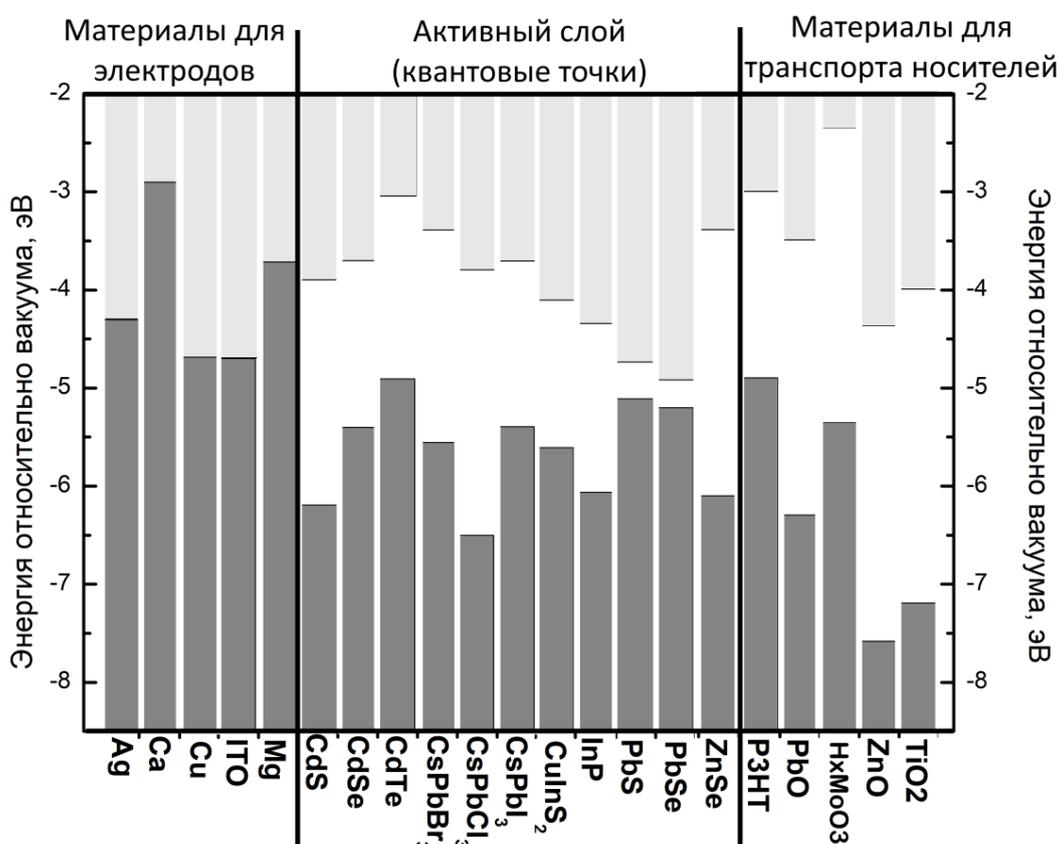


Таблица III.2.2: Материалы для транспортных и блокирующих слоев

Соединение	Нижняя граница, эВ	Верхняя граница, эВ
<i>P₃HT</i>	-4,9	-3
<i>PbO</i>	-6,3	-3,5
<i>H_xMoO₃</i>	-5,4	-2,3
<i>SnO₂</i>	-8	-4,5
<i>TiO₂</i>	-7,2	-4

Таблица III.2.3: Материалы для электродов

Соединение	Энергия уровня Ферми, эВ
<i>Ag</i>	-4,4
<i>Ca</i>	-2,9
<i>Cu</i>	-4,7
<i>ITO</i>	-4,7
<i>Mg</i>	-3,7

Таблица III.2.4: Полупроводниковые соединения

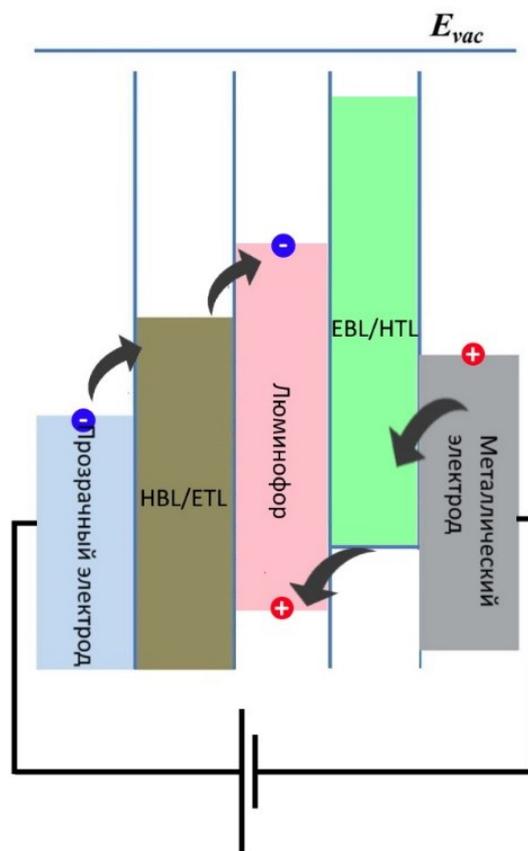
Соединение	Нижняя граница, эВ	Верхняя граница, эВ
<i>CdS</i>	-6,2	-3,9
<i>CdSe</i>	-6,0	-4,2
<i>CdTe</i>	-4,9	-3,1
<i>CsPbBr₃</i>	-5,6	-3,4
<i>CsPbCl₃</i>	-6,5	-3,8
<i>CsPbI₃</i>	-5,4	-3,7
<i>CuInS₂</i>	-5,6	-4,1
<i>InP</i>	-6,1	-4,3
<i>PbS</i>	-5,1	-4,7
<i>PbSe</i>	-5,2	-4,9
<i>ZnSe</i>	-6,1	-3,4

Ответ:

По описанию задачи имеем следующую схему сборки светодиода (далее LED):



Дырки при отсутствии внешних полей «всплывают», а электроны «падают» по энергии. В случае подключения питания к LED мы «помогаем» электронам подняться выше, а дыркам спуститься ниже по энергетическим уровням. Поэтому, если мы «конструируем» LED по этому принципу и получаем схему, представленную справа. После достижения люминофора происходит рекомбинация электрона с дыркой с высвобождением люминесценции.



Верно подобраны блоки — 3 балла.

Верно указаны длины волн — 3 балла.

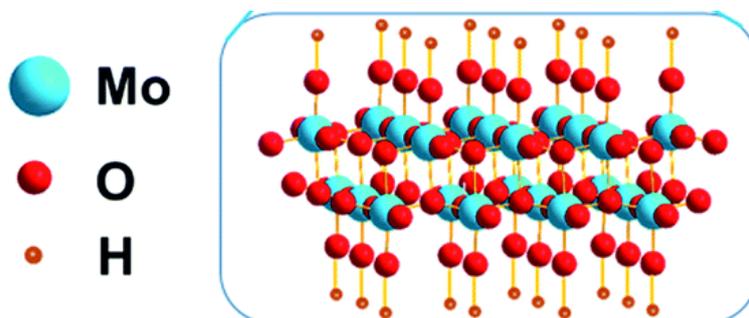
Верно бегут заряды — 3 балла.

Аккуратно все нарисовано и удалось сделать RGB — 1 балл.

День 3 (18 марта)

Задача 1. (10 баллов)

При подготовке к задаче финала разработчики синтезировали молибденовые бронзы из молибдена.



1. Предложите способ получения молибденовых бронз из пылеобразного металлического порошка молибдена. Для этого напишите реакцию, укажите условия получения. Также опишите процесс выделения чистого соединения.

2. H_xMO_3 (иногда в статьях именуют как MoO_3 или MoO_x) является превосходным фильтрующим заряды слоем для солнечных ячеек. Напишите в какой роли его используют.
3. Приведите пример подходящего аналога H_xMO_3 (по функции в солнечной ячейке). Приведите пример синтеза данного соединения-аналога из коммерчески доступных реагентов (как правило из металла или ацетата), укажите условия синтеза и способ выделения продукта.

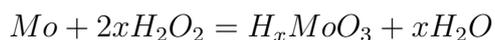
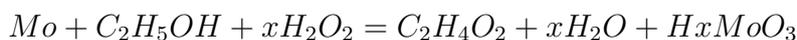
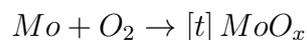
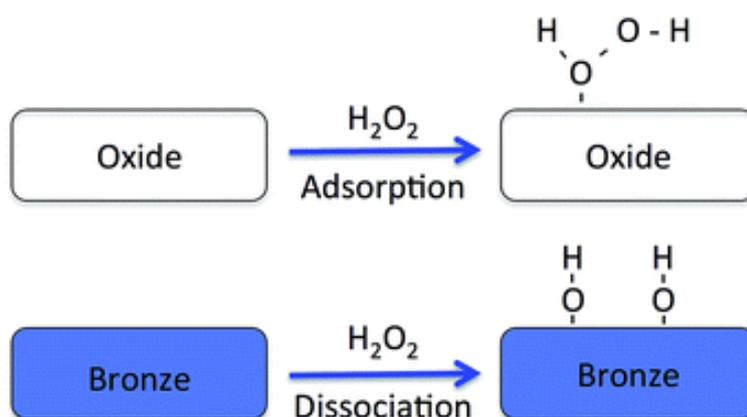
Рекомендуемая литература для выполнения задачи:

1. Dan Ouyang, Zhanfeng Huang, Wallace C. H. Choy. Adv. Funct. Mater. 2019, 29, 1804660. doi: 10.1002/adfm.201804660.
2. Li, X., Xie, F., Zhang, S. et al. Light Sci Appl 4, e273(2015). doi: 10.1038/lssa.2015.46.

Ответ:

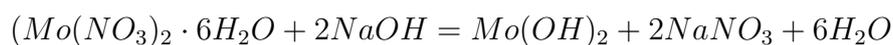
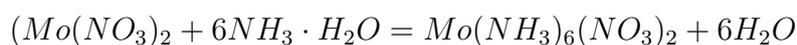
Пункт 1. 3 балла.

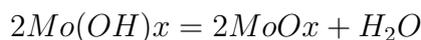
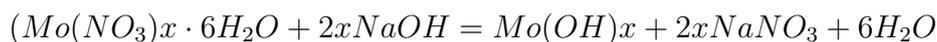
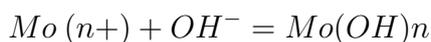
Для получение молибденовой бронзы пылеобразный металлический порошок молибдена прокаливается на воздухе:



Однако данные методы не идеальны, так как реакция протекает неравномерно, а морфология кристаллов оксида металла не контролируется.

Более подходящим является метод совместного осаждения. С помощью данного метода можно получить продукт с меньшим количеством примесей.



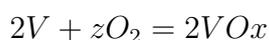


Пункт 2. 2 балла.

H_xMO_3 используется в роли электрон-дырочного транспортного слоя. В нашем случае он выступает в роли дырочного транспортного слоя (HTL) и электрон блокирующего (EBL).

Пункт 3. 5 баллов.

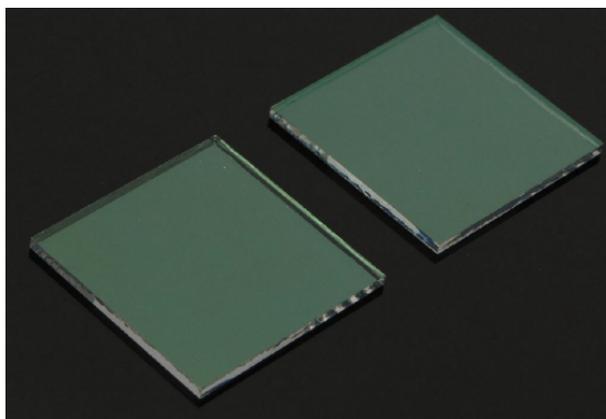
В качестве аналога H_xMO_3 в солнечной ячейке также используется соединение $H_xV_2O_5$.



Оставшийся растворитель ванадиевой бронзы выпаривается в сухом боксе, получаем порошок ванадиевой бронзы.

Задача 2. (10 баллов)

Перед изготовлением солнечной ячейки стекла подвергают тщательной отмывке ПАВ, водой и изопропанолом. В некоторых публикациях используют дополнительные методы обработки поверхности.



Вопросы:

1. Какие загрязнения удаляет ПАВ и зачем обрабатывать ультразвуком с изопропанолом?
2. В некоторых статьях используют обработку чистых стекол с ИТО ультрафиолетом. Расскажите какие процессы могут проходить при этом, чему это может способствовать? Напишите реакции, если считаете нужным.
3. В некоторых статьях чистые стекла с ИТО посыпают цинковой пудрой и наливают каплю разбавленной соляной кислоты. Расскажите какие процессы могут проходить при этом, чему это может способствовать? Напишите реакции, если считаете нужным.

Ответ:**Пункт 1.** 2 балла.

ПАВ — поверхностно активные вещества снижают поверхностное напряжение (0,5 балла).

ПАВ часто обладают амфифильными свойствами и образуют мицеллы (1 балл).

ПАВ удаляет основные неполярные загрязнения за счет своей амфифильной природы (0,5 балла).

Пункт 2. 6 баллов.

Ультрафиолетовое излучение в кислородной атмосфере приводит к образованию озона, являющимся сильным окислителем, и тем самым способствует тому, что экспонированные на поверхности слоя ИТО атомы образуют соединения с кислородом (1 балл).

Межфазный энергетический барьер (легкость передачи энергии от соседнего слоя к ИТО) играет важную роль в рабочем напряжении, сроке службы, мощности и пр. параметрах солнечных ячеек. Один из вариантов обработки поверхности ИТО — ультрафиолет. Он улучшает связывание ИТО со следующим слоем (2 балла).

При воздействии озона на ИТО поверхностный углерод изменяется, окисляется, связывается с кислородом (2 балла).

Впоследствии такое преобразование поверхности позволяет улучшить взаимодействие ИТО с кислород-содержащими веществами в составе соседних слоев (1 балл).

Пункт 3. 2 балла.

Происходит реакция между цинком и соляной кислотой, в результате чего образуется хлорид цинка и водород (1 балл), который, являясь сильным восстановителем, реагирует с поверхностными атомами кислорода на ИТО, образуя ОН-группы, которые улучшают связывания со следующими полярными слоями (1 балл).

Задача 3. (10 баллов)

Различные внештатные ситуации могут требовать от вас специальных действий по ликвидации последствий и эвакуации.

**Вопросы:**

1. Предположим, что при приготовлении раствора в изопропанолу вы выставили

избыточную температуру на плитке — около 300°C и отвлеклись. Изопропанол закипел и попал на плитку, где воспламенился. Вы заметили горящий стакан с изопропанолом на плитке.

- а. Напишите вашу последовательность действий, как ученика школы, а не сотрудника лаборатории. Ровно 5 пунктов.
 - б. Напишите вашу последовательность действий, как сотрудника лаборатории, а не ученика школы. Ровно 5 пунктов.
2. Вам предстоит преодолеть задымленное помещение с минимальным риском для жизни. Напишите 3 основных правила.
 3. Из-за ненадежности изоляции термостат стал дымиться. Ваши действия. Ровно 3 пункта.
 4. При проведении экспериментов с магниевой проволокой последняя загорелась. Напишите, чем можно затушить магний, а чем не получится (нельзя).

Ответ:

Пункт 1. 5 баллов.

- а)
 - Обезопасить себя и убедиться, что в ближайшее время опасности для вас нет (0,5 балла).
 - Выключить плитку (выдернуть из розетки/отключить рубильник в тяге/на столе) (0,5 балла).
 - Позвать учителя/ответственного за безопасность в лаборатории (0,5 балла).
 - Убедиться, что больше никому не угрожает опасность (0,5 баллов)
 - Эвакуироваться по заранее известным путям (0,5 балла).
- б)
 - Вывести учеников из лаборатории (0,5 балл).
 - Выключить питание плитки (0,5 балл).
 - Потушить с помощью противопожарного одеяла/ CO_2 -огнетушителя (0,5 балл).
 - При необходимости прожать кнопку пожарной тревоги и/или сообщить руководству (0,5 балл).
 - Провести беседу с учениками (0,5 балл).

Пункт 2. 1,5 балла.

- Найти смоченную в воде тряпку/тряпку (создать себе фильтр, лучше мокрый) (0,5 балла).
- Перемещаться на корточках (0,5 балла).
- Двигаться в одну сторону вдоль стенки, всегда касаясь стены, двигаться в одну сторону (0,5 балла).

Пункт 3. 1,5 балла.

- Выключить термостат (0,5 балла).
- Открыть окно/включить вентиляцию (0,5 балла).
- Сообщить ответственному (0,5 балла).

Пункт 4. 2 балла.

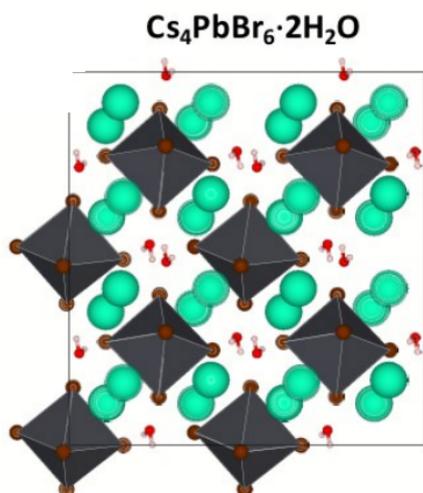
Магний нельзя тушить водой, CO_2 , песком.

Нельзя тушить магнием песком, так как он образует ядовитый газ — силан SiH_4 . При горении Mg Si 2 реагирует с водой из окружающей среды, а также горит намного ярче и выделяет больше тепла (1 балл).

Можно накрыть колпаком, асбестовым одеялом. Отлично подходит для тушения магния соединения на основе бора, например, триметоксибороксид (1 балл).

Задача 4. (10 баллов)

Мы потратили часть наших усилий, чтобы обратить ваше внимание на деликатность работы с перовскитной пленкой. При действии на перовскитное соединение воды происходит ее помутнение и потеря рабочих характеристик.

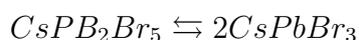


Вопросы:

1. После действия на перовскит (канарейку) воды получилось соединение, изображенное на рисунке. Напишите реакцию гидролиза цезий-свинцового перовскита с образованием данного соединения и ... (еще какого-то), расставьте коэффициенты.
2. Схематично нарисуйте структуру исходного перовскитного соединения. Разрешается найти верную картинку в интернете, на которой подписаны структурные элементы (где какие атомы).
3. Укажите какие продукты получатся при дальнейшем гидролизе (реакция с продуктами реакции из п. 1).
4. Предложите пути защиты собранной солнечной ячейки от влаги воздуха.

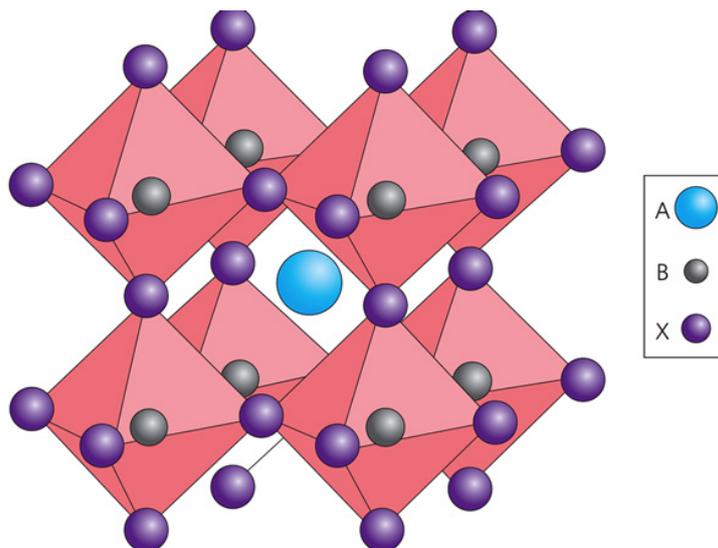
Ответ:

Пункт 1. 4 балла Реакция гидролиза цезий-свинцового перовскита:



Происходит постепенное разделение $CsBr$ и $PbBr_2$.

Пункт 2. 2 балла. Реакция последующего гидролиза перовскита:

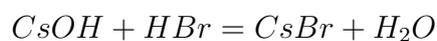
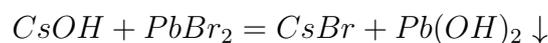


A — Цезий.

B — Свинец.

C — Бром.

Пункт 3. 2 балла. Реакция последующего гидролиза перовскита:



Пункт 4. 2 балла.

Покрытие перовскитной оболочки специальными инертными стеклами с технологией ITO или им подобными.

Альтернативным материалом для AZO И ITO является FTO (fluorine-doped tin oxide), его преимущество в том, что он высокоустойчив к среде и температуре, а так же его можно наносить на органические стекла.

Как опция, чтобы защитить перовскит, его покрывают тонкой полимерной пленкой из силикона, полиметилметакрилата.

Желательно хранить в сухой атмосфере.