

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

САРАНИН ДАНИЛА СЕРГЕЕВИЧ

**ГОРИЗОНТАЛЬНЫЙ ИОННЫЙ ЗАТВОР ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И
ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Специальность:
05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н.
Диденко С.И.

Москва, 2020

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Недорогие, чистые и возобновляемые источники энергии необходимы для человечества в условиях сокращения полезных ископаемых и перехода от топливной энергетики к альтернативным источникам. Флагманом сегмента альтернативной энергетики является солнечная энергетика, ежегодный прирост установленной мощности солнечных панелей составляет порядки гигаватт и имеет экспоненциальный характер. Несмотря на тот факт, что практически все коммерчески доступные солнечные панели представлены кремниевой подложечной технологией (поликристаллической, монокристаллической, гетероструктурами) и тонкопленочными неорганическими структурами CIGS, CdTe, большое внимание ученых привлекает технология гибридных фотопреобразователей на основе полимерных и метало-органических перовскитных полупроводников.

Главным преимуществом новых гибридных полупроводников нового поколения для фотовольтаики является технологическая возможность нанесения жидкостными методами печати, интеграция производственного процесса в формат рулонного нанесения [8]. Органическая фотовольтаика на данной этапе развития достигла показателей КПД более 17 % [11] благодаря прогрессу в разработке стабильных фотопоглощающих донорных полимеров с низким положением высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО). Но наиболее многообещающей технологией печатных тонкопленочных фотопреобразователей являются солнечные элементы на основе органо-неорганических гибридных перовскитов. Менее чем за 10 лет, коэффициент полезного действия (КПД) солнечных элементов вырос до показателя 25.2 % [11], благодаря уникальным полупроводниковым свойствам – больших длин пробега носителей заряда (порядка 1 мкм) [9], низких темпов поверхностной рекомбинации [6], высокой подвижности электронов и дырок для микрокристаллического материала (более 10 см²/В*с) [4] и сильного оптического поглощения в видимом диапазоне солнечного спектра [2].

Стоит отметить, что методы жидкостного нанесения и печати применяются для транспортных и фотоактивных слоев. В подавляющем большинстве случаев непрозрачный (задний) металлический электрод наносится методом термо-резистивного напыления в вакууме, магнетронное напыление на данном этапе развития технологии не может применяться из-за высокой энергии осаждаемых ионов, негативно влияющих на органические и металлоорганические полупроводниковые структуры. Более того, в ряде

работ и обзоров описаны процессы деградации гетепереходов при диффузии металлов [3, 7, 10] вглубь объёма устройств (для наиболее используемых материалов- Au, Ag, Al). Поэтому особое внимание исследователей в последнее время было уделено углеродных соединениям, формирующим стабильный интерфейс и переход с транспортными слоями для использования в качестве электрода с применением безвакуумных процессов нанесения – печати и ламинации. Углеродные нанотрубки в различных модификациях (многостенные и одностенные) являются одним из наиболее перспективных материалов, который дает ряд преимуществ, таких как возможность сухой ламинации из леса, полную адгезию, отсутствие термической пост обработки. Сообщается о КПД $> 15\%$ для устройств для n-i-p конфигурации при использовании УНТ электродов [1]. Однако для успешного применения УНТ необходимо использовать сильно легированные органические транспортные слои, в которых легирующие примеси являются источникам нестабильности [5] или тонкие термические испаренные оксидные слои для выравнивания положения работы выхода УНТ. Поэтому можно сформулировать ряд факторов и используемых походов, не позволяющих использовать УНТ в качестве полноценной замены металлическим электродам:

- 1) глубокое положение работы выхода УНТ ($-5.0 - -4.7$ эВ) не позволяет их эффективно использовать в качестве катода для органических солнечных элементов, так как не обеспечивается встроенное поле, вызванное разностью работ выхода с прозрачным электродом ИТО ($W_f = -4.7$ эВ);
- 2) не обеспечивается омичность перехода у электронно транспортных органических полупроводников (положение зоны проводимости (или НСМО) ~ -3.9 эВ - -4.2 эВ) с УНТ в результате чего возникает контакт Шоттки и увеличивается последовательное сопротивление при работе устройства;
- 3) большое поверхностное сопротивление УНТ $\sim$ десятков Ом/кв не позволяет обеспечивать низкое контактное сопротивление в солнечном элементе по сравнению с металлическими электродами.

В контексте решения озвученных проблем для солнечных элементов с электродом из углеродных нанотрубок в настоящее время совершенно не изучен подход широко применяющийся для структур тонкопленочных полевых транзисторов – использования ионного затвора. Ионный затвор, представляющий слой ионной жидкости (фактически расплав соли при комнатной температуре) позволяет формировать двойной электрический слой в зависимости от полярности приложенного смещения на контактные обкладки, при

этом соответственно возможно перестраивание электростатических режимов аккумуляции/обеднения. Важным преимуществом использования ионного затвора является возможности жидкостного нанесения при комнатной температуре и низкие напряжения необходимые для выстраивания двойного электрического слоя (диапазон не превышает рамки ± 3 В). Поэтому интеграция ионного затвора в структуру солнечного элемента потенциально может решить ряд проблем использования УНТ катода для органических и перовскитных солнечных элементов при аккумуляции n-типа для снижения работы выхода УНТ и повышение положения уровня Ферми собственных органических полупроводников для формирования омического контакта с электродом.

В этой связи разработка методов легирования и изменения работы выхода углеродных нанотрубок для использования в качестве катода p-i-n архитектур солнечных элементов требует изучения новых подходов и детального анализа физики работы структур.

Цель работы

Разработка новой архитектуры p-i-n солнечных элементов с горизонтальным ионным затвором для повышения КПД устройств с катодом из углеродных нанотрубок без использования вакуумных процессов нанесения электродов.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи

1. Разработка архитектуры горизонтального ионного затвора для электростатического легирования в двойном электрическом слое ионной жидкости DEME-BF₄.
2. Определение режимов легирования слоев углеродных нанотрубок в двойном электрическом слое ионного затвора для снижения поверхностного сопротивления.
3. Выявление особенностей электростатического индуцирования заряда и изменения оптоэлектронных характеристик структур диодов Шоттки органический полупроводник/углеродные нанотрубки с ионного затвором в режиме аккумуляции n-типа.
4. Исследование влияния режимов работы ионного затвора на выходные характеристики различных конфигураций p-i-n перовскитного солнечного элемента с электронно транспортным слоем на основе фуллеренов.
5. Исследование влияния режимов работы ионного затвора на выходные характеристики различных конфигураций p-i-n органических солнечных элементов с фото поглощающими полимерами разных типов.

6. Изучение режимов работы перестраиваемого перехода p-транспортный слой/ УНТ катод для органического tandemного солнечного элемента с общим ионным затвором.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны солнечные элементы p-i-n структур для интеграции ионного затвора. Предложенная новая архитектура устройства позволяет существенно повысить КПД солнечных элементов с углеродным электродом, нанесенным без применения вакуумных процессов за счёт снижения потенциальных барьеров и поверхностного сопротивления в двойном электрическом слое. Для солнечных элементов использовались органические гетеропереходы полимеров p-типа P3HT, PTB7 с мало молекулярными фуллеренами n-типа PC₆₀BM, C₆₀; планарные структуры перовскитных солнечных элементов с фотоактивным слоем CH₃NH₃PbI₃ и электронно-транспортными материалами C60, C70, PC₆₀BM. Горизонтальный ионный затвор представлял собой слой углеродных нанотрубок (в многостенных и одностенных модификациях), нанесенные методом сухой ламинации с жидким слоем ионной жидкости DEME- BF₄. Выбор материалов и структур обусловлен подходящими свойствами для разработки высокоэффективных солнечных элементов третьего поколения. Полимерные и металлоорганические полупроводники (P3HT, PTB7, PC₆₀BM, CH₃NH₃PbI₃) наносились методом центрифугирования (спин-коатингом), маломолекулярные слои органических полупроводников n-типа термическим испарением, углеродные нанотрубки прямым сухим переносом или вытягиванием из леса, затвор из ионной жидкости наносился смачиванием слоев УНТ с фиксированным объемом заполнения. Режимы аккумуляции и обеднения на ионном затворе достигались при подаче смещения потенциала разной полярности на обкладки затвора из углеродных нанотрубок (рабочий электрод, совмещенный с катодом устройства и контр-электрод). Процессы выстраивания двойного электрического слоя для индуцирования зарядов на электроде и транспортных слоях устройств фиксировались во временных промежутках на предмет зарядки/разрядки измерениями тока между рабочим и контр - электродом ионного затвора. Изменения оптоэлектронных характеристик (оптического поглощения) органических полупроводников в режимах электростатического легирования p- и n- типа измерялись в видимом диапазоне. Выходные характеристики устройств всех разработанных конфигураций измерялись при стандартных условиях: спектр света 1.5 AM G, мощность падающего излучения 100 мВт/см². Изменения спектров квантовой эффективности в разных режимах работы ионного затвора измерялись в видимом диапазоне солнечного спектра. Работа разработанного горизонтального затвора

основана на выстраивании двойного электрического слоя ионной жидкости при приложении разности потенциалов на рабочий и контр- электроды. Изменения выходных характеристик солнечных элементов при работе ионного затвора связаны с процессами поляризации и индуцирования носителей заряда противоположных знаков на тройном интерфейсе транспортный слой фотопреобразователя/углеродные нанотрубки/ионная жидкость DEME-BF₄. Использование мульти-интерфейса фотопреобразователя с интегрированным ионным затвором в различных режимах позволяет осуществлять электростатическое легирования транспортного слоя и регулировку работы выхода электрода.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечена проведением исследований, основанных на новых подходах к разработке архитектур солнечных элементов, и использованием современных взаимодополняющих методов анализа и статистической обработки.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Методы снижения поверхностного сопротивления электрода из углеродных нанотрубок при легировании в двойном электрическом слое ионного затвора;
- Усиление выпрямляющих свойств гетеропереходов УНТ/органический полупроводник на основе фуллеренов в режимах аккумуляции на ионном затворе;
- Новая архитектура перовскитных солнечных элементов р-і-п конфигурации с интегрированным горизонтальным ионным затвором;
- Повышение КПД перовскитных солнечных элементов при работе интегрированного ионного затвора в режиме аккумуляции п-типа на УНТ электроде;
- Повышение КПД органических солнечных элементов при работе интегрированного ионного затвора в режиме аккумуляции п-типа на УНТ электроде;
- Новая архитектура tandemного органического солнечного элемента с общим горизонтальным ионным затвором.

Научная новизна работы

- Установлено влияние процесса электростатической аккумуляции зарядов в двойном электрическом слое ионной жидкости DEME – BF₄ на поверхностное сопротивление слоев углеродных нанотрубок (одностенных и многостенных). Максимальное снижение

поверхностного сопротивления происходит при приложении разности потенциалов в диапазоне ± 2 В к рабочему и контр- электроду, в результате чего поверхностное сопротивление многостенных нанотрубок снижается на более чем 280 %, одностенных нанотрубок более чем на 150 %.

— Определена временная динамика процессов зарядки/разрядки ионного затвора с обкладками из углеродных нанотрубок.

— Для структур (контакт Шоттки) УНТ/ фотопоглощающие полимеры р-типа (РЗНТ, РТВ7) и УНТ/органический полупроводник n-типа (РС60ВМ; С60, С70) с горизонтальным ионным затвором выявлен переход в вольтамперной характеристике от линейной зависимости к выпрямляющей при напряжении на контр- электроде (затворе) $U_z > 1.25$ В.

— Разработан инвертированный перовскитный ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) солнечный элемент с интегрированным ионным затвором и толстым слоем (200-300 нм) собственного электронно-транспортного слоя С60/С70 и электродом на основе УНТ. КПД солнечного элемента был увеличен с 2.2 % до >11 % за счет использования режимов аккумуляции n-типа на интегрированном ионном затворе при повышении U_z до 2,0 В. Была определена зависимость изменения величин выходных характеристик СЭ (КПД, V_{xx} , $J_{\text{кз}}$ и Φ_3) к типу и толщине электронно-транспортного материала для органических полупроводников С60 и С70.

— Для органических солнечных элементов с фотопоглощающими полимерами р-типа РЗНТ, РТВ7 и электродом из УНТ показан рост U_{xx} от 0 В до 0.69 В, а также $J_{\text{кз}}$; Фактора заполнения и КПД с увеличением напряжения на ионном затворе в диапазоне $U_z = +0 \dots 2$ В. Выявленная зависимость указывает на рост напряженности внутреннего электрического поля в устройстве, вызванный снижением работы выхода электрона с УНТ на величину порядка 0.4 эВ при электростатическом легировании в режиме аккумуляции носителей заряда при смещении $U_z = +0 \dots 2$ В. Для солнечных элементов с фотопоглощающими полимерами р-типа РЗНТ, РТВ7, определено оптимальное напряжение на затворе для достижения пиковых выходных характеристик.

— Разработана архитектура и исследованы выходные характеристики органического tandemного солнечного элемента с общим ионным затвором на основе фотопоглощающих полимеров р-типа РЗНТ и РТВ7.

Практическое значение полученных результатов:

- Разработан процесс изготовления перовскитных и органических солнечных элементов без применения вакуумных процессов для нанесения электродов;
- Разработана архитектура перестраиваемых устройств с интегрированным ионным затвором, работающих в режимах аккумуляции для повышения КПД органических (>4.5 %), перовскитных (>11.2 %) и тандемных (>2.4 %) солнечных элементов с электродом из углеродных нанотрубок.
- Определены оптимальные режимы работы р-і-п органических солнечных элементов при смещении потенциала на затворе с ростом выходных характеристик U_{xx} , J_{kz} , ФЗ, КПД, сопровождающиеся изменением вида вольтамперной характеристики от линейной до выпрямляющей.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором на Полупроводниковой Электронике и Физике Полупроводниковых приборов, Лаборатории Перспективной Солнечной Энергетики, НОЦ «Энергоэффективность» НИТУ «МИСиС», а также в институте Нанотек Университета Техаса в Далласе (США). Личный вклад автора в настоящую работу состоит в постановке целей и задач, разработке методики подготовки экспериментальных образцов, проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов.

Апробация работы

Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на международной технической конференции в г. Марсель (Франция) «PVTC – Photovoltaic Technical Conference 2016», VIII конференции международного общества оптики и фотоники «SPIE Nanotechnology» в г. Барселона (Испания), международной конференции «3rd International Conference on Organic and Inorganic Chemistry» в г. Чикаго (США).

По теме диссертации опубликовано 9 статей и тезисов 3 докладов.

Тезисы конференций:

- [1] A.A. Zakhidov, R. Haroldson, D. Saranin, P. Martinez, A. Ishteev, Carbon nanotube charge collectors for nanoimprinted hybrid perovskite photovoltaics (Conference Presentation), in: I.M. Tiginyanu (Ed.), International Society for Optics and Photonics, 2017: p. 102480M. doi:10.1117/12.2267057.

- [2] D. Saranin, A.S. Chernykh, S. Yurchuk, O. Rabinovich, S. Didenko, M. Orlova, A. Panichkin, D. Kuznetsov, I. Borzykh, Perovskite solar cell efficiency improvements: New device simulation, in: Proc. Int. Conf. Numer. Simul. Optoelectron. Devices, NUSOD, IEEE Computer Society, 2018: pp. 75–76. doi:10.1109/NUSOD.2018.8570236.
- [3] Semitransparent perovskite solar cell with increased stability of top laminated carbon nanotube composite, (n.d.). <https://www.longdom.org/proceedings/semitransparent-perovskite-solar-cell-with-increased-stability-of-top-laminated-carbon-nanotube-composite-37701.html> (accessed March 26, 2020).

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка используемых источников из 175 наименований, изложена на 163 страницах, включая 139 рисунков и 15 таблиц.

Основное содержание работы

Во **ВВЕДЕНИИ** показана актуальность темы диссертации, определены цели и задачи работы, показана ее научная новизна и практическая значимость.

В **ГЛАВЕ 1** представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены современные методы и достижения по разработке тонкопленочных органических и перовскитных солнечных элементов с углеродными электродами. Проанализированы современные методы для снижения барьеров на контакте углеродных нанотрубок и полупроводниковых слоёв, а также легирования собственных органических полупроводников. Рассмотрены достижения и преимущества ионных затворов на структурах полевых транзисторов, где они первоначально были применены. Особенно подробно исследованы работы о изменениях электрофизических свойств фуллеренов и углеродных нанотрубок при контакте с ионными жидкостями. Изучены подходы по разработке развитых структур солнечных элементов с интегрированным затвором и применению ионной жидкости качестве легирующей примеси органических полупроводников. По итогам аналитического обзора литературы сформулированы основные подходы, цели и задачи настоящей диссертационной работы и обоснована её актуальность.

В **ГЛАВЕ 2** описаны оптоэлектронные и электрофизические свойства применяемых полупроводниковых материалов для солнечных элементов, и методики измерения выходных характеристик полученных устройств. Описан метод ламинирования углеродных нанотрубок и выстраивания ионного затвора. Приведены технологические маршруты изготовления органических и перовскитных солнечных элементов методом спин

коатинга, с применением методик инженерии растворителей. Описана схема включения солнечных элементов для измерения КПД при стандартных условиях, зарядно-разрядных характеристик ионного дрейфа в ионном затворе, измерения спектральных характеристик внешней квантовой эффективности и измерения оптоэлектронных свойств органических полупроводников.

В первой части **ГЛАВЫ 3** проведено описание исследования режимов работы динамического гетероперехода УНТ/полупроводник в режимах взаимодействия с двойным электрическим слоем (ДЭС). Описаны оптоэлектронные и электрофизические свойства применяемых полупроводниковых материалов для солнечных элементов, и методики измерения выходных характеристик полученных устройств. Описан метод ламинирования углеродных нанотрубок и выстраивания ионного затвора. Приведены технологические маршруты изготовления органических и перовскитных солнечных элементов методом спин коатинга, с применением методик инженерии растворителей. Описана схема включения солнечных элементов для измерения КПД при стандартных условиях, зарядно-разрядных характеристик ионного дрейфа в ионном затворе, измерения спектральных характеристик внешней квантовой эффективности и измерения оптоэлектронных свойств органических полупроводников. Описан принцип работы горизонтального ионного затвора, схема включения ионного затвора (рисунок 1) в диодных структурах и p-i-n архитектурах солнечных элементов.

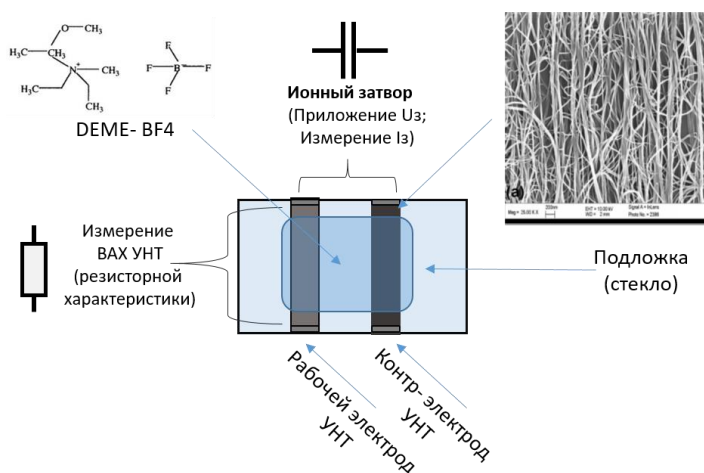


Рисунок 1 – Принципиальная схема структуры ионного затвора УНТ: DEME-BF₄(ионная жидкость) и соответствующего подключения

Во второй части главы 3 представлены данные зависимости сопротивление слоев углеродных нанотрубок в структуре горизонтального затвора ионной жидкости DEME-BF₄.

Выявлен эффект снижения сопротивления УНТ при аккумуляции ионов противоположных знаков DEME^+ на рабочем электроде и BF_4^- на контр- электроде при приложении $U_3=+2$ В к контр- электроду (зависимость для многостенных УНТ представлена на рисунке 3а, одностенных на рисунке 3б).

Схематичная схема работы ионного затвора в режиме аккумуляции представлена на рисунке 2.

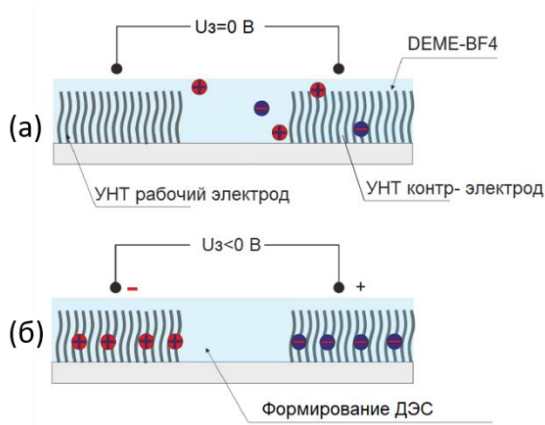


Рисунок 2 - схема работы ионного затвора в режиме аккумуляции

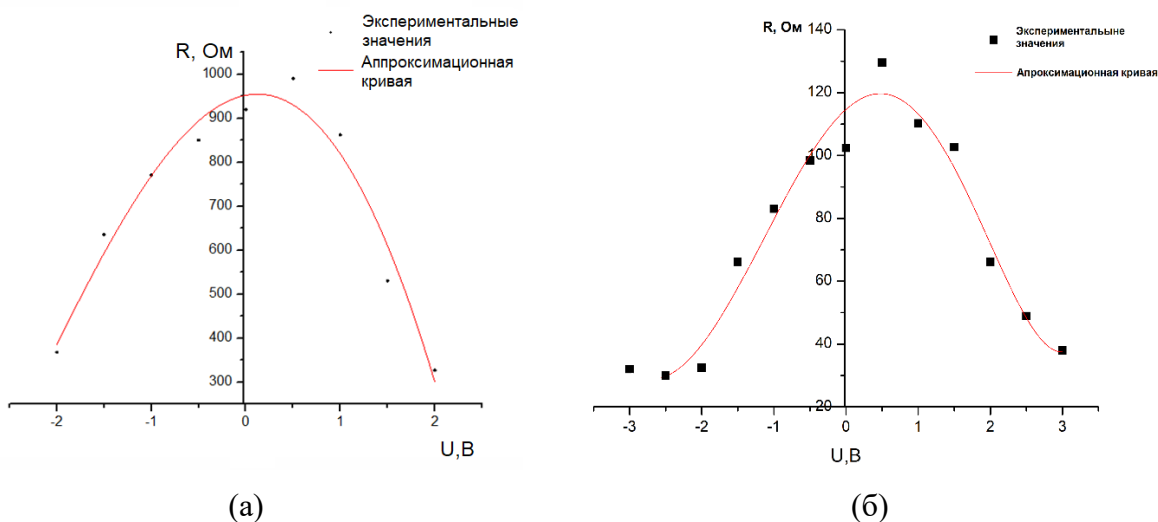
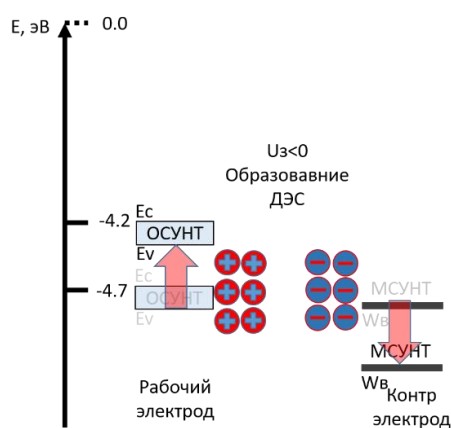
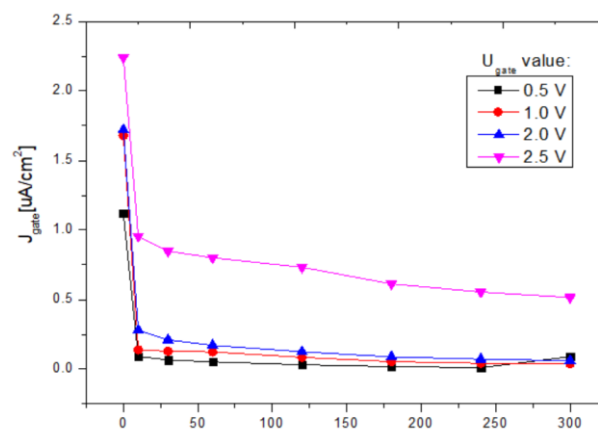


Рисунок 3 – Снижение сопротивление многостенных (а) и одностенных (б) углеродных нанотрубок при приложении положительного и отрицательного смещения потенциала на контр- электрод

Приведены временные характеристики процессов ионного дрейфа (рисунок 4а) для зарядки и разрядки на обкладках ионного затвора (рисунок 4б).



(а)



(б)

Рисунок 4 – Схема работы ионного затвора с обкладками из углеродных нанотрубок (а), график изменения тока зарядки ионного затвора в зависимости от времени

В первой части ГЛАВЫ 4 описан новый подход по улучшению свойств контакта электрод/транспортный слой при аккумуляции носителей заряда в электрическом поле, т.е. снижению барьеров между энергетическими уровнями в устройстве в электростатическом режиме. Уровни энергии электрода (работа выхода, W_f) и транспортного слоя могут быть выровнены посредством воздействия межфазной поляризации и диполей, индуцированных на границе, раздела электронно транспортный материал/УНТ катод ионами расплава солей при комнатной температуре при образовании двойного электрического слоя. В данной работе представлен комбинированный подход к разработке устройства с интегрированным горизонтальным ионным затвором тройного интерфейса взаимодействия для аккумуляции носителей заряда n-типа. Электрод на основе углеродных нанотрубок представляет собой сетчатую структуру микроразрешения с высокой удельной поверхностью, что имеет важное преимущество в использовании концепции ионного затвора. Высокая поверхность материалов дает возможность индуцировать высокую концентрацию носителей в электростатическом режиме. В этом случае сеть УНТ может действовать, как эффективная зарядная пластина для конденсатора на основе ионной жидкости. В свою очередь, такая концепция затвора может быть эффективно использована для взаимодействия трех функциональных составляющих разработанной архитектуры устройства, когда конденсатор размещен на поверхности полупроводника и ионная жидкость проникает через полотно УНТ в полупроводник для транспорта электронов инжектированных из перовскитного фото активного слоя.

Во второй части ГЛАВЫ 4 главы описаны режимы работы диодных структур электронного транспортных слоев на основе фуллеренов (рисунок 5 а) с углеродными нанотрубками в режимах работы аккумуляции n-типа на ионном затворе при смещениях разной величины (рисунок 5б).

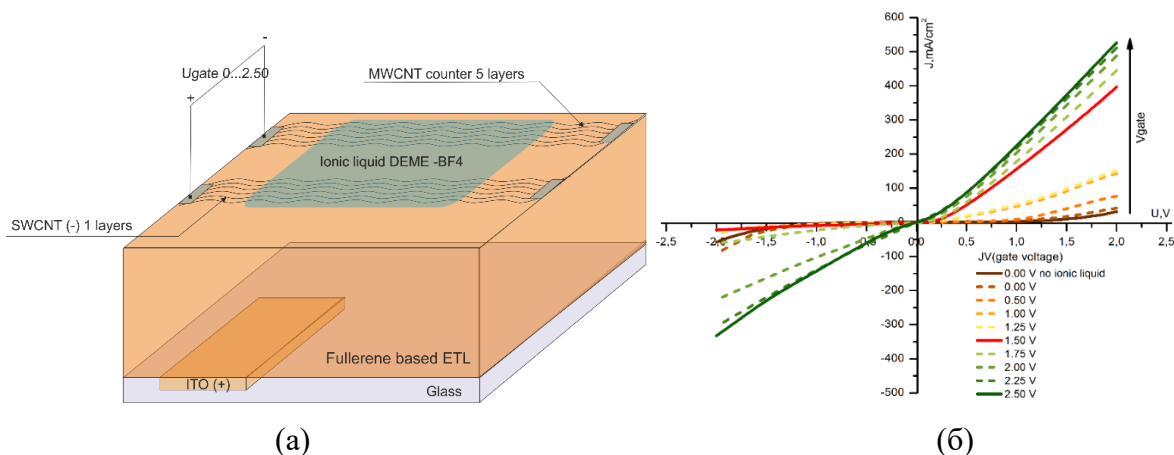


Рисунок 5 – (а) Схема диодной структуры ЭТС с катодом из УНТ и интегрированным ионным затвором; (б) ВАХ диодной структуры с переходом из режима работы фоторезистора в диод с фиксированным переходом и динамическим переходом металл – полупроводник

Были выявлены режимы работы с переходом из режима работы фоторезистора в диод с фиксированным переходом и динамическим переходом металл – полупроводник. Интерпретировано появление выпрямляющих свойств в диапазоне напряжений 1.0 – 1.5 В подаваемого на затвор для ЭТС на основе C60 и 0.75 – 1.25 В для ЭТС на основе C70. Кроме того, определено, что поведение кривой диодных структур менялось два раза в процессе аккумуляции. В начальных условиях без ионной жидкости кривая ВАХ имела резистор типа приблизительно прямой линии (согласно закону Ома). Затем при увеличении напряжения на затворе появилась асимметрия на прямой ($V > 0$) и обратной ветви ($V < 0$). Наклон прямой кривой вырос намного выше по сравнению с обратной кривой, которая, напротив, переместилась к оси. Для обоих материалов ЭТС максимальное относительное значение между высокими значениями тока прямой кривой и минимальными значениями обратной кривой было достигнуто при смещении 1.5 на затворе. Соотношения коэффициентов выпрямления были рассчитаны как ~ 10 для 200 нм пленки C60 и ~ 4 для C70 соответственно. Мы полагаем, что такие изменения поведения диодных структур являются результатом появления i-n-перехода в режиме накопления при электростатическом индицировании электронов в слоях УНТ и ЭТС. При смещениях на затворе $> 1,50$ В

обратные кривые быстро обрели крутизну наклона сформировали резистор, но с гораздо меньшим дифференциальным сопротивлением по сравнению с начальными условиями. Предложена новая концепция электронного перестраиваемого прибора на основе наноструктурированных материалов.

В третьей части ГЛАВЫ 4 определено влияние режимов аккумуляции ионного затвора на выходные характеристики р-і-п перовскитного солнечного элемента. Выходные характеристики изготовленных ячеек измерялись в двух режимах - без ионной жидкости в структуре устройства ИТО / ДТС / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / ЭТС / ОСУНТ и с интегрированным ионным затвором ОСУНТ / DEME-BF₄ / МСУНТ при различных смещениях (рисунок 6).

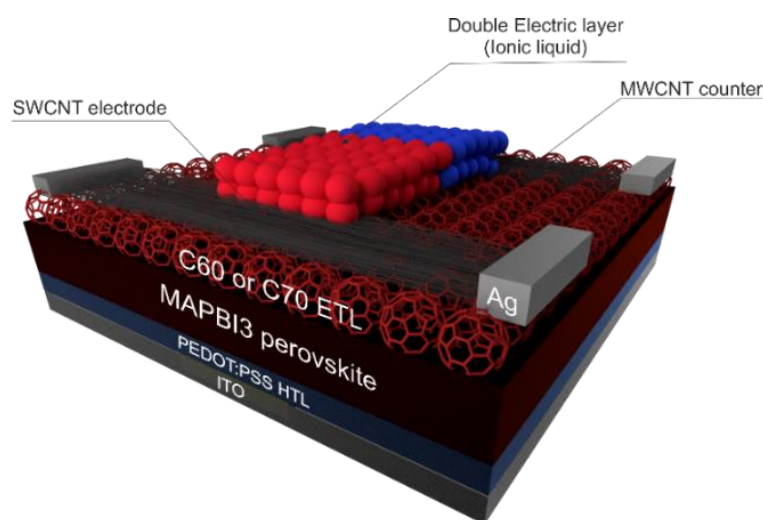
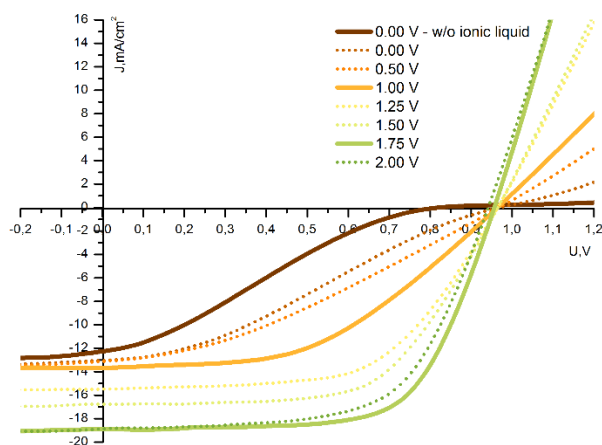


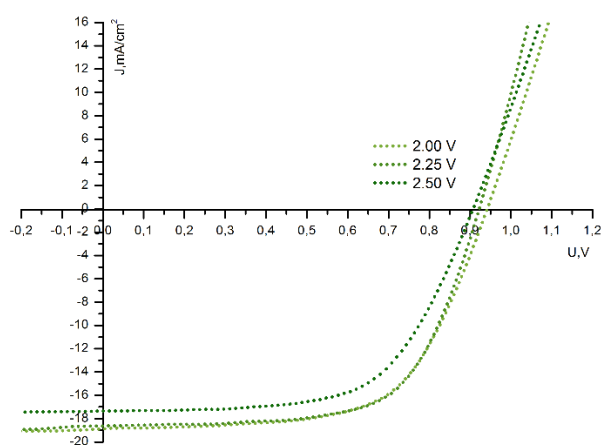
Рисунок 6 – Схема перовскитного солнечного элемента с интегрированным ионным затвором

Полярность напряжения была направлена положительно к противо-электроду и отрицательно к катоду устройства для аккумуляции ионов DEME⁺ на границе ОСУНТ. С интеграцией ионного затвора характер ВАХ ПСЭ резко меняется с появлением границы раздела катод - ионная жидкость ОСУНТ и аккумуляции носителей зарядов n-типа с увеличением смещения на затворе (рисунок 7а). Анализ выходных характеристик устройств показал, что контакт между ИЖ DEME-BF₄ и катодом ОСУНТ без приложенного смещения понизил последовательное сопротивление для ЭТС фуллеренов более чем на порядок для толщин 200 и 250 нм и более чем в 5 раз для ПСЭ с ЭТС на основе C60 и C70 с толщиной 300 нм. Последовательное увеличение смещения затвора с 0,00 В до 1,00 В уменьшило последовательное сопротивление устройств до значений <80 Ом * см² для ЭТС C60 и <40 Ом * см² для ПСЭ с ЭТС C70, в результате чего вид ВАХ перешёл от s-образную кривой к диодной со значениями фактора заполнения ВАХ 0,40-0,50 FF. Следующее

небольшое увеличение U_z с шагом 0,25 В (от 1,00 В до 2,50 В) показало ту же тенденцию в снижении R_s до уровня ниже $20 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Самые высокие значения FF были получены при смещениях затвора $> 1,50 \text{ В}$ в диапазоне 0,6-0,7 для образцов С60 200-300 нм и 0,5-0,6 для образцов С70 200-300 нм при $U_z > 1,75 \text{ В}$. Большая разница в значениях выходных характеристик была получена на устройства с ЭТС на основе С60 и С70 для значений плотности тока короткого замыкания $J_{кз}$ зависимости от толщины слоев. Выходные характеристики ПСЭ отличаются динамикой увеличения фототока с увеличением смещения U_z .



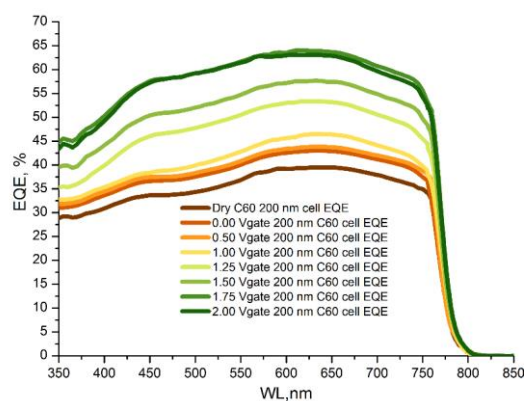
(а) ВАХ ПСЭ с ЭТС С60 толщина 200 нм при увеличении U_z 0... 2,00 В



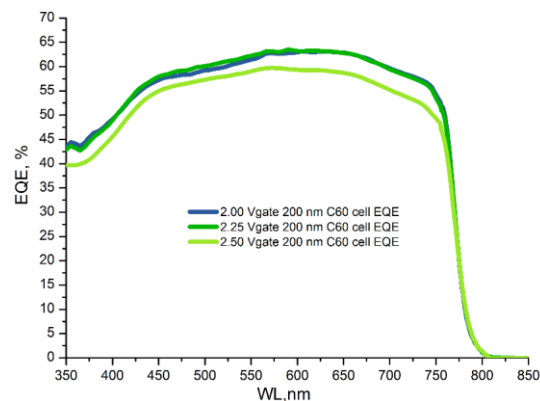
(б) ВАХ ПСЭ с ЭТС С60 толщина 200 нм при увеличении U_z 2... 2,50 В

Рисунок 7 - Кривые ВАХ для ПСЭ MAPbI_3 с 200 нм толщиной ЭТС 200 нм

Для подтверждения результатов увеличения выходных характеристик, и, в частности, плотности тока короткого замыкания, были измерены спектры внешней квантовой эффективности. При измерениях квантовой эффективности в режимах аккумуляции n - типа ионного затвора мы получили аналогичную тенденцию повышения уровня преобразования фотонов света в электрический ток. Спектры квантовой эффективности имеют стабильный рост с увеличением U_z для соответствующих типов ЭТС и их толщин (спектры внешней квантовой эффективности устройств с ЭТС С60 и С70 200 нм, представленные на рисунке 7).



(а) Рост уровня EQE для ПСЭ в диапазоне длин волн от 350 до 850 нм при $U_3 = 0.00 - 2.00$ В (ЭТС C60 с толщиной 200 нм)



(б) Рост уровня EQE для ПСЭ в диапазоне длин волн от 350 до 850 нм при $U_3 = 2.00 - 2.50$ В (ЭТС C60 с толщиной 200 нм)

Рисунок 7 - Спектры внешней квантовой эффективности ПСЭ MAPbI_3 с толщиной 200 нм C60

В ГЛАВЕ 5 описаны работы по интеграция ионного затвора в p-i-n органический солнечный элемента. В первой части главы описана разработанная структура перестраиваемого диода полимеров p-типа P3НТ и РТВ7 с верхним УНТ электродом, свойства которого меняются в широком пределе при его легировании в двойном электрическом слое в ионной жидкости. В ходе работ показано, что без соответствующей зарядки электрода из нанотрубок прибор ведет себя, как резистор с линейным видом вольт амперной характеристики. Однако при ионной зарядке нанотрубок p- типом, проявляются свойства асимметричного диода с выраженной зависимостью коэффициента выпрямления от напряжения зарядки нанотрубок и от типа ионной жидкости. Результат работ показывает, что данный тип асимметричных органических диодов может быть использован, как для органических фотодетекторов, так и для фотовольтаических элементов и светодиодов

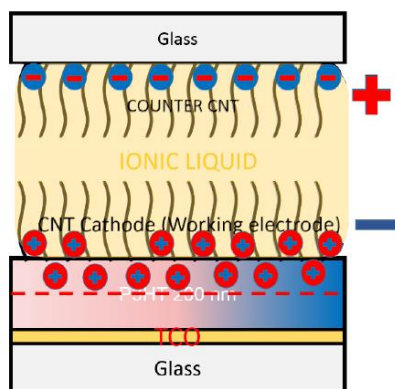


Рисунок 8 - Схема работы органического диода с ионным затвором

Во второй части главы 5 были выявлены и исследованы переходы в режиме работы от электростатического легирования в ДЭС к электрохимическому типу взаимодействия по характеру изменения тока зарядки протекающем в ионном затворе. Зарядовые токи показаны на рисунке 9 с встроенным графиком, описывающим изменения в протекании тока при переходе в электрохимический режим с изменением спектров поглощением структуры объемного гетероперехода (рисунок 10).

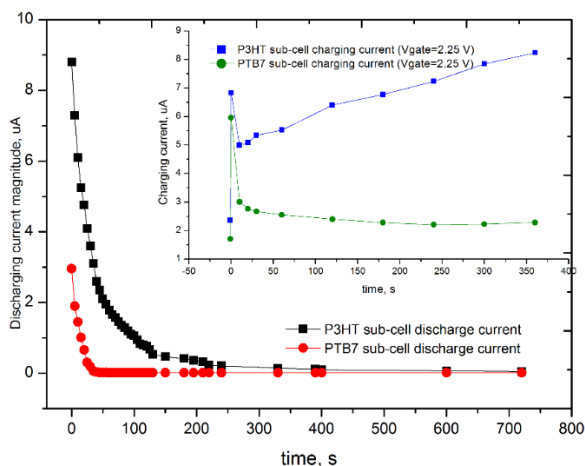
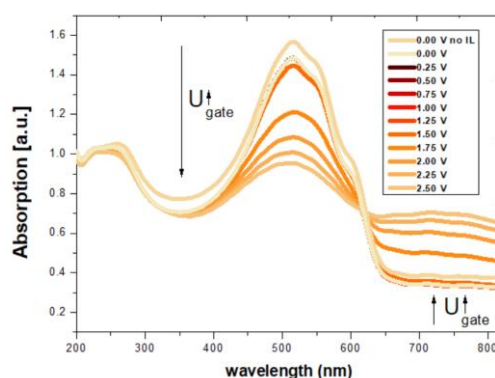


Рисунок 9 - Графики зарядки ионного затвора для подъячеек РЗНТ и РТВ7



(a)



(б)

Рисунок 10 – Фото электрохромного изменения слоя объемного гетероперехода РЗНТ:PCBM (а) изменение спектров ОГП при электрохимическом окислении (б)

В четвертой и пятой частях главы 5 представлены различные архитектуры ОСЭ с ионным затвором (рисунок 11а), а также проанализировано изменение выходных характеристик ОСЭ при увеличении смещения на затворе (рисунок 11б).

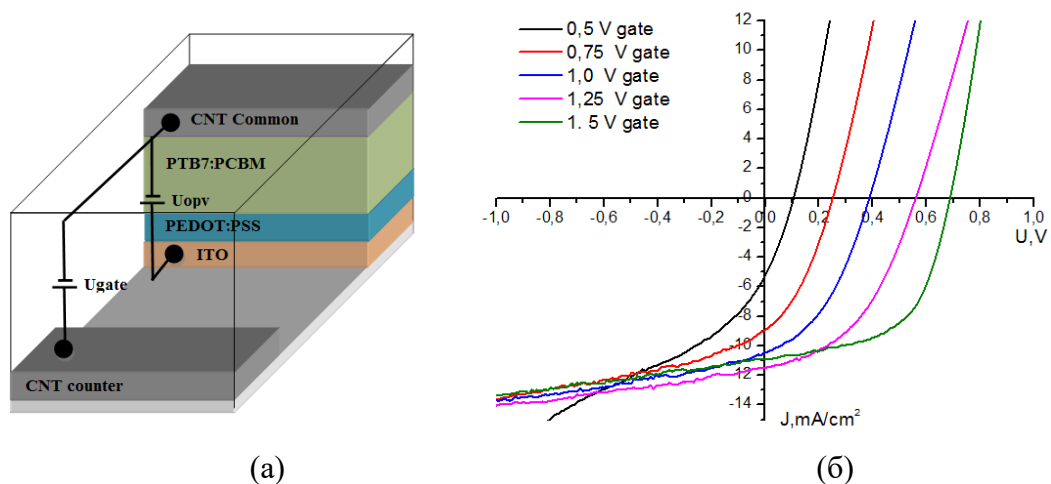


Рисунок 11 – (а) схематичное изображение ОСЭ на основе ОГП РТВ7/РСВМ с интегрированным планарным ионным затвором; (б) вид изменения ВАХ ОСЭ при увеличении напряжения на затворе

Анализ выходных данных показал, что использование ионного затвора позволило увеличить КПД устройства с начальных 0.02 % до 4.23 %, что является ясным показателем эффективности использования подхода при легировании в ДЭС. Важным показателем является рост напряжения холостого хода до 0.69 В, что свидетельствует о повышении уровня напряженности электрического устройства в объеме ОГП ОСЭ. Параллельно U_{xx} также растет плотность тока короткого замыкания до величин $\sim 10.9 \text{ mA/cm}^2$, что свидетельствует о положительном эффекте легирования, но недостаточном приближении к опорным образцам с металлическими электродами. Аналогичным образом были изучены ОСЭ с фотопоглощающим полимером РЗНТ.

В **шестой части главы 5** представлены результаты измерений и анализ выходных вольтамперных характеристик органических солнечных элементов в тандемной конфигурации с горизонтальным ионным затвором (рисунок 12).

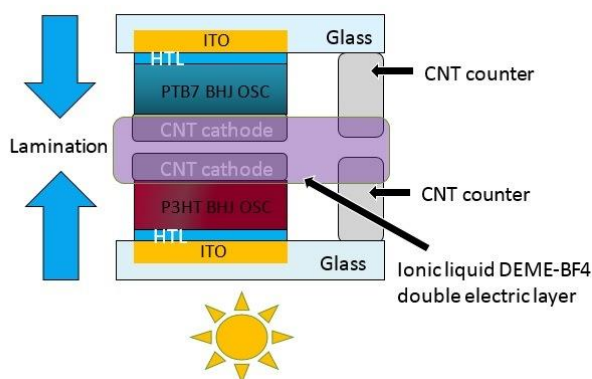


Рисунок 12 - Схема поперечного сечения тандемного устройства с верхними РЗНТ и нижними ячейками РТВ7 с многослойным МСУНТ с интегрированным горизонтальным ионным затвором

Разработан прототип устройства в котором при повышении напряжения затвора (U_3), работа выхода общего электрода УНТ уменьшается, в результате чего, растет асимметрия работ электродов (катода и анода), что влечет за собой рост встроенного электрического поля необходимого для сбора носителей зарядов. В свою очередь, данный эффект позволяет снизить рекомбинационные потери, возникающие при сбор дырок на УНТ электроде при контакте с донорного полимера ОГП в пользу сбора электронов от акцептора ОГП, и, таким образом, каждая отдельная подъячейка тандема может начать работать в фотовольтаическом режиме, переходя от неэффективного фоторезистора (который имеет два электрода с одинаково высокой работой выхода. Определены легирования акцепторных слоев и образования встроенного i-n перехода в акцепторной фазе ОГП, как показано на рисунке 13. Проанализирован весь спектр выходных ВАХ, выявлены особенности электростатического легирования и отклика работы каждой из подъячейки тандемного устройства.

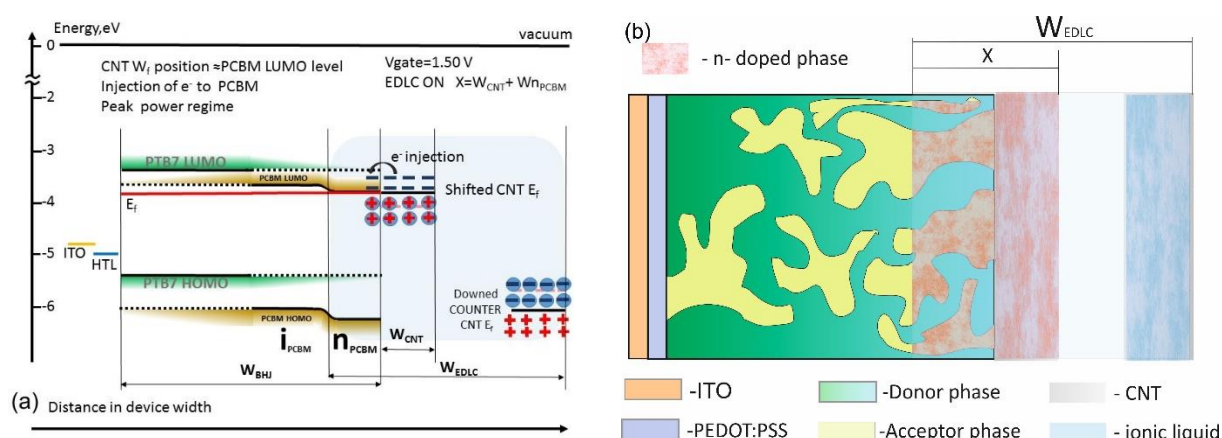


Рисунок 13 – (а) Зонная диаграмма задней подъячейки при значении напряжения на затворе-0.5...1.25 В со схемой EDLC и проникновения ионов в ОГП. (б) Эскизные схемы модификации интерфейса задней ячейки ОГП и УНТ

Заключение

В ходе данной работы удалось достичь поставленной цели исследования - разработки новой архитектуры р-і-п солнечных элементов с горизонтальным ионным затвором для повышения КПД устройств с катодом из углеродных нанотрубок без использования вакуумных процессов нанесения электродов. Определение оптимальных режимов аккумуляции зарядов п – типа для легирования собственных электронно транспортных слоёв, снижение контактного сопротивления и работы выхода катода в двойном электрическом слое ионной жидкости интегрированного затвора в структуре солнечных элементов. Последовательно были изучены процессы электростатического легирования углеродных нанотрубок и электронно-транспортных материалов в двойном электрическом слое ионной жидкости DEME- BF₄. Определены режимы возникновения динамических и фиксированных переходов на контактах металл (УНТ) и полупроводника (органические полупроводники п-типа). Получены высокоэффективные устройства на основе галогенидных полупроводников MAPbI₃ с КПД более 12 %, а также ОФУ с объемным гетеропереходом РТВ7/РСВМ с КПД более 4.5 %, что является лучшим текущим результатом по сравнению с данными актуальной литературы, достигнутым для р-і-п тонкопленочных солнечных элементов изготовленных с УНТ катодом без использования вакуумных процессов. Впервые показана работоспособность толстых слоев фуллереновых ЭТС с толщинами 200-300 нм без использования химических методов легирования. Подтверждена работоспособность планарного ионного затвора в сложной архитектуре параллельного тандемного устройства на основе двух органических подъячеек на основе гетеропереходов РТВ7/РСВМ и РЗНТ/РСВМ. Определены пороговые напряжения перехода от электростатического режима легирования в электрохимический. Уникальный подход, продемонстрированный в данной работе, позволил создать научно экспериментальный задел для будущих разработок высокоэффективных полупрозрачных тонкопленочных солнечных элементов без использования вакуумных процессов нанесения электродов, а также без ограничения к возможному масштабированию изготовления солнечных элементов до модулей в формате рулонной или панельной печати.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

Разработана архитектура горизонтального ионного затвора для электростатического легирования в двойном электрическом слое ионной жидкости DEME-BF₄.

Определены режимы легирования слоев углеродных нанотрубок со снижением поверхностного сопротивления в двойном электрическом слое.

Выявлены особенности электростатического индуцирования заряда и изменения оптоэлектронных характеристик в органических полимерных полупроводниках р- и п- типа на структурах диодов Шоттки с использованием горизонтального ионного затвора - слоя ионной жидкости DEME-BF₄.

Исследована работа различных полимерных и твердотельных фотопреобразователей с перестраиваемой работой выхода катода в режимах аккумуляции/обеднения.

Изучены режимы работы перестраиваемого перехода п транспортный слой - катод для органического tandemного солнечного элемента с общим ионным затвором.

По результатам работы опубликован цикл статей и проведен ряд устных выступлений на международных конференциях. Все поставленные в данной выпускной квалификационной работе задачи и цели решены и достигнуты.

Последующие развитие данной области гибридных фотопреобразователей возможно в направлении усовершенствования архитектур устройств для снижения поверхностной рекомбинации на интерфейсах устройств для достижения КПД наилучших прототипов, а также замене фронтальных прозрачных электродов на основе проводящих оксидов

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

- [1] D. Saranin, A. Ishteev, A.B. Cook, J.D. Yuen, D. Kuznetsov, M. Orlova, S. Didenko, A. Zakhidov, Tunable organic PV parallel tandem with ionic gating, J. Renew. Sustain. Energy. 9 (2017). doi:10.1063/1.4979900.
- [2] D. Saranin, M. Orlova, S. Didenko, O. Rabinovich, A. Kryukov, Solar cell manufacturing method with the structure of the bulk heterojunction based on organic semiconductors with a direct architecture, 2016. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.845.224.
- [3] D. Gets, D. Saranin, A. Ishteev, R. Haroldson, E. Danilovskiy, S. Makarov, A. Zakhidov, Light-emitting perovskite solar cell with segregation enhanced self doping, Appl. Surf. Sci. 476 (2019) 486–492. doi:10.1016/j.apsusc.2019.01.031.
- [4] M.N. Orlova, S.I. Didenko, D.S. Saranin, O.I. Rabinovich, A.Y. Krukov, A.V. Kolesnikov, CH₃NH₃PBI₃IV output parameters degradation investigation, J. Nano- Electron. Phys. 8 (2016). doi:10.21272/jnep.8(4(1)).04004.
- [5] M.N. Orlova, S.I. Didenko, O.I. Rabinovich, V.A. Kolesnikov, A.V. Desyatov, D.S. Saranin, Film growth based on an organic basis for photovoltaic p-cells, J. Nano- Electron. Phys. 7 (2015).
- [6] M.N. Orlova, S.I. Didenko, O.I. Rabinovich, D.S. Saranin, Heterocyclic polymers perspectives in nanolayers of donor acceptor heterojunction for organic photovoltaic application, J. Nano- Electron. Phys. 7 (2015).
- [7] N. Ashurov, B.L. Oksengendler, S. Maksimov, S. Rashiodva, A.R. Ishteev, D.S. Saranin,

- I.N. Burmistrov, D. V. Kuznetsov, A.A. Zakhisov, Current state and perspectives for organo-halide perovskite solar cells. Part 1. Crystal structures and thin film formation, morphology, processing, degradation, stability improvement by carbon nanotubes. A review, *Mod. Electron. Mater.* 3 (2017) 1–25. doi:10.1016/J.MOEM.2017.05.001.
- [8] M. Veano, S. Hilms, M. Orlova, S. Didenko, O. Rabinovich, A. Panichkin, I. Ermanova, D. Tatarinov, P. Gostishchev, D. Saranin, Creation of a tunable diode based on nanotubes with an ion gate, *J. Nano- Electron. Phys.* 9 (2017). doi:10.21272/jnep.9(6).06026.
- [9] N. Yaghoobi Nia, D. Saranin, A.L. Palma, A. Di Carlo, Perovskite solar cells, in: *Sol. Cells Light Manag.*, Elsevier, 2020: pp. 163–228. doi:10.1016/B978-0-08-102762-2.00005-7.

Список цитируемой литературы:

1. Aitola K. [и др.]. Carbon nanotube-based hybrid hole-transporting material and selective contact for high efficiency perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2016. № 2 (9). С. 461–466.
2. Amat A. [и др.]. Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: Interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting // *Nano Letters*. 2014. № 6 (14). С. 3608–3616.
3. Domanski K. [и др.]. Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells // *ACS Nano*. 2016. № 6 (10). С. 6306–6314.
4. Herz L.M. Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits 2017.
5. Li D. [и др.]. Recent progress on stability issues of organic–inorganic hybrid lead perovskite-based solar cells // *RSC Adv.* 2016. № 92 (6). С. 89356–89366.
6. Marinova N. [и др.]. Light Harvesting and Charge Recombination in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells Studied by Hole-transport-layer Thickness Variation // *ACS Nano*. 2015. № Xx. С. 150313232238003.
7. Philipp P. [и др.]. Silver Diffusion in Organic Optoelectronic Devices: Deposition-Related Processes versus Secondary Ion Mass Spectrometry Analysis Artifacts // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. № 41 (119). С. 23334–23341.
8. Schmidt T.M. [и др.]. Upscaling of Perovskite Solar Cells: Fully Ambient Roll Processing of Flexible Perovskite Solar Cells with Printed Back Electrodes // *Advanced Energy Materials*. 2015. № 15 (5).
9. Stranks S.D. [и др.]. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber // *Science*. 2013. № 6156 (342). С. 341–344.
10. Wang M. [и др.]. Degradation mechanism of organic solar cells with aluminum cathode // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011. № 12 (95). С. 3303–3310.
11. efficiency-chart-20180716.jpg (1200×665) [Электронный ресурс]. URL: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart-20180716.jpg> (дата обращения: 07.08.2018).