

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»
(НИТУ МИСИС)

На правах рукописи

Саранин Данила Сергеевич

Технология жидкофазного получения и легирования тонкопленочных перовскитов
для повышения эксплуатационных характеристик солнечных батарей на их основе

2.2.3 Технология и оборудование для производства материалов и приборов
электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант: д.т.н., профессор Таперо К.И.

Москва 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
Введение	8
1 Текущее состояние индустрии фотовольтаики наземного применения	24
1.1 Состояние отрасли и базовые производственные мощности	24
1.2 Текущее состояние производства фотовольтаики 1-го и 2-го поколения.....	27
1.3 Мотивация развития перовскитной технологии в качестве альтернативы кремнию	31
1.3.1 Полупроводниковые свойства гибридных галогенидных перовскитов для фотовольтаического применения	31
1.3.2 Потенциальные экономические аспекты преимуществ применения перовскитной технологии	35
1.4 Приборные структуры СЭ третьего поколения	37
1.5 Промышленное развитие перовскитных ФЭП	39
1.5.1 Возможная специфика пилотного производства	42
1.5.2 Обобщенный принцип серийного выпуска перовскитных ФЭП	44
1.6 Мотивация выбора р-і-п архитектур перовскитных ФЭП в качестве основной конфигурации для масштабирования технологии.....	46
1.6.1 Применение ЖФ цикла для послойного нанесения	49
1.6.2 Специфика получения и постобработки нанокристаллических пленок NiO для высокоэффективных перовскитных ФЭП	50
1.6.3 Требования к технологическому выполнению гетероструктур перовскитных ФЭП.....	53
2 Разработка подходов для повышения эффективности транспорта фотоносителей селективных гетероструктурах и тонкопленочных перовскитов для стабилизированных ФЭП малой площади.....	54
2.1 Разработка жидкофазных методов получения р-р ⁺ гетероструктур перовскитных ФЭП	54
2.2 Применение золь технологии NiO для эффективной работы гетероструктуры р-р ⁺ перовскитных ФЭП.....	64
2.3 Апробация методов поверхностной модификации гетерограниц р-р ⁺ (NiO/перовскит) неорганическими широкозонными полупроводниками	75
2.4 Разработка способа легирования гетероструктур n-p ⁺ (фуллерен/перовскит) для повышения эффективности сбора фотоносителей	84

2.4.1	Формулирование проблематики и поставки задачи для разработки гетероструктур с ЭТС	84
2.4.2	Экспериментальное подтверждение эффективности модификации гетероструктуры n-p ⁺ карбидами титана Ti ₃ C ₂	87
2.5	Задачи стабилизации интерфейсов перовскитного слоя, гетероструктур p-p ⁺ и n-p ⁺	105
2.6	Модификация контакта металл/полупроводник карбидами титана	107
2.7	Анионное легирование для повышения стабильности перовскитных ФЭП	119
2.8	Жидкофазная модификация гетероструктуры p-p ⁺ с использованием органических полупроводников	130
3	Анализ влияния заряженных дефектов в структурах перовскитных ФЭП на эксплуатационные характеристики	146
3.1	Изменение поведения ионных дефектов при изменении типа ЭТС в гетероструктурах для сбора фотоносителей n-типа в перовскитных ФЭП	146
3.2	Специфика изменений параметров ионных дефектов при воздействии постоянного фотонасыщения на перовскитные ФЭП	156
4	Масштабирование технологии перовскитных ФЭП и специфика применения жидкофазного цикла для модулей	167
4.1	Масштабирование перовскитных модулей с применением лабораторных методов нанесения и разделения подъячеек	167
4.2	Послойное нанесение полной приборной структуры ФЭП для модулей на основе перовскитов	169
4.3	Специфика разработка многоступенчатого лазерного скрайбирования	180
4.3.1	Лазерное скрайбирование для структурирование ППЭ – Р1	183
4.3.2	Структурирование ЗТС и фотоактивного слоя для формирования подъячеек модуля – Р2	185
4.3.3	Обеспечение изоляции подъячеек модуля – Р3	185
4.3.4	Изготовление перовскитных фотомодулей с применением разработанного цикла импульсного лазерного скрайбирования	188
4.4	Стабилизация n-p ⁺ гетероструктур при масштабировании модулей в жидкофазном цикле	190
4.5	Комбинирование методов щелевой экструзии и центрифугирования для перовскитных модулей с модифицированными p-p ⁺ гетероструктурами	195
4.6	Оптимизация смачиваемости поверхности для модификации p-p ⁺ гетероструктура перовскитных модулей для послойного нанесения щелевой экструзии.....	198

5 Применение перовскитных модулей в источниках электроэнергии в различных режимах эксплуатации.....	212
5.1 Разработка раскладываемой солнечной батареи для применения в неблагоприятных условиях освещенности.....	212
5.2 Эксплуатация перовскитных фотомодулей в условиях низкой освещенности искусственных источников света.....	223
5.2.1 Настройка оптических свойств перовскитных пленок для эффективной конверсии света искусственных источников белого света.....	223
5.2.2 Внедрение перовскитных фотомодулей для питания беспроводных устройств в условиях микрогенерации.....	230
5.3 Разработка экспериментальной панели на перовскитных модулях для стандартного типа эксплуатации	238
Выводы	245
Список использованных источников.....	248
Приложение А. Список публикация по теме исследования.....	258
Приложение Б. Список патентов по теме исследования	260
Приложение В. Акты внедрения по теме исследования.....	262

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящем отчете о патентных исследованиях применяют следующие сокращения и обозначения:

A₃B₅ — полупроводниковые соединения III и V групп периодической системы

ARC — антиотражающее покрытие

a-Si — аморфные кремниевые пленки

BCP (C₂₆H₂₀N₂) — дырочно-блокирующий слой, батокупроин

BIPV — фотоэлектрические системы, интегрированные в здания

Bphen (Bathophenanthroline – C₂₄H₁₆N₂) — дырочно-блокирующий материал

c-Si — пластины кристаллического кремния

CBD — метод химического осаждения из раствора

CdTe — солнечный элемент на основе CdTe

CIGS — солнечный элемент на основе селенида меди индия галлия

c-Si — солнечный элемент на основе кристаллического кремния

CSS — сублимация в замкнутом пространстве

CVD — химическое осаждение из газовой фазы

Cz — монокристаллы кремния, выращенные методом Чохральского

DFT — теория функционала плотности

DLTS — релаксационная спектроскопия глубоких уровней (РСГУ)

Doctor blade z — скальпельный метод вытягивания пленок

DSSC — солнечные элементы на основе красителей-сенситизаторов

EQE — внешняя квантовая эффективность, %

ETL — электрон-транспортный слой

EVA — этил-винил ацетат полимер, для ламинации солнечных батарей

FA — формамидин

FACl (CH(NH₂)₂Cl) — хлорид формамидиния

FAI (CH₅IN₂) — иодид формамидиния

FTO — оксид олова, легированный фтором

HiPIMS — высокоимпульсное магнетронное распыление

HJT — гетеропереход

HPQ — кварц высокой чистоты

HTL — дырочно-транспортный слой

IBS — ионно-лучевое распыление

IoT — устройство интернета вещей

ISOS — международный стандарт оценки стабильности органических и перовскитных фотопреобразователей

ITO — сплав $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}(\text{SnO}_2)_{0,1}$

$J_{\text{кз}}$ — плотность тока короткого замыкания, mA/cm^2

MA — метил амин

OPV — фотовольтаические приборы на органических полупроводниках

P1 — технологическая операция структурирования прозрачных проводящих покрытий

P2 — технологическая операция структурирования приборной структуры

P3 — технологическая операция структурирования тыльных электродов солнечных ячеек

PCBM — [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester полимер

PCE — англоязычный термин коэффициента полезного действия прибора, %

PECVD — плазмохимическое осаждение из газовой фазы

PEDOT: PSS — poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate - полиэлектролит

PET — полиэтилентерефталат

PL — фотолюминесценция

PVDF — полимер

QD — квантовая точка

QDSC — солнечные элементы на основе квантовых точек

SAED — дифракция электронов в выделенной области

SECO — отсечка вторичных электронов

SHJ — архитектура солнечных элементов с гетеропереходом

Slot die — щелевая фильера для экструзивного вытягивания растворов

T80 — период оценки стабильной работы фотоэлектрических преобразователей

TCO — прозрачный проводящий оксид

TOPCon — архитектура солнечных элементов

TPV — переходной процесс солнечной ячейки, работающей в режиме холостого хода

TRL — технологический уровень готовности

UPS — ультрафиолетовая фотоспектроскопия

$U_{\text{хх}}$ — напряжение холостого хода, В

BAX — вольтамперная характеристика

ВКЭ — внешняя квантовая эффективность

ГЧП — государственно-частные партнеры

ДМДМОС — диметилдиметоксисилан

ДМСО — диметилсульфоксид, растворитель для перовскита

ДМФ — диметилформамид, растворитель для перовскита

КЗ — короткое замыкание

КПД — коэффициент полезного действия

КТ — квантовые точки

М-ксен — двумерные неорганические соединения, состоящих из карбидов, нитридов или карбонитридов переходных металлов

НЗ — носители заряда

НМП — N-Methyl-2-Pyrrolidone, растворитель для перовскита

ПДМС — полидиметилсилоксан

ППЭ — прозрачный проводящий электрод

ПТФЭ — политетрафторэтилен

ПУ — плата управления с микроконтроллером

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СБ — солнечная батарея

СП — солнечная панель

СЭ — солнечный элемент

СЭС — солнечная электростанция

УФ — ультрафиолет

ФЗ — фактор заполнения, %

ФЛ - фотолюминесценция

ФП — фотоприемник

ФЭП — фотоэлектрический преобразователь

ХБ — хлорбензол

ХХ – холостой ход

ШЗЗ — ширина запрещенной зоны, эВ

ЭТА — этилацетат, антирастворитель для перовскита

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Рост сегмента фотовольтаики в глобальной электрогенерации, расширение сферы применения фотоэлектрических преобразователей энергии и необходимость удешевления производственного цикла стимулирует развитие новых технологий, альтернативных стандарту индустрии – кристаллическому кремнию. Со времени пионерских работ второй половины 1990-2000-х годов достигнут значительных прогресс в области науки и техники по применению органических и гибридных полупроводников в качестве основы солнечных панелей. Принципиальным изменением технологических принципов получения солнечных батарей является уход от классических канонов обработки полупроводниковых пластин к типографским методам нанесения и адаптации подходов, применяемых к гибкой электронике.

Существует множество направлений развития солнечных батарей нового типа, в числе которых стоит отметить OPV (Organic PhotoVoltaics – органическая фотовольтаика), ФЭП (фотопреобразователи) на QD (Quantum Dots - квантовые точки), ячейки на красителях-сенситизаторах, но именно галогенидные перовскиты обеспечили реально достижимые конкурентные преимущества, существенные для опытно-промышленной реализации. В контексте технологии солнечных батарей переход от лабораторных разработок к пилотной технологии релевантен при достижении высокой мощности солнечных батарей и низкой удельной стоимости ватта установленной мощности в сочетании с возможностью масштабирования процессов производства. Это определяет актуальность решаемой в диссертации проблемы исследований, которая включает полную разработку технологии жидкофазного получения и легирования тонкопленочных перовскитов, обеспечивающих повышение эксплуатационных характеристик солнечных батарей с потенциалом перехода в промышленность.

При этом ключевой и наиболее сложной задачей является практическая реализации разработанных методов в масштабированных технологических процессах, которые обеспечивают не только высокую фотоэлектрическую конверсию, но и ресурс работы изделий в условиях воздействия реальных эксплуатационных факторов. В диссертации представлены исследования и разработки по процессам модификации тонкопленочных интерфейсов путем внедрения функциональных наноматериалов, разработки цикла жидкофазного метода промышленной щелевой экструзии (слот-матричной печати), адаптации высокопроизводительных процессов нанесения нанокристаллических покрытий лучевыми методами и

комплексный анализ влияния дефектов, как в стандартных условиях эксплуатации солнечных батарей, так и в режимах микрогенерации при сниженной освещенности.

Прогнозы указывают на то, что массовое производство ФЭП на основе перовскитов начнётся в конце 2020-х годов, и мировой рынок, сосредоточенный на солнечных батареях со стеклянной подложкой, вырастет до 2,4 трлн долларов к 2040 году. Ключевые акценты в опытном производстве будут сделаны на лёгкости ФЭП, при этом ключевым направлением будет улучшение их долговечности на начальных этапах внедрения. Если проблема долговечности будет решена, использование ФЭП может расшириться до крупных солнечных станций.

Включая КНР и Японию пилотное производство ведут такие компании, как Oxford Photovoltaic (PV), Solliance, Toshiba, Saule Technologies, Xeger Sweden AB, Alta Devices, G24 Power Ltd, FlexLink Systems, Polyera Corporation, Solar Print Ltd, New Energy Technologies Inc., Korver Corp., Solar-Tectic, Ubiquitous Energy Inc., Fraunhofer ISE, Raynergy Tek Incorporation. Некоторые из этих компаний, такие как Oxford PV (в партнерстве с Meyer Burger, производственная линия мощностью 125 МВт) и Saule Technologies, создают новые пилотные производственные линии и/или расширяют производственные мощности, а коммерческие прототипы уже установлены (72 модуля в инновационном японском отеле Henn-na, произведенные Saule Technologies). Технология перовскитных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) на данном этапе развития находится в стадии опытной апробации производственных процессов, пока, ещё не имея окончательно устоявшихся стандартов на технологические процедуры, архитектуры и составы материалов. Однако, на основе текущего уровня развития в 2024 году, уже можно выделить основные направления, которые оказываются наиболее перспективными для промышленной реализации перовскитных солнечных батарей (ПСБ).

Наибольшая технологическая зрелость характерна для инженерных решений на основе жестких конструкций, в частности с использованием фотоэлектрического закалённого стекла в качестве подложки. Данный подход не только обеспечивает механическую устойчивость и долговечность приборов, но и позволяет использовать автоматизированные технологии, уже широко внедрённые в производственные линии для других тонкоплёночных технологий, таких как ФЭП на основе CdTe и a-Si. Например, системы автоматической загрузки и выгрузки подложек, роботизированные устройства для нанесения слоев и вакуумных операций уже демонстрируют высокую производительность в условиях больших объёмов производства.

Выбор данного направления исследований – масштабирование процессов жидкофазного изготовления перовскитных ФЭП с модульным соединением и повышения

эксплуатационных характеристик (КПД, стабильность фотоэлектрических параметров) был продиктован необходимостью создания полного технологического цикла с высоким выходом годного за настройки химических и оптоэлектронных свойств интерфейсов в тонкопленочных устройствах.

Таким образом тематика исследований, посвященных развитию промышленных подходов для ФЭП на основе гибридных перовскитов с использованием жидкофазных подходов, обеспечивающих конкурентные преимущества стандартным технологиям фотовольтаики является актуальной.

Первый раздел посвящен обзору современного состояния отрасли наземной фотовольтаики, мотивации переходу к ФЭП нового поколения и формулировки ключевых проблем разработки современных солнечных батарей.

Второй раздел (главы 1-8) посвящен исследованию возможности модификации гетерограниц перовскит/зарядо-транспортный слой, а также легированию тонких пленок наноматериалами для настройки положения энергетических уровней, нейтрализации поверхностных состояний.

Классические диффузионные методы или ионная имплантация не применимы для микрокристаллических пленок перовскита. Поэтому интеграция функциональных материалов с двумерной структурой, самоорганизующимися монослойными полупроводниками или нанокристаллитами является ключевым подходом по настройке транспортных свойств и оптимизации расположения энергетических уровней в ФЭП. Задача включает не только анализ воздействия на механизмы рекомбинационных процессов, но также и исследование долговременной стабильности против комплексных факторов коррозии в многослойных солнечных элементах на основе перовскитов при воздействии эксплуатационных факторов (засветка, влагонасыщение, термоциклирование, электрические поля).

Третий раздел диссертации посвящен анализу влияния заряженных дефектов в структурах перовскитных ФЭП, которые претерпевают эволюцию состояний при долговременной эксплуатации устройств и определяют механизмы потерь эффективности сбора фотоносителей. Численные параметры дефектов являются одним из ключевых индикаторов качества полупроводниковых структур, природы транспортных процессов и дают возможность оценки будущего ресурса ФЭП.

Четвертый раздел диссертации посвящен комплексным разработкам промышленных подходов для масштабирования, включающих цикл послойной слот матричной печати, кристаллизации в условиях разрежения, внедрения легирующих примесей при масштабировании; многоступенчатому лазерному скрайбированию и апробации высокопроизводительных ионно-лучевых методов.

В пятом разделе представлены данные практической апробации перовскитных модулей и батарей с высоким технологическим уровнем готовности в полевых условиях. Получены результаты анализа работы ФЭП в натуральных условиях, а также при сопряжении с приборами - потребителями. Следует отметить, что подобные комплексные задачи в отечественной практике решаются впервые и в настоящее время нет сведений о промышленной реализации производства полупроводниковых приборов на основе галогенидных перовскитов.

Решаемая научная проблема

Использование жидкофазных методов получения тонкопленочных ФЭП на основе гибридных перовскитов, демонстрирующий высокий КПД, конкурентный Si-аналогам, в настоящее время рассматривается как ключевой подход, обеспечивающий высокопроизводительные технологические процессы, удешевление себестоимости производства солнечных батарей и снижение нормированной мощности выработки электроэнергии.

Текущее состояние развития области характеризуется множеством технологических подходов масштабирования, широкой вариативностью применяемых химических составов перовскитов, модификаций архитектур ФЭП, но также отсутствием стандартных методов контроля качества приборных структур. Параллельно идёт развитие методов получения пленок на принципах экструзии (слот матричное нанесение – slot die; скальпельное нанесение) и струйной печати. Верификация научных подходов по повышению производительности ФЭП, пассивации и легированию тонких пленок в основном проходит для лабораторных образцов с применением подходов низкого технологического уровня готовности. Несмотря на технико-экономическую обоснованность применения жидкофазной технологии перовскитных СБ, данные подходы пока не дают приемлемого совершенства полупроводниковых гетероструктур поглощающих пленок с зарядо-транспортными слоями, контактов металл/полупроводник, которые уже достигнуты для ФЭП на основе Si, CdTe, A_3B_5 , выполненных вакуумными, газофазными и эпитаксиальными методами.

Научная проблема жидкофазной технологии ФЭП на основе галогенидных перовскитов и повышения эксплуатационных характеристик солнечных батарей пока не имеет зрелых решений, обеспечивающих сочетание высокого КПД и ресурса работы, достигнутого при использовании широкоформатных технологических процессов в одном цикле. Особенно остро стоят проблемы коррозионных эффектов в перовскитных ФЭП, анализа природы ионных дефектов и фазовой нестабильности при комплексном воздействии внутренних факторов (напряжения кристаллической решетки, ионная миграция,

галогенирование) и внешних воздействий (влажность, термонагрузки, свет высокой интенсивности, электрические поля). Недостаток знаний и опыта перехода от лабораторных образцов (площадь менее 1 см^2) к мини-модулям и скоммутированным панелям сдерживают прогресс развития промышленных подходов. Отсутствие требований к чистоте материалов, концентрациям и типам дефектов в многослойных структурах, является причиной отсутствия понимания о природе коррозионных эффектов, метастабильной работе ФЭП и физических процессов транспорта фотоносителей.

Таким образом, решаемая в диссертации научная проблема состоит в низкой воспроизводимости структурного совершенства перовскитных микрокристаллических слоев, оптоэлектронных свойств гетероструктур в перовскитных ФЭП и снижения эффективности транспорта фотоносителей при масштабировании размеров устройств от $\sim 0.1\text{ см}^2$ (лабораторные ячейки) до $\sim 100\text{ см}^2$ (полупромышленные модули) с применением промышленных технологических процессов.

В перовскитных СБ используются архитектуры различной ориентации, но именно р-і-п структура обеспечивает возможности низкотемпературного получения и подавления динамики процессов обогащения гетерограниц подвижными зарядами (ионные дефекты). Сочетание разнородных тонкопленочных материалов на основе оксидов (нанокристаллический NiO р-типа), органических низких молекул (C_{60} и его производные), поглощающих перовскитов (APbI_3 , где А- органический катион метил амина (CH_3NH_3); формамина $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ или Cs) в сэндвичных ФЭП на оптически прозрачных подложках (стекло, полиэтилен терефталат) ведёт к формированию дефектных кластеров на гетерограницах и механическим напряжениям, обусловленных разными коэффициентами температурного расширения. Оксидные полупроводники и гибридные перовскиты не имеют прецизионной стехиометрии, поэтому в перовскитных ФЭП для гетероструктур при сборе фотоносителей р- и п- типа характерны дефектно-индуцированные эффекты, окислительно-восстановительные процессы, диффузия ионов, разложение и формирование рекомбинационных центров. Базовые подходы легирования и пассивации полупроводников не применимы для тонкопленочных перовскитных ФЭП, введение легирующих примесей, влияющих на оптоэлектронные свойства материала и природу основных центров является критической проблемой для понимания принципов работы. В этой связи сложность комплементарного совмещения технологических процессов при послойном изготовлении перовскитных ФЭП сильно возрастает. Увеличение площади наносимых покрытий ЖФ методами требует контроля технических параметров и подходов для растворных прекурсоров, что требует решения многофакторных задач подбора условий состава, скорости печати, темпов кристаллизации и пр.

Для установления точных механизмов деградации и их реального вклада в транспорт

фотоносителей необходимо комплексное исследование изменений фазового состава (переходы в не фотоактивные фазы и определение спутников разложения перовскита), численных параметров дефектов (энергии активации и концентрации ловушек для выявления формирования вакансий, антиструктурных дефектов, междоузлий), времени жизни фотоносителей и приборных характеристик ФЭП. Важной областью исследований, проведенных в данной диссертационной работе, является поиск взаимосвязи фотоэлектрических параметров со структурными изменениями в перовскитных пленках, с динамикой коррозии в зарядо-транспортных слоях и численными параметрами заряженных дефектов.

Сэндвичная архитектура перовскитных ФЭП с тонкопленочными покрытиями от нескольких нм до 1 микрона требует комплементарности послойного нанесения. Это требует нивелирования химического взаимодействия между сформированным покрытием на подложке в процессе нанесения с последующим. Поэтому введение легирующих примесей и модификаторов поверхности для нейтрализации состояний должно быть технологически реализовано с использованием стандартных растворителей и применимости слот-матричного нанесения с продолжительным межоперационным периодом. В этой связи критичным фактором является однородность толщины, смачиваемости, воспроизводимости свойств для масштабированных ячеек.

Масштабирование перовскитных ФЭП для модулей требует разделения подложек большого латерального габарита на подъячейки с электрическим соединением, а также минимизация мертвых зон соединения. Создание требуемого паттерна промышленным методом реализуется с применением импульсной лазерной обработки, подтвердившей свою эффективность для тонкопленочных ФЭП CdTe, CIGS и аморфного кремния. При этом режимы лазерного скрайбирования перовскитных СБ должны учитывать: чувствительность перовскитных слоев к перегреву, сопровождаемого разложением; низкую адгезию тыльных металлических электродов абляция которых сопровождается появлением шунтирующей окалины.

Помимо комплексных проблем технологии перовскитных ФЭП и их стабилизации важной проблемой для исследований являются режимы эксплуатации. Сочетание сильного оптического поглощения гибридных перовскитов и низкой концентрации собственных дефектов, оцениваемой в пределах от 10^{12} до 10^{18} см⁻³, обуславливает повышенный КПД ячеек в условиях низкой освещенности. Это дает основания для эффективного нишевого применения перовскитных ФЭП, к примеру, для малоточных приборов, работающих по беспроводным протоколам связи или малогабаритных СБ, используемых в качестве источника электроэнергии. Низкая концентрация фотоинжектированных носителей заряда сильно влияет на генерационно-рекомбинационные процессы в перовскитных ФЭП. Анализ

изменений доминирующего механизма рекомбинации и воздействия на эффекты безызлучательных процессов критичны для конкретных сценариев эксплуатации перовскитных ФЭП в виде изделий для опытного применения.

Цель и задачи работы

Сформулированный комплекс проблем, требующих исследований с конкретными технологическими решениями позволяют сформулировать **цель настоящей диссертационной работы:**

Разработка научных основ и поиск эффективных технологических решений для масштабируемой жидкофазной технологии гибридных перовскитных ФЭП, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками в условиях различной освещенности.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. Определить эффективные методы модификации интерфейсов и введения легирующих агентов в жидкофазном цикле изготовления перовскитных ФЭП для достижения повышенных фотоэлектрических характеристик.
2. Разработать методы подавления стремительной коррозии в перовскитных ФЭП и повысить их стабильность в эксплуатационных условиях.
3. Установить закономерности изменения численных параметров дефектов в приборных структурах перовскитных ФЭП при изменении катионного состава; пассивации гетерограниц и варьировании зарядо-транспортных слоёв.
4. Разработать методы масштабирования перовскитных модулей с применением жидкофазных техник (метод целевой экструзии с вытягиванием), обеспечивающих возможность внедрения пассивационных прослоек и легирующих агентов для высокоэффективных перовскитных модулей.
5. Разработать методику лазерного скрайбирования перовскитных модулей для последовательного электрического соединения модулей с минимизированными омическими и шунтирующими потерями.
6. Исследовать режимы работы перовскитных ФЭП, модулей и батарей при эталонном излучении и натурных условиях с динамическим изменением освещения.
7. Подтвердить работоспособность разработанных модулей и батарей на основе галогенидных перовскитов в виде изделий, готовых к экспериментальной эксплуатации.

Решение конкретных задач требует комплексного подхода при разработке

технологических процессов; их адаптации к экструзионным техникам, анализа оптических, поверхностных, структурных и оптоэлектронных свойств материалов; анализа физических аспектов транспорта фотоносителей в ФЭП и оценки метастабильности свойств перовскитов при длительном воздействии факторов внешней деградации.

Масштаб данных задач является существенным, так как охватывает решение фундаментальных проблем области и развитие технологической практики с подтверждением эффективности подходов в промышленно-масштабируемых процессах. Особенно стоит отметить решения задач разработок конкретных изделий на основе перовскитных солнечных модулей, имеющих продуктовую направленность и прошедших практическую апробацию. Комплексная оценка повышения зрелости технологических подходов, представленных в диссертации свидетельствует о высоком потенциале разработок для опытного производства в интересах наземной и космической энергетики РФ.

Научная новизна

1. Показано, что жидкофазная интеграция легирующего низкоразмерного Ti_3C_2 позволяет существенно повысить эффективность транспорта за счет регулирования работы выхода в поглощающих и зарядо-транспортных слоях в перовскитных ФЭП.
2. Определено влияние буферной прослойки низкоразмерного Ti_3C_2 на динамику процессов коррозии интерфейса метал/полупроводник в перовскитном ФЭП. Внедренные низкоразмерные Ti_3C_2 предотвращают миграцию в электрических полях иодосодержащих ионов к тыльным металлическим электродам.
3. Впервые показана возможность повышения стабильности приборных характеристик перовскитных ФЭП и модулей свыше 3000 часов, обеспеченной интеграцией CsCl , $\text{CH}(\text{HN}_2)_2\text{Cl}$ в перовскитные пленки мультикатионного состава и пассивацией интерфейсов гетероструктуры pp^+ - типа органическими полупроводниками.
4. Выявлены закономерности изменения численных параметров дефектов (энергии активации и концентрации) в перовскитных ФЭП при воздействии внешних эксплуатационных факторов, варьировании зарядо-транспортных слоев и использовании пассивационных прослоек.

Практическая значимость работы

1. Представлены первые в РФ солнечные батареи на основе масштабированных перовскитных модулей 100 x 100 мм, выполненных по жидкофазной технологии, с

мощностью от 4.7 до 6.4 Вт в виде раскладываемого матерчатого пенала (600 x 400 мм) и жёсткой панели на химически упрочненном стекле (500 x 500 мм). Разработки подтверждены соответствующими актами внедрения профильными предприятиями АО «ИСТОК» (г. Тверь от 21.10.2024) и ООО «Научно-технический центр тонкопленочных технологий в энергетике» (г. Санкт-Петербург от 17.10.2024).

2. Исследования материалов для циклического послойного нанесения пленок перовскитного ФЭП позволили разработать прекурсор для жидкофазного получения оксидных зарядо-транспортных материалов для перовскитных ФЭП р-и-п архитектуры (Патент РФ на изобретение RU 2 694 118 C1 от 21.12.2018 - Способ изготовления фотовольтаических элементов с использованием прекурсора для жидкофазного нанесения полупроводниковых слоев р-типа).

2. Исследования возможности легирования перовскитных поглощающих пленок и зарядо-транспортных слоев при интеграции Ti_3C_2 в жидкофазном цикле позволили разработать способ повышения КПД и стабильности перовскитных ФЭП (Патент РФ на изобретение RU 2 694 086 C1 от 09.07.2019 - Гибридный фотопреобразователь, модифицированный максенами). По данной разработке также получена международная патентная заявка, поданная в соответствии с Договором о патентной кооперации (РСТ) № PCT/RU2021/000546 от 07.12.2021 (опублик. от 25.05.2023 № WO 2023/091046 A1) Действующие патенты: - KR 10-2595057 от 24.10.2023 Заявки, по которым ведется делопроизводство: - CN 201980034403.9 от 20.11.2020 (опублик. от 08.01.2021 № CN 112204764 A) – заявка находится на стадии экспертизы по существу, подается ответ на первый запрос экспертизы. - EP 19903621.1 от 11.11.2020 (опублик. от 12.10.2022 № EP 3903361 A4) – получено решение о выдачи патента.

3. Исследования по интеграции низкоразмерных Ti_3C_2 на интерфейс металл/полупроводник позволили разработать способ получения полупроводниковых тонкопленочных фотопреобразователей на основе галогенидных перовскитов с повышенной стабильностью (Патент РФ на изобретение RU 2 775 160 C1 от 16.11.2021). Международная патентная заявка, поданная в соответствии с Договором о патентной кооперации (РСТ) № PCT/RU2019/000661 от 20.09.2019 (опублик. от 02.07.2020 № WO 2020/139131).

4. Исследования по возможностям пассивации перовскитных пленок органическими материалами с якорными группами позволили разработать способ по комплексной двухсторонней пассивации (Патент РФ на изобретение RU 2 801 919 C1 от 20.12.2022).

5. Исследование по совмещению технологических процессов перовскитных ФЭП с масштабируемыми методами оптоэлектроники позволило разработать способ по получению тыльных электродных покрытий и герметизирующих слоев нанокристаллическими

покрытиями (Патент РФ на изобретение RU 2 797 895 C1 от 10.03.2022 - Способ получения электродных покрытий для оптоэлектронных устройств на основе галогенидных перовскитов ; Патент РФ на изобретение RU 2 806 886 C1 от 10.03.2022 - Способ инкапсуляции фотоприемников на основе галогенидных перовскитов).

6. Разработаны технологические режимы масштабирования жидкофазной технологии перовскитных модулей и батарей р-і-п архитектуры включающий послойное широкоформатное нанесения на принципах экструзии (слот матрица) и многоступенчатое лазерное скрайбирование. Технологические разработки защищены в виде секретов производства:

- «Цикл лазерного скрайбирования солнечных модулей на основе галогенидных перовскитов с наложением областей резов» зарегистрированного в Депозитарии ноу-хау № 32-714-2022 ОИС от 21.12.2022 , авторы: Гостищев П.А., Саранин Д.С., Ле Тхай Шон, Ерманова И. О., Бронников О.А., Диденко С. И.

- «Слот-матричная (Slot-die) печать инвертированных перовскитных солнечных элементов с вакуумной обработкой» зарегистрированного в Депозитарии ноу-хау № 33-714-2022 ОИС от 21.12.2022, авторы: Ле Тхай Шон, Саранин Д.С.

7. Показана практическая эффективность применения перовскитных солнечных модулей и батарей для натурной эксплуатации, а также в режимах засветки с низкой освещенностью для автономного питания электроники.

Методология и методы диссертационного исследования

В работе использовались следующие методы исследований: анализ спектров оптического поглощения, светопропускания, фотолюминесценции, время-разрешенной фотолюминесценции, рентгенофазовой дифракции, ИК-Фурье спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, вольтамперометрии, спектральных измерений внешней квантовой эффективности, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, спектроскопии Рамана, расчеты двухдиодной эквивалентной электрической цепи, измерения фотоэлектрических параметров под эталонным солнечным спектром AM 1.5 G, натурные измерения ВАХ перовскитных ФЭП, модулей и батарей, отслеживание точки максимальной мощности; измерение гистерезиса ВАХ, элементное профилирование Оже сигналов, энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия; математическая обработка результатов.

Положения, выносимые на защиту

1. Жидкофазная пассивация гетерограниц pp^+ и pn^+ -типов с внедрением легирующих материалов типа Ti_3C_2 повышает КПД и стабильность перовскитных ФЭП под воздействием постоянного фотонасыщения и высоких температур.
2. Катионный и анионный состав поглощающего материала $APbX_3$ (A - CH_3NH_3 , $CH(NH_2)_2$, Cs ; X - I , Cl), легирующие и пассивационные агенты определяют метастабильное состояние дефектных центров в перовскитных ФЭП при воздействии эксплуатационных факторов.
3. Жидкофазный экструзивный метод (слот матричное нанесение) с интегрированными процессами введения легирующих и пассивационных агентов позволяет масштабировать перовскитные модули типоразмеров до 100 x 100 мм.
4. Многоступенчатое лазерное скрайбирование на постоянной длине волны 355 нм эффективно для последовательного соединения подъячеек перовскитов в модули различных типоразмеров.
5. Перовскитные ФЭП эффективны для преобразования света низкой интенсивности (для ФЭП достигнут КПД 35.9% при освещении светодиодным источником цветовой температуры 4500К, раскладываемая солнечная батарея из 12 модулей подтвердила работоспособность в натуральных условиях пасмурной погоды – 0.148 Вт при 3170 Лк; и сумрачном освещении – 0.022 Вт при 513 Лк).

Степень достоверности

Достоверность работы подтверждается корректным проведением измерений в соответствии с регламентами и стандартами измерений солнечных батарей, а также положительными результатами натуральных испытаний. По результатам работы опубликовано 21 печатная работа в изданиях, входящих в международные базы «Web of Science», «Scopus» и рекомендованных ВАК. Из них 19 входят в первый и второй квартиль (Q_1 , Q_2) по индексам международной цитируемости.

Сведения о практической реализации результатов диссертации

Разработаны перовскитные ФЭП, модули и батареи с использованием жидкофазной технологии и повышенными эксплуатационными характеристиками, что подтверждается публикациями в научных журналах, получением 8 патентов РФ на изобретение, 3

международных патента и 2 секрета производства. Разработки отмечены наградами на 6 международных конкурсах.

Патенты РФ:

1. Патент РФ на изобретение RU 2 694 118 C1 от 21.12.2018 - Способ изготовления фотовольтаических элементов с использованием прекурсора для жидкофазного нанесения полупроводниковых слоев p-типа.
2. Патент РФ на изобретение RU 2 694 086 C1 от 09.07.2019 - Гибридный фотопреобразователь, модифицированный максенами.
3. Патент РФ на изобретение RU 2 775 160 C1 от 16.11.2021 - Способ получения полупроводниковых тонкопленочных фотопреобразователей на основе галогенидных перовскитов.
4. Патент РФ на изобретение RU 2 797 895 C1 от 10.03.2022 - Способ получения электродных покрытий для оптоэлектронных устройств на основе галогенидных перовскитов.
5. Патент РФ на изобретение RU 2 806 886 C1 от 10.03.2022 - Способ инкапсуляции фотоприемников на основе галогенидных перовскитов.
6. Патент РФ на изобретение RU 2 801 919 C1 от 20.12.2022 - Способ получения фотопреобразователей на основе галогенидных перовскитов с применением самоорганизующихся материалов.
7. Патент РФ на изобретение RU 2 737 774 C1 от 25.12.2019 - Способ химического осаждения перовскитов из газовой фазы для производства фотовольтаических устройств, светодиодов и фотодетекторов.
8. Патент РФ на изобретение RU 2814810 C1 от 08.12.2023 - Способ получения фотоэлектрических преобразователей энергии на основе перовскитов.

Защита результатов интеллектуальной деятельности (РИД) РФ на международном уровне - по изобретению “Гибридный фотопреобразователь, модифицированный максенами” получены зарубежные патенты:

- KR 10-2595057 от 24.10.2023
- CN 201980034403.9 от 20.11.2020
- EP 19903621.1 от 11.11.2020

Секреты производства:

«Цикл лазерного скрайбирования солнечных модулей на основе галогенидных перовскитов с наложением областей резов» зарегистрированного в Депозитарии ноу-хау № 32-714-2022 ОИС от 21.12.2022 , авторы: Гостищев П.А., Саранин Д.С., Ле Тхай

Шон, Ерманова И. О., Бронников О.А., Диденко С. И.

«Слот-матричная (Slot-die) печать инвертированных перовскитных солнечных элементов с вакуумной обработкой» зарегистрированного в Депозитарии ноу-хау № 33-714-2022 ОИС от 21.12.2022, авторы: Ле Тхай Шон, Саранин Д.С.

Результаты исследований докладывались на 22 конференциях в виде постерных, устных, приглашенных и пленарных докладов международных конференций.

Результаты внедрены в экспериментальных технологических процессах профильных предприятий РФ:

Акт ООО «Научно-технический центр тонкопленочных технологий в энергетике» (г. Санкт-Петербург) от 17.10.2024 о внедрении результатов.

Акт АО «ИСТОК» (г. Тверь) от 21.10.2024 о внедрении результатов.

Научные положения диссертационной работы использованы в учебном процессе Кафедры Полупроводниковой электроники и физики полупроводников для студентов направления 11.04.04 Электроника и нанoeлектроника в курсе «Перспективная фотовольтаика», а также в программе англоязычной магистратуры 22.04.01 Science and materials of Solar Energy.

Актуальность и практическое использование работ представлено в главе 5, описывающей практическую апробацию перовскитных модулей и батарей с высоким технологическим уровнем готовности в полевых условиях, а также для автономного питания электроники.

Рекомендации по использованию научных выводов и результатов

Разработка способов масштабирования перовскитных модулей с применением жидкофазных техник (метод щелевой экструзии с вытягиванием), обеспечивающих возможность внедрения пассивационных прослоек и легирующих агентов для высокоэффективных перовскитных модулей, а также многоступенчатый процесс лазерного скрайбирования актуальны для внедрения опытного производства на профильных предприятиях – АО «НПП Квант», группы компаний «Хевел», ООО «Юнигрин Инжиниринг», АО «ИСТОК», ЗАО «Телеком-СТВ», ООО «НТЦ ТПТ». Данные полученные по верификации эффективности использования изделий на основе перовскитных фотомодулей актуальны к внедрению с использованием профильных организаций для обеспечения индивидуальными источниками

электроэнергии устройств связи, телекоммуникации, умных датчиков и пр.

Соответствие паспорту специальности

Результаты исследований и разработок данной диссертации полностью соответствуют направлениям исследований специальности 2.2.3. Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники по п.1,2,4:

1. Разработка физико-технологических и физико-химических основ создания новых и совершенствования существующих материалов включая полупроводники, диэлектрики, проводники, технологические среды.
2. Физические и физико-химические исследования технологических процессов и маршрутов производства материалов и приборов электронной техники, разработка их физико-технологических и физико-химических моделей.
4. Исследование и моделирование функциональных и эксплуатационных характеристик оборудования для производства материалов и приборов электронной техники включая вопросы качества, долговечности, надежности и стойкости к внешним воздействующим факторам, а также вопросы эффективного применения

Личный вклад автора в настоящую работу

Постановка цели и задач исследований, выборов подходов для реализации разработок, обработка результатов, анализ результатов, подготовка статей в научных журналах и результатов интеллектуальной деятельности (РИД), технической документации. Научно-экспериментальные и аналитические результаты, приведенные в диссертации получены автором лично либо при его непосредственном участии. Д.С. Саранин персонально участвовал и проводил эксперименты по пассивации гетерограниц ФЭП, интеграции легирующих добавок, измерений приборных характеристик, постановки технологических процессов масштабирования, натурных испытаний, измерений фотоэлектрических и спектральных характеристик образцов. За время работы изготовлено более 1000 образцов различных конфигураций приборных структур. Автором лично проводились исследования и расчеты приборных параметров.

Апробация работы

Основные результаты исследований обсуждались на 22 конференциях

внутрироссийского и международного уровней в виде постеров, устных, приглашенных и пленарных докладов:

METANANO – 2018, РФ, Сочи; International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2018), Москва; 1st International Conference on Nanotechnologies and Bionanoscience “NanoBio 2018”; The 4th International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO-2018); 11th International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics (Рим, Италия); International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics 2019; The 9th edition of Graphene Conference series, the largest European Event in Graphene and 2D Materials (Graphene 2019); INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHYSICS OF LIGHT-MATTER COUPLING IN NANOSTRUCTURES 2019; INTERNATIONAL CONFERENCE MODERN NANOTECHNOLOGIES AND NANOPHOTONICS FOR SCIENCE AND INDUSTRY - MNNSI Суздаль, РФ, 8 ноября 2018; The 4th International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO- 2018) Лозанна, Швейцария, 30 сентября 2018; 11th International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics Рим, Италия, 12.05.2019; HOPE PV 2021 Черногловка, РФ, 22/11/2021; MAPPIC 2021 - Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference Москва, РФ, 11/11/2021; 2D HAPES 2021 - Halide Perovskites International Conference Рим, Италия, 03/11/2021; International Conference on the Physics of 2D Crystals ICP2DC-2022: Advanced interface modification with low dimensional materials for stabilized nano-crystalline perovskite solar cells, Ереван, Армения, 2022; конференция MAPPIC-2022 (Москва, 2022); Физико – химические проблемы возобновляемой энергетики, 2022; Международная конференция HOPE PV 2023, 10-15 июля 2023 г. Черногловка; конференция «Фотовольтаика и системы накопления-2023», 24 ноября 2023 г., Москва, НПП КВАНТ конференция "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (Санкт-Петербург, 3–5 июля 2023 года).

Благодарности

Автор выражает благодарность научному консультанту, проф. д.т.н. Таперо Константину Ивановичу за глубокий анализ и обсуждение результатов при подготовке диссертационной работы. Благодарность всем сотрудникам и студентам Лаборатории перспективной солнечной энергетики за долговременную и междисциплинарную работу развития перовскитной технологии в Университете МИСИС.

Особую благодарность автор выражает профессору, Ph.D. Альдо Ди Карло и заведующему кафедрой ППЭ и ФПП, к.ф.-м. н. Диденко Сергею Ивановичу за путь в науке, постоянную поддержку и наставления.

Автор признателен коллегам из отечественных и зарубежных научных центров CHOSE Университета Рима Тор Вергата; Ph.D Антонио Агрести и Ph.D Анне Позняк; МФТИ, коллективам предприятий НПП Квант; НТЦ ТПТ; д.ф.-м.н. Борису Львовичу Ейдельману; директору АО «ИСТОК» Горященко Андрею Борисовичу; коллективу Лаборатории Ульташирокозонных полупроводников под руководством профессора, к.ф.-м.н., Александра Яковлевича Полякова, коллективу ИФХЭ РАН и профессору Алексею Раисовичу Тамееву, коллективу ИСПМ РАН и д.х.н. Юрию Николаевичу Лупоносову; и Кафедрам ППЭиФПП; МПид; ФНСиВТМ НИТУ МИСИС, а также Волкову Владимиру (ООО Лайт Пауэр Соллюшнс).

Д.С. Саранин выражает особую благодарность своим родным за многолетнюю поддержку и веру в прогресс направления.

1 Текущее состояние индустрии фотовольтаики наземного применения

1.1 Состояние отрасли и базовые производственные мощности

Фотоэлектрический сегмент возобновляемых источников энергии (ВИЕ) активно наращивает присутствие в глобальной генерации, достигнув 1 ТВт в настоящее время. Темпы роста среднегодового инвестирования (Compound Annual Growth Rate – CAGR) в солнечной энергетике имеют двухзначные значения от 10 до 20% в последние годы[1]. Индустрия солнечной энергетики зависит от множества направлений, начиная от типов применяемых фотоэлектрических преобразователей до систем накопления энергии и умных энергосистем. Несмотря на нетрадиционно доминирующее положение технологии кристаллического кремния, индустрия находится в постоянной динамической трансформации для поиска эффективных и дешевых ячеек фотоэлектрических преобразователей (ФЭП). Помимо разработки архитектур полупроводниковых приборов и оптимизации технологических процессов идёт активный поиск новых материалов.

По состоянию развития индустрии на начало 20-х годов общий объем выпуска солнечной энергии превысил 190 ГВт (рисунок 1) [2]. Рост индустрии к настоящему времени является экспоненциальным, также для него отмечается диверсификация от классического использования в солнечных электростанциях (СЭС) к различным утилитарным направлениям. Аппроксимация распределения рынка фотовольтаики по типу основного материала обуславливается критичным доминированием монокристаллического кремния – 79% рынка, снижающимся сегментом поликристаллического кремния – 14% и устойчивым, но незначительным присутствием тонкопленочных технологий – 7 % рынка[3,4].

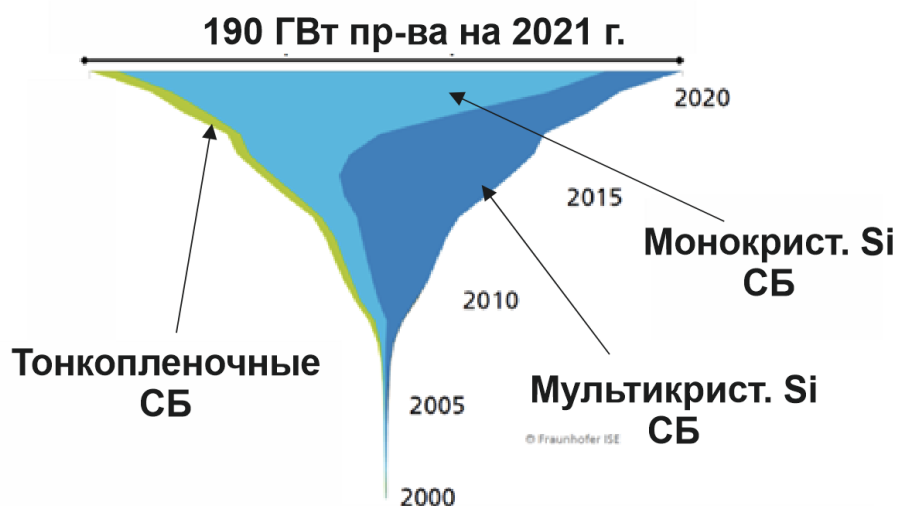


Рисунок 1 – Распределение рынка фотовольтаики по основному материалу на период 2000 – 2020-х гг. [2]

Фотовольтаика на основе кристаллического кремния (1-е поколение) доминирует в солнечной энергетике по нескольким ключевым причинам [3,4].

1) Технологическая зрелость и проверенная надежность: к 1970-м годам, когда зародилась солнечная энергетическая промышленность, в полупроводниковой индустрии уже были накоплены обширные знания и опыт в области материалов на основе кремния, физики устройств и технологических процессов производства. Этот задел позволил солнечным элементам на основе кремния использовать хорошо отработанные технологии и производственную инфраструктуру, что привело к их широкому распространению и надежности.

2) Высокая эффективность: Монокристаллические кремниевые солнечные элементы демонстрируют КПД- 15-24 %[5], а поликристаллические - 13-18 %[5]. Эти относительно высокие показатели эффективности по сравнению с ранними тонкопленочными технологиями сделали кристаллические кремниевые элементы более релевантными для масштабного развертывания и максимизации выработки энергии.

3) Длительный срок службы и долговечность: Кристаллические кремниевые солнечные элементы известны своей прочностью и долговечностью, с типичным сроком службы 25 лет и более[5]. Эта долговечность и надежность делают их предпочтительным выбором для долгосрочных инвестиций в солнечную энергетику.

4) Развитая производственная инфраструктура: Промышленность солнечных батарей на кремнии имеет развитую существующую производственную инфраструктуру и цепочки поставок, разработанные для индустрии чипов электроники, сократив необходимость в значительных первоначальных инвестициях в новые предприятия и оборудование.

Тонкопленочные солнечные элементы, такие как аморфный кремний (a-Si)[6], теллурид кадмия (CdTe)[6] и селенид меди индия галлия (CIGS), имеют более низкие коэффициенты полезного действия (менее 19% в панельном исполнении) по сравнению с кристаллическими кремниевыми элементами, но предлагают преимущества в виде гибкости, малого веса и потенциально более низких производственных затрат. Типичные ниши применения для тонкопленочных солнечных элементов включают:

- Фотоэлектрические системы, интегрированные в здания (BIPV- тонкопленочные солнечные элементы могут быть интегрированы в строительные материалы, такие как кровельная черепица, фасады и окна)[7].
- Портативные и мобильные применения (легкий вес и гибкость тонкопленочных солнечных элементов делают их подходящими для портативных и мобильных применений, таких как зарядные устройства, туристическое снаряжение и дома на колесах)[8].

Прочие типы ФЭП принято относить ко последующим поколениям.

Второе поколение: тонкопленочные солнечные элементы

Солнечные элементы второго поколения, также известные как тонкопленочные солнечные элементы, изготавливаются путем нанесения одного или нескольких тонких слоев фотоэлектрического материала на подложку, такую как стекло, пластик или металл. Эти элементы, как правило, дешевле в производстве, чем элементы первого поколения, но имеют более низкие коэффициенты полезного действия. Два основных типа тонкопленочных солнечных элементов [9]:

- 1) *Аморфные кремниевые (a-Si) солнечные элементы.* СЭ данного типа элементы изготовлены из аморфного кремния, который наносится тонкими слоями на подложку. Они имеют более низкие коэффициенты полезного действия, обычно около 6-8 %, но дешевле в производстве.
- 2) В данную категорию входят технологии теллурида кадмия (CdTe), селенида меди индия галлия (CIGS) и арсенида галлия (GaAs). СЭ CdTe и CIGS достигли коэффициентов полезного действия около 16-22 %, в то время как элементы GaAs могут достигать эффективности до 29 %. Однако эти технологии более дорогие и столкнулись с проблемами при масштабном производстве для наземного применения.

Третье поколение: перспективные фотоэлектрические технологии

Солнечные элементы третьего поколения все еще находятся на стадии научных исследований и опытного производства [9]. Эти технологии включают:

1) *Многопереходные солнечные элементы*[10]: эти элементы сочетают в себе несколько полупроводниковых материалов с различными ширинами запрещенной зоны, что позволяет им улавливать более широкий диапазон солнечного спектра. Многопереходные солнечные элементы продемонстрировали эффективность выше 45 %, но они дорогие и трудны в производстве. Данные СЭ не имеют перспектив наземного использования на данном этапе развития.

2) *Перовскитные солнечные элементы*[11]. Данные СЭ изготовлены из соединений со структурой перовскита, которые показали многообещающие коэффициенты полезного действия до 25 % в лабораторных условиях. Перовскитные солнечные элементы относительно недороги в производстве и могут наноситься или покрываться на различные подложки. Данный тип СЭ активно разрабатывается и в настоящее время проходит этап опытного производства.

3) *Солнечные элементы на квантовых точках*[12,13]. В данных СЭ используются квантовые точки, представляющие собой нульмерные полупроводники, которые можно настроить на поглощение определенных длин волн света. Солнечные элементы на

квантовых точках имеют потенциал для достижения высоких коэффициентов полезного действия и могут быть объединены с другими технологиями, такими как перовскиты, для оптимизации производительности.

4) *Органические фотоэлектрические элементы*[14]. Данный тип СЭ изготовлен из органических материалов, таких как полимеры и малые молекулы, которые могут быть нанесены из раствора и напечатаны на гибкие подложки. Хотя их эффективность в настоящее время ниже, чем у других технологий, органические фотоэлектрические элементы открывают возможности для недорогого крупномасштабного производства.

1.2 Текущее состояние производства фотовольтаики 1-го и 2-го поколения

Основные мощности производства пластин для ФЭП первого поколения (кристаллический кремний) в настоящее время сконцентрированы в Азии и непосредственно в КНР (рисунок 2), в то время как в сфере производства ячеек и модулей Юго-Восточная Азия имеет значительные производственные мощности во Вьетнаме, Малайзии и Таиланде[15]. США и Япония также обладают значительными производственными мощностями, но их производство ориентировано на выпуск полупроводниковой продукции. С учетом строящихся и планируемых заводов, доминирующее положение Китая в производстве солнечных фотоэлектрических модулей сохранится или будет продолжаться.

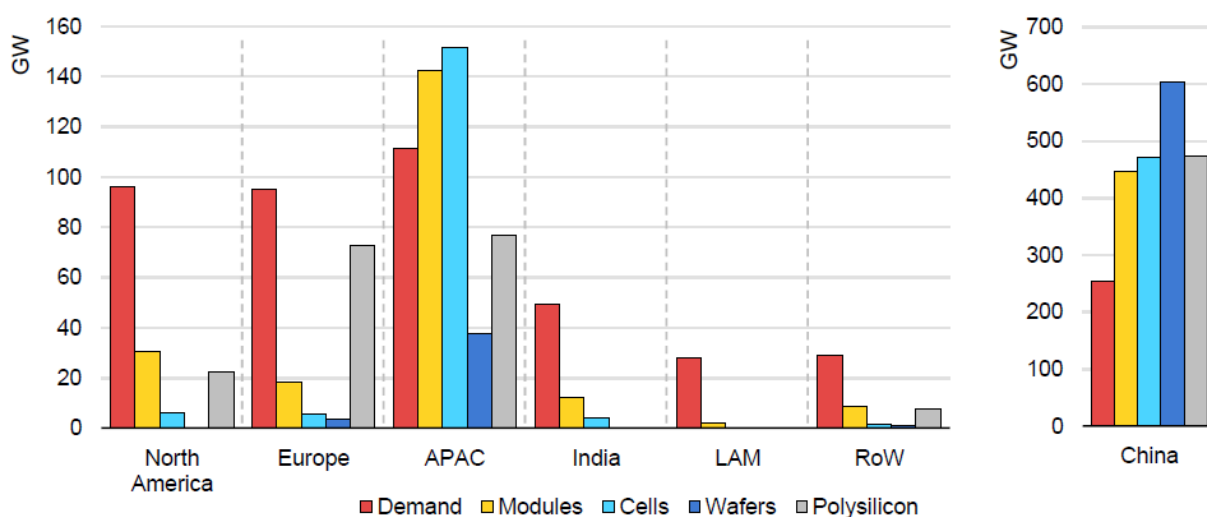


Рисунок 2 – Распределение производственных мощностей по сборке, модулям, ячейкам, подложкам и кремнию в Северной Америке, Азиатском регионе, Европе, Индии, КНР и пр.[16]

По установочной мощности производства подложек Китай имеет показатель 600 ГВт, в то время как в остальном мире она имеет показатель до 50 ГВт. Тем не менее по модулям выпуск КНР стремится к показателю 250 ГВт, при мощностях в США – 95 ГВт, Европе – 95 ГВт, Азии – 110 ГВт, и Индии – 45 ГВт[16].

Сборка модулей более географически диверсифицирована, но почти все исходные материалы производятся в Китае. Во всех странах, кроме Китая, спрос на солнечные фотоэлектрические батареи превышает производственные мощности, от поликремния до модулей. За последние пять лет только Азиатско-Тихоокеанский регион за пределами Китая стал способен покрыть сколько-нибудь значимую долю потребностей, причем производство размещается в основном в странах АСЕАН. Хотя страны Северной Америки и Европы обладают значительным потенциалом по производству модулей, они почти полностью зависят от Китая и Юго-Восточной Азии в производстве солнечных элементов, за исключением производственных мощностей, связанных с тонкопленочной технологией, которые в меньшей степени зависят от китайской системы поставок. Кроме того, Китай также является основным производителем компонентов модулей, включая стекло, EVA, заднюю панель и распределительную коробку.

Сырьевые материалы составляют 35-50% от общей стоимости солнечного фотоэлектрического модуля по ценам 20-годов. Основные материалы для применения в c-Si- ФЭП:

- Алюминий - рама модуля; монтажная конструкция; разъемы; тыльный контакт; инверторы. Сурьма - стекло солнечного класса (используется для снижения долгосрочного воздействия ультрафиолетового излучения на солнечные характеристики стекла) и инкапсулянт (используется в качестве катализатора полимеризации).
- Медь - кабели, провода, ленты, инверторы, стеклянная крышка модуля.
- Индий - прозрачный проводящий слой (оксид индия-олова [ITO]) в кремниевых ФЭП SHJ. Свинец - паяльная паста и покрытие лент в модулях.
- Кремний - пластины c-Si; кварц высокой чистоты (HPQ) для тиглей для выращивания монокристаллических слитков по методу Чохральского.
- Серебро - электронные контакты, серебряная паста, шины и пайка.
- Олово - припой, ленточное покрытие в модулях c-Si.
- Цинк - оцинкованная сталь в монтажных конструкциях.

В конце 2021 года годовые мощности по производству поликремния фотоэлектрического качества достигли показателя 750 000 тонн, что должно быть достаточно для производства около 250 ГВт модулей из кристаллического кремния[17]. Китай производит около 80 % поликремния, используемого для солнечных фотоэлектрических модулей в мире в 2021 году, а оставшаяся доля рынка распределена между Германией, Малайзией и Соединенными Штатами. Мировые мощности по производству поликремния, производство, средняя цена и рыночные доли, 2010–2022 гг. представлены на рисунке 3.

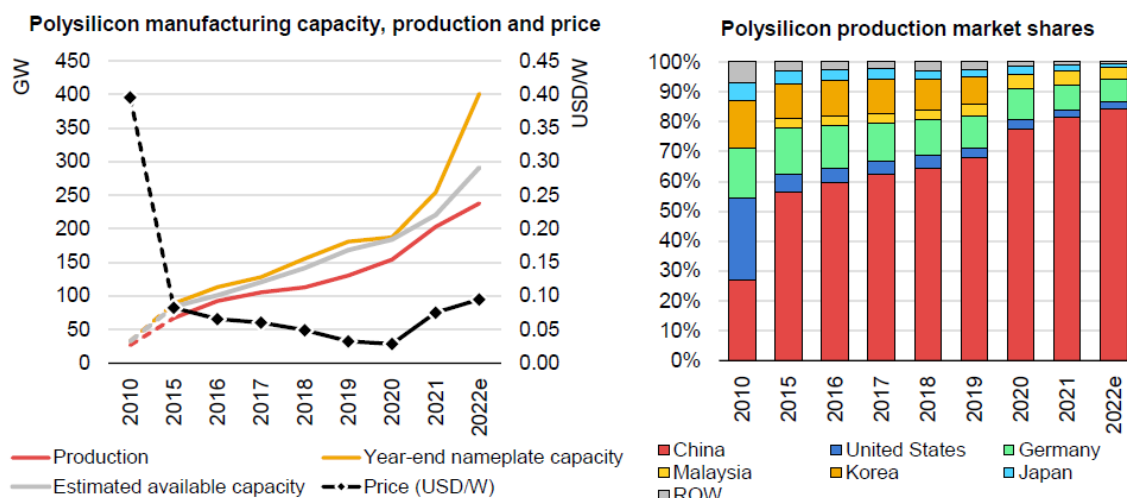


Рисунок 3 - Мировые мощности по производству поликремния[17]

Так с 2010 по 2020-е годы были зафиксированы следующие тренды:

- Китай – увеличение доли с 25 до 82%.
- Германия – уменьшение доли с 15 до 5%.
- США – уменьшение доли с 20% до менее 3%.
- Малайзия - увеличение доли с 2 до 4%.
- Япония – уменьшение доли с 4% до менее 1%.
- Корея – уменьшение доли с 12% до 2%.

Динамика рынка тонкопленочных СБ представлена на рисунке 4[18]. В период с 2000 по 2006 на рынке доминировал a-Si. Затем развитие и удешевление более эффективных технологий снизило долю a-Si почти до 0% в 2021 году. В настоящее время рынок делят две основные технологии CdTe и CIGS.

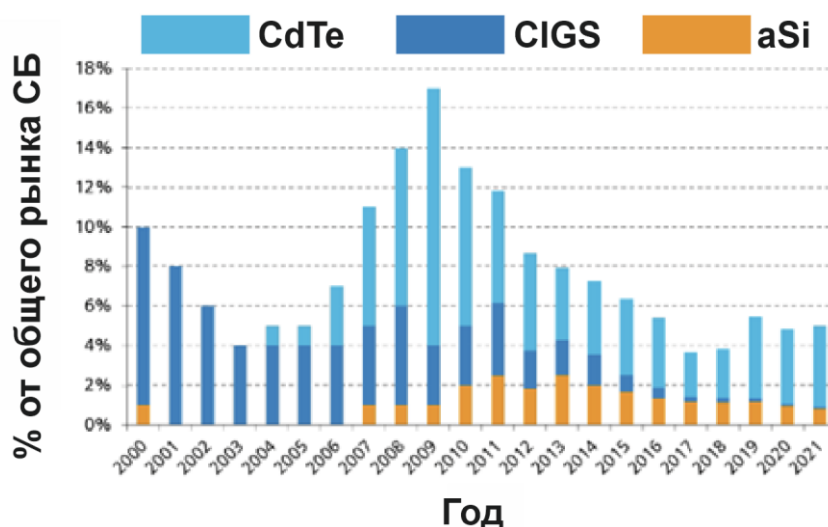


Рисунок 4 – Доля рынка технологий тонкопленочных солнечных элементов 2-го поколения[18]

На долю рынка тонкопленочных солнечных элементов второго поколения влияет ряд факторов, включая:

Стоимость является одним из наиболее важных факторов, влияющих на выбор технологии. ФЭПы a-Si является самой дешевой технологией, за ней следуют ФЭПы на основе CdTe и CIGS[19]. Доля рынка тонкопленочных солнечных в 2021 году составила около 5% от общего объема производства фотоэлектрических модулей, что в натуральном выражении соответствует 16 ГВт (рисунок 5). Ожидается, что к 2030 году этот показатель вырастет до 15% или 60 ГВт.

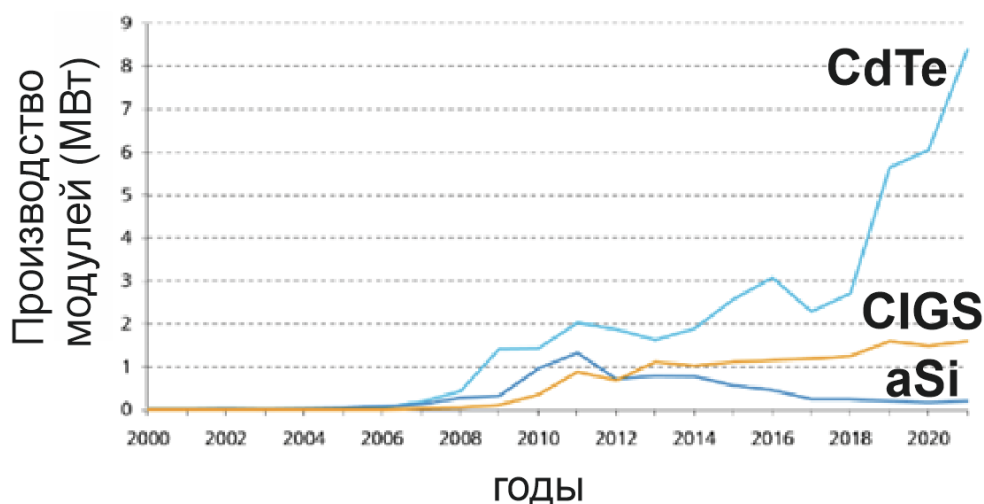


Рисунок 5 – Годовое производство СБ 2-го поколения[18]

Диаграмма на рисунке 5, показывает годовое производство тонкопленочных солнечных элементов 2-го поколения по трем основным технологиям: CIGS, a-Si и CdTe. Производство CIGS неуклонно росло с 2007 года, выйдя на насыщение на 1,7 ГВт. Производство a-Si росло с 2000 года до 2011 года, достигнув пика в 1,2 ГВт. С 2012 года производство a-Si постепенно снижалось из-за конкуренции со стороны других технологий. В 2020 году производство a-Si составило 0,3 ГВт. Производство CdTe растёт с 2006 года. И с 2018 скорость роста производства CdTe только увеличивалась, достигнув к 2021 году значений 8,5 ГВт[18].

Таким образом, состояние промышленности ФЭП на основе c-Si кремния характерно ростом введения новых выпускающих мощностей по всех цепочки продукции – поликремний, пластины, ФЭПы, модули. Производство концентрируется в азиатском регионе, это указывает на общее стремление по снижению себестоимости затрат. Тонкопленочный сегмент промышленности также показывает рост. Технология ФЭП на аморфном кремнии практически ушла от производства солнечных панелей для СЭС и утилитарного

использования. Основные показатели увеличения производственных мощностей тонкоплёночных ФЭП показаны CdTe технологией ФЭП, которая в большей степени представлена западными производителями из США. Рост потребления тонкоплёночных ФЭП связан с возможностями эксплуатации в конфигурации BIPV, а также релевантно низкой стоимости выработки кВт*ч.

1.3 Мотивация развития перовскитной технологии в качестве альтернативы кремнию

Для того, чтобы технологии альтернативные кремнию стали коммерчески жизнеспособными, крайне важно снизить удельную стоимость электроэнергии (LCOE) до конкурентного уровня с уже устоявшимися на рынке кремниевыми фотоэлектрическими технологиями. Несмотря на преимущества более высокопроизводительных модулей, которые могут способствовать снижению стоимости за произведенный ватт, неопределённости в отношении долговечности модулей, энергетической отдачи и надёжности новых фотоэлектрических технологий могут свести на нет это снижение LCOE.

Главной мотивацией в развитии новых тонкоплёночных технологий является более экономичная модель по сравнению с текущими типами фотоэлектрических устройств, благодаря снижению всех ключевых составляющих стоимости производства СП:

- производственных затрат,
- себестоимости материалов;
- энергоёмкости производства.

В этой связи, необходимо развитие новых технологий, которые в настоящее время имеют конкурентный потенциал фотоэлектрических свойства по сравнению с кремниевой технологией, а также новые технологические принципы, обеспечивающие снижение себестоимости. Гибридные галогенидные перовскиты обладают необходимым набором полупроводниковых свойств, а технология имеет существенный технико-экономический потенциал достижения низкой себестоимости производства.

1.3.1 Полупроводниковые свойства гибридных галогенидных перовскитов для фотовольтаического применения

Гибридные галогенидные перовскиты (ГП) являются наиболее развитым направлением третьего поколения фотовольтаики[20,21]. Общая формула ГП – ABX_3 , где А-

органический катион (метил амин, формаидин) или цезий, В- свинец, Х – йод, бром или хлор. Перовскитные ФЭП – тонкопленочные устройства. Слои галогенидных перовскитов являются микрокристаллическими и содержат дефекты на границах зерен[22,23]. Типичная плотность дефектов находится в диапазоне от 10^{13} до 10^{16} см⁻³[24–26], а размеры зерен - от десятков до сотен нанометров. Эффективное время жизни носителей заряда может варьироваться от микросекунд до миллисекунд в зависимости от качества пленки и состава. Коэффициенты поглощения обычно составляют от 10^4 до 10^5 см⁻¹ в видимом и ближнем инфракрасном спектрах[27]. Запрещенная зона ГП настраивается в диапазоне от 1.45 до 2.2 эВ при варьировании катионно-анионного состава молекулы[28,29]. Обзорно-справочная информация о полупроводниковых свойствах гибридных перовскитов представлена в монографии Д.С. Саранина в виде главы книги “Perovskite solar cells” (Издательство Elsevier, 2020 [30]).

Перовскиты с узкой запрещённой зоной (NBG)[31,32] — 1,2–1,3 эВ — создаются с использованием Sn и Pb в В-катиона. Основная проблема для перовскитов на основе Sn–Pb — окисление Sn²⁺, что приводит к дефектам[33]. Стратегии, исключаящие метиламмоний (МА), более релевантны для разработки термически стабильных перовскитов с широкой запрещённой зоной, так как молекула МА нестабильна при повышенных температурах, свете и воздействии окружающей среды. Высокий КПД ФЭП на основе ГП достигается за счет достижения нескольких особенностей полупроводниковых свойств:

- Сильное поглощение в видимом диапазоне и настройка ШЗ в релевантном приближении (от 1.5 до 1.6 эВ) к оптимуму предела Шокли-Квайссера (1.34 эВ)[34].
- Относительно низкие концентрации дефектных центров и подавленные темпы безызлучательной рекомбинации[35].
- Амбиполярный транспорт фотонесителей в пленках ГП[36] с собственной проводимостью, высокие значения диффузионных длин (до нескольких микрон)[37,38].
- Низкие потери в эффективности сбора фотонесителей на гетероструктурах с нанокристаллическими и аморфными органическими и оксидными полупроводниками[39].

Для лабораторных конфигураций перовскитных ФЭП (площадь менее 1 см²) ведущие научные группы сообщают о высоких значениях КПД при стандартных условиях в диапазоне от 20 до 26%[40], что превышает аналогичные показатели CdTe, CIGS, мультикристаллического кремния и ранее распространённых архитектур для c-Si, таких как Al-BSF и PERC.

Однако технологические принципы масштабирования ФЭП ГП до формата модулей

подразумевают жидкофазные подходы[41,42], которые принципиально отличаются от вакуумных, плазменных, эпитаксиальных и прочих способов, уже отлаженных в крупнотоннажном производстве. Фактически технологические принципы ФЭП на основе ГП берут свою основу по жидкофазному нанесению экструзионными или струйными способами у аналогичной технологии органических СБ[43]. Модульное соединение для тонкопленочных ФЭП подразумевает структурирование на отдельные ячейки. Известно о применении литографических методов, но серийный выпуск модулей стандартных типоразмеров проводится с применением лазерной абляции[44].

Ресурс работы солнечных батарей и динамика деградации на весь период эксплуатации является важнейшим техническим параметром, который влияет на расчетные экономические модели, подтверждающие рентабельность, окупаемость и конкурентоспособность солнечных батарей против других способов электрогенерации. Для ФЭП на основе ГП ресурс эксплуатации остается главным сдерживающим фактором промышленного развития[45,46]. Применение жидкофазной технологии получения приборных структур на основе ГП позиционируется главным преимуществом, которое потенциально снижает капитальные затраты на производство. Однако основные способы жидкофазного нанесения пока недостаточно развиты, чтобы обеспечить однородность полупроводниковых свойств в архитектурах ФЭП с нестандартными материалами (такими, как полимеры, низкие органические молекулы и пр.). К несовершенствам перовскитных ФЭП критично проявляющихся в снижении стабильности эксплуатационных характеристик стоит отнести:

- 1) Стремительные процессы разложения перовскитной молекулы[47–49] с формированием газообразных продуктов, металлических кластеров, йодоводорода, молекулярного йода и пр.
- 2) Склонность к фазовому переходу в нефотоактивные полиморфные структуры при термоциклировании в диапазоне эксплуатационных температур (от минус 40°C до плюс 85°C)[50–52].
- 3) Образование ионных дефектов, которые обогащают интерфейсы гетероструктур в электрическом поле, индуцируют процессы электрохимической коррозии, окисления контактов, галогенизации и пр.[53–55].

Постоянные исследования направлены на улучшение стабильности галогенидных перовскитных материалов через пассивацию, инженерию интерфейсов и стратегии инкапсуляции. Солнечные элементы на основе галогенидных перовскитов обладают огромным потенциалом для следующего поколения фотопреобразователей благодаря низкозатратным методам производства. Для получения высококачественного осаждения галогенидных

перовскитов для применения в солнечных элементах типичные технологические параметры варьируются.

Осаждение из раствора:

- Методы осаждения: центрифугирование, слот -матричная печать, струйная печать
- Раствор для жидкофазной кристаллизации: перовскитные прекурсоры (напр. PbI_2 (99,99%), MAI (99,5%), FAI (99%)), растворенные в растворителях типа ДМФ, ДМСО, ГБЛ
- Температура отжига: 100-150°C
- Время отжига: 10-60 минут
- Атмосфера: инертная (N_2/Ar) или воздух (осушенный) в зависимости от состава ГП.

Для PbI_2 требуется особо высокая чистота (99,999+%) для предотвращения влияния примесей. Другие прекурсоры, такие как MAI, FAI, также требуют высокой чистоты (99+%). Для всех методов точный контроль температуры, атмосферы, стехиометрии, толщины пленки, чистоты прекурсоров и постобработки, такой как отжиг в растворителе, имеет решающее значение для достижения высоких характеристик. Типовой технологический процесс нанесения и кристаллизации перовскитных слоев в ФЭР представлен на рисунке 6[56].

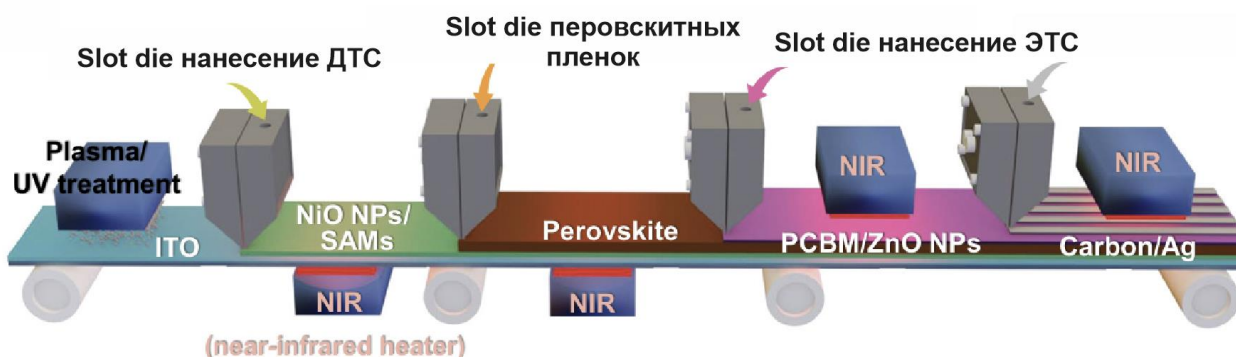


Рисунок 6 – Общая схема слот матричной печати ФЭП на основе ГП[56]

Процесс нанесения из раствора, с одной стороны, позволяет быстро и экономично производить устройства, он также вызывает неоднородную морфологию фотоактивного перовскитного слоя при масштабируемом производстве. Подобные негативные эффекты могут быть вызваны многими факторами, такими как чистота материалов и дефекты структуры при формировании пленки. Они также могут быть вызваны буферными слоями вблизи металлических контактов [57]. Из вышеперечисленных факторов самой большой проблемой на данный момент является снижение эффективности при увеличении площади устройства/модуля. Об этом свидетельствует падение эффективности устройства с 25 % до 21,6 %, 19,6 %, 18,6 % и 17,9 % при увеличении площади устройства с 0,095 cm^2 до 1,024 cm^2 ,

7,92 см², 29,54 см² и 804 см², соответственно [58]. Эти результаты, безусловно, вызывают опасения относительно будущей эффективности, достижимой с помощью панелей на основе ГП.

Для создания конкурентоспособных солнечных панелей, панели на основе c-Si должны быть эталоном для сравнения. Поэтому достижение эффективности панелей более 20 % является «обязательным условием». В литературных источниках по направлению ФЭП на основе ГП говорится о стабильности в течение 1000 часов без инкапсуляции, а самый длительный срок стабильности после инкапсуляции составляет 9 000 часов [59], при этом потеря эффективности не превышает 15 % [60]. Однако эти результаты все еще далеки от стандартов по стабильности органических фотовольтаических материалов (ISOS)[61] и несопоставимы со стабильностью панелей на основе c-Si, для которых динамика деградации КПД панелей в натурных условиях эксплуатации составляет 0.5-1%/год[62].

1.3.2 Потенциальные экономические аспекты преимуществ применения перовскитной технологии

Перовскитные солнечные элементы обладают значительным потенциалом для прорыва на рынках фотовольтаики, таких как интегрированные СЭС с мощностью несколько МВт, транспортные средства и гибкие тонкоплёночные солнечные панели, благодаря лёгким материалам и тонким активным слоям. Техничко-экономическое обоснование (ТЭО) является предметом анализа, а данные пилотных производств пока не представлены в открытом доступе. Некоторые экономические модули уже доступны в актуальной литературе [63,64]. Для исследования возможностей их массового производства оцениваются автоматизированные пилотные линии для изготовления перовскитных солнечных панелей с применением методов щелевой экструзии, как наиболее перспективных для нанесения активных слоев. Пример автоматизированной линии из работы по оценке ТЭО представлен на рисунке 7. В пилотной линии представлены следующие модули: Модуль А: загрузка, лазерное скрайбирование и очистка подложек. Модуль В: травление, нанесение покрытий методом распыления, slot-die нанесение и отжиг слоев. Модуль С: повторное slot-die нанесение покрытий, отжиг и лазерное скрайбирование для межсоединений подъячеек. Модуль D: инкапсуляция солнечных элементов для защиты от внешних воздействий. Модуль Е: разгрузка готовых панелей, тестирование их электрических характеристик и складирование. Модуль F: приготовление растворов для нанесения различных функциональных слоев. Модуль G: мониторинг и контроль качества на промежуточных этапах. Модуль H: зона прототипирования для испытаний новых конфигураций. Модуль I: склад для хранения

материалов и оборудования. Модуль J: вспомогательные системы, такие как компрессоры, газовые и азотные резервуары, системы водоподготовки.

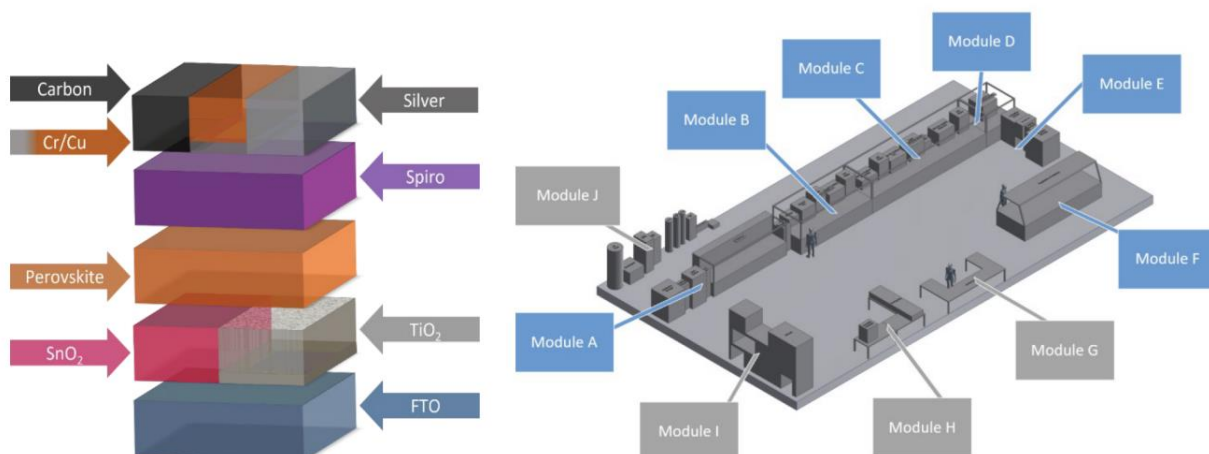


Рисунок 7 - Конфигурации материалов активного слоя и компоненты пилотной линии, масштабированной для производства до 100 МВт в год[64]

В регионах с высокой инсоляцией, таких как Северная Африка и Южная Европа, LCOE (Levelised Cost of Energy — средняя расчётная себестоимость производства электроэнергии) для однопереходных перовскитных ФЭП прогнозировалось в пределах 3–4 центов/кВт·ч, а период энергетического возмещения затрат (Energy payback time) варьировался от 0,6 до 1,1 года для отдельных панелей. Проведённое моделирование указало на конкурентоспособность перовскитных солнечных панелей при условии дальнейшего улучшения их стабильности и успешного перевода лабораторных достижений на коммерческие крупные модули. Основные преимущества перовскитных технологий заключаются в низких капитальных затратах (CAPEX) и себестоимости производства[65], а также в высоких показателях эффективности при условии достижения необходимой долговечности. Производство перовскитных панелей требует меньших капитальных вложений по сравнению с кремниевыми и CdTe технологиями. Это обусловлено возможностью использования низкотемпературных процессов и печати на рулонных материалах, что сокращает затраты на оборудование и энергию. Согласно исследованиям, потенциальная себестоимость производства перовскитных панелей может составлять около \$0.20–0.30 за ватт[63,65], тогда как для кремниевых панелей этот показатель находится в диапазоне \$0.40–0.50 за ватт.

Для перовскитных панелей потенциальный LCOE конкурентоспособен с кремниевыми панелями, у которых LCOE составляет около \$0.05 за кВт·ч. При плотности мощности около 200 Вт/м² и себестоимости \$0.30 за ватт, стоимость производства 1 м² перовскитной панели составит примерно \$60[66]. Благодаря низким CAPEX и высокой эффективности, срок окупаемости инвестиций в перовскитные панели может быть сокращен до 5 лет[67],

тогда как для кремниевых панелей этот показатель обычно составляет 7–10 лет. Ключевыми требованиями для успешной коммерциализации являются достижение высокой эффективности (не менее 20%) и обеспечение долговечности не менее 25 лет.

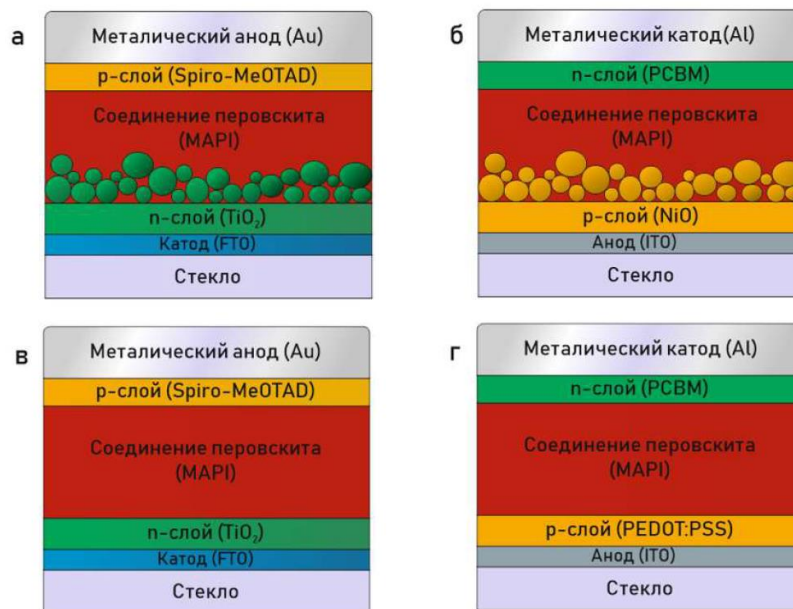
1.4 Приборные структуры СЭ третьего поколения

Основной принцип работы перовскитного солнечного элемента основан на фото-вольтаическом эффекте, происходящем на границе раздела между перовскитным светопоглощающим слоем и слоями транспорта заряда (электронным и дырочным транспортными слоями).

Перовскитные солнечные элементы работают несколько иначе, чем классический р-п-переход. Перовскитная солнечная ячейка скорее рассматривается как р-і-п-переход, где перовскит является собственным (не легированным) полупроводником[68]. Преимущество солнечного элемента р-і-п над солнечным элементом р-п связано с тем, что ширина слоя, где происходит поглощение света и разделение зарядов фактически распространяется глубоко в устройство, почти полностью определяемая толщиной і-слоя (перовскита). Таким образом, длинноволновые фотоны, которые проникают в пленку глубже, могут быть эффективно поглощены и вносить свой вклад в ток.

Принцип работы перовскитного солнечного элемента состоит в том, что свободные носители заряда генерируются при комнатной температуре в объеме пленки и избирательно переносятся к аноду и катоду, что приводит к возникновению внешнего тока.

Основным компонентом солнечного элемента является светопоглощающий материал (полупроводник или краситель), который позволяет эффективно создавать носители заряда. Затем генерированные электроны и дырки переносятся во внешнюю цепь с использованием электрон-транспортного материала (ЭТМ) и, соответственно, дырочно-транспортного (ДТМ)[69]. Подложки обычно изготавливают из оксида индия-олова (ITO) или легированного фтором оксида олова (FTO), нанесенного на стекло. Также используются гибкие подложки из полимеров. В зависимости от того, на какой транспортный материал изначально падает освещение, эти структуры могут быть классифицированы как обычные п-і-р или инвертированные р-і-п (рисунок 8). Из-за различий в методах нанесения и обработки архитектура устройства определяет выбор контактных (катодного и анодного) материалов и для транспорта зарядов, соответствующих методов подготовки материала и, следовательно, производительность устройств.



а – мезоскопическая; б – мезоскопическая инвертированная; в – планарная; г – планарная инвертированная

Рисунок 8 – n-i-p и p-i-n архитектуры перовскитных СЭ[69]

Типовые электронно-транспортные слои (n-i-p архитектуры) – TiO_2 , SnO_2 , с толщиной от 10 нм до нескольких мкм.

Типовые дырочно-транспортные слои (n-i-p архитектуры) – органические полупроводники РТАА и аналоги с толщиной от 10 нм до 100 нм.

Типовые электронно-транспортные слои (p-i-n архитектуры) – C_{60} , с толщиной от 10 нм до 50 нм.

Типовые дырочно-транспортные слои (p-i-n архитектуры) – NiO , с толщиной от 10 нм до 50 нм.

Методы получения – нанесение из растворов, термическое разложение в окислительной среде.

Подложка - обычно прозрачный проводящий оксид (TCO), нанесенный на стекло, такой как легированный фтором оксид олова (FTO) или оксид индия-олова (ITO).

Перовскитный светопоглощающий слой наносят методами осаждения из раствора (струйная печать, растворное покрытие, CVD).

Тыльный контакт – проводящий металлический слой, обычно алюминий, медь или серебро, нанесенный методом термического испарения.

Для изготовления модулей используются принципы лазерной абляции, аналогичные подходам, применяемым в технологическом цикле СЭ на аморфном кремнии.

Перовскитные солнечные элементы имеют относительно низкий температурный предел обработки по сравнению с кремниевыми и другими тонкопленочными

технологиями. Температура изготовления должна оставаться ниже 150-200°C, чтобы предотвратить деградацию органических компонентов (например, катиона метиламмония).

1.5 Промышленное развитие перовскитных ФЭП

Развитие технологии перовскитных ФЭП находится на стадии перехода к опытному производству. НИР и ОКРы ведутся крупными производителями c-Si ФЭП, такими как GCL, Longi, Rizen, WonderSolar[70] и отдельными стартап компаниями(Saule, Oxford PV, Hunt Research)[71]. Япония включила перовскитные ФЭП в перечень технологий, поддерживаемых Фондом зеленых инноваций, который предоставляет долгосрочную поддержку исследованиям, разработке, демонстрации и внедрению технологий для достижения углеродной нейтральности к 2050 году[71]. Цель — снизить стоимость генерации электроэнергии до 14 йен (9 руб.)/кВт·ч или ниже к 2030 году. В Европе и США также ведутся совместные государственно-частные проекты по разработке перовскитных ФЭП. В Китае такие программы, как 14-й пятилетний план национального экономического и социального развития, поддерживают развитие материалов, оборудования, массового производства и технологий для ФЭП и тандемных солнечных элементов. Кроме того, стартапы в 2024 году разрабатывают производственные системы мощностью в масштабе ГВт, что выводит их на передовые позиции в массовом производстве ФЭП, делая их лидерами в этой области. Сравнительные показатели с другими фотовольтаическими технологиями представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Сравнение ключевых показателей для основных и перовскитных солнечных элементов

Ключевой показатель	Кристаллический кремний (c-Si)	CIGS	Перовскит (ФЭП)
Основной материал	Кремний	Медь, индий, галлий, селен	Свинец, йод
Диапазон длин волн поглощения	300 до 1200 нм	400 до 1300 нм	300 до 800 нм
Коэффициент поглощения света (*1)	До 10 ⁴ см ⁻¹	До 10 ⁵ см ⁻¹	До 10 ⁶ см ⁻¹
Толщина фотогенерирующего слоя	50 до 300 мкм	2 до 4 мкм	1 мкм
Максимальный КПД	27.10%	23.60%	26.10%

Производственный процесс	3 дня или больше	Приблизительно половина от кристаллического кремния	Несколько часов
Температура производства	1400°C или выше	400°C или выше	100°C
Стоимость модуля (фактическая на 2023 год)	Средняя 120 USD/Вт	Чуть ниже кристаллического кремния	Проектируется как 1/5 до 1/3 от кремния
Доля рынка (на 2022 год)	97.50%	Несколько процентов (*2)	Разрабатывается

Японские компании являются лидерами в исследованиях и разработках перовскитных солнечных элементов (ФЭП), особенно в создании лёгких, гибких и долговечных продуктов. Например, компания Sekisui Chemical в октябре 2023 года установила первую в Японии плёночную панель с перовскитными солнечными элементами на здании своего штаб-квартиры в Осаке[72]. Эксплуатация панели началась в июле 2024 года. Панель рассчитана на работу в условиях ветровой нагрузки, характерной для 12-го этажа здания, и должна прослужить 20 лет, обеспечивая стабильность и высокую долговечность. В Китае, хотя развитие ФЭП началось позже, массовое производство набирает обороты благодаря стартапам. К 2023 году некоторые компании уже достигли годовой мощности производства 100 МВт, а несколько других работают над созданием производственных линий мощностью в гигаватты (см. таблицу 2). По текущему состоянию развития промышленных походок Д.С. Саранин и соавторы опубликовали работу [73].

Таблица 2 - Производственные мощности и модули массового производства солнечных элементов

Компания	Местоположение завода	Производственная мощность (МВт)	Модуль массового производства	КПД (%)	Тип подложки	Размер (м)	Дата начала работы
Wonder Solar	Эчжоу, провинция Хубэй	В эксплуатации: 200 Строительство: 1200 Планируется: 1800	Не указано	Не указано	Стекло	Не указано	Планируется расширение до 2000 МВт в долгосрочной перспективе
UtmoLight	Уси, провинция Цзянсу	В эксплуатации: 150 Планируется: 1000	17% в 1.2x6.0	Стекло	Стекло	Планируется начать работу в декабре 2022 года	
Renshine Solar	Сучжоу, провинция Цзянсу	В эксплуатации: 150	Не указано	Не указано	Стекло	Планируется начать работу в	

						январе 2024 года	
GCL	Куньшань, провинция Цзянсу	Не указано	27%	Стекло	Проект завершится к марту 2024 года		
Microquanta	Цюйчжоу, провинция Чжэцзян	100	12%	Стекло	1.2x6.0	Не указано	
DaZheng	Сямэнь, провинция Фуцзянь	100	Не указано	13-15%	Пленка	1.0x6.0	Планируется начать работу с 2024 по 2025 годы

В 2016 году компания GCL Perovskite, входящая в китайский энергетический конгломерат GCL Group, достигла значительных успехов в разработке высокоэффективных крупных перовскитных солнечных элементов. Она заручилась поддержкой крупнейшего производителя аккумуляторов CATL и IT-гиганта Tencent. GCL Perovskite планирует производить tandemные ФЭП с целевым КПД 27% и размерами 1,2 м x 2,4 м на заводе мощностью 1 ГВт, строительство которого завершится в марте 2025 года. В апреле 2024 года компания объявила о запуске первого в мире демонстрационного проекта по генерации электроэнергии с использованием tandemных ФЭП, установленных в модулях площадью 2 м², в сотрудничестве с Towngas Energy. Другие компании, такие как UtmoLight, также планируют начать производство крупных ФЭП (1 переход) в 2024–2025 годах.

Спрос на китайском рынке солнечных батарей сосредоточен в основном на наземных и крышных проектах генерации, где требуется высокая эффективность преобразования. В то же время спрос на плёночные солнечные элементы для ограниченных применений, таких как фасады зданий, остаётся неопределённым. Поэтому большинство китайских производителей ФЭП используют стеклянные подложки для энергетических объектов. Однако некоторые компании, такие как DaZeng, продолжают развивать производство ФЭП на плёночных подложках, расширяя свои мощности.

Китайское правительство рассматривает ФЭП (1 переход) как ключевую технологию для декарбонизации, начиная с сентября 2023 года включив проекты по созданию перовскитных и tandemных солнечных элементов мощностью 50 МВт и более в национальную модель возобновляемой энергетики. В отличие от стартапов, которые быстро наращивают производство, крупнейшие китайские производители солнечных батарей, доминирующие на рынке кремниевых солнечных элементов (c-Si), сосредоточены на разработке tandemных PSC/c-Si солнечных элементов с целью достижения КПД более 30%.

3 ноября 2023 года компания LONGi Green Energy Technology установила мировой рекорд, достигнув КПД 33,9% для прототипа tandemного элемента PSC/c-Si, что было подтверждено NREL. Jinko Solar ставит цель достичь КПД 34% к 2026 году, а Trina Solar ведёт

несколько правительственных проектов, направленных на разработку материалов и технологий для производства крупных PSC и tandemных солнечных элементов. Временная диаграмма со значениями КПД для лабораторных ФЭП и тандемов представлена на рисунке 9.

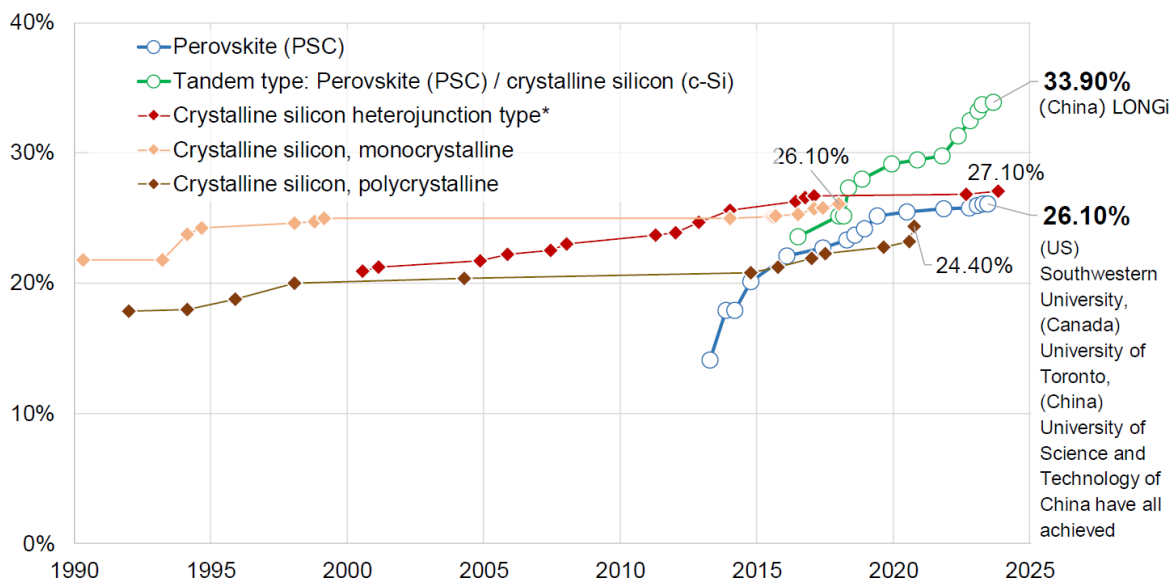


Рисунок 9 – Диаграмма изменения КПД по годам для перспективных ФЭП на основе ГП и кремниевых ячеек[71]

Ассоциация фотовольтаики Китая в 2024 году планирует создать комитет по перовскитным и tandemным солнечным элементам, который займётся вопросами промышленной политики, технологической разработки и стандартизации.

1.5.1 Перспективные способы для пилотного производства

Производственный цикл перовскитных тонкоплёночных приборных структур представляет собой комплексный процесс, включающий несколько ключевых этапов, каждый из которых может быть оптимизирован с помощью автоматизации:

1. Послойное жидкостное нанесение активных слоев

Процесс нанесения слоев в перовскитных солнечных батареях может включать от трёх до семи слоев, в зависимости от архитектуры устройства. Стандартная p-i-n архитектура включает следующие ключевые слои: транспортный слой для дырок (ДТС), активный перовскитный слой, транспортный слой для электронов (ЭТС), а также электроды. В некоторых случаях могут быть добавлены дополнительные барьерные или буферные слои для улучшения характеристик устройства.

В опытных коммерческих производственных процессах применяются несколько проверенных методов нанесения слоев:

- **Slot-die покрытие (щелевая экструзия).** Один из наиболее перспективных методов

для масштабного производства, использующий непрерывное нанесение раствора через узкую щель, которая перемещается над подложкой. При этом методе точность нанесения может достигать 1-2% по толщине слоя, что важно для получения однородных слоев. Этот метод уже успешно интегрируется в пилотные линии производства перовскитных солнечных элементов и широко используется для нанотехнологий в других тонкоплёночных устройствах.

- **Inkjet печать (струйная печать).** Данный метод позволяет точно контролировать количество наносимого материала и создавать сложные узоры. Он уже применяется в микроэлектронике и показывает хорошие результаты для нанесения отдельных слоев перовскитных солнечных батарей. Точность контролируется с помощью дозирования капель и может варьироваться от нескольких до десятков микрон в зависимости от диаметра капли.

Для всех методов критической является автоматизация контроля качества и толщины слоёв в реальном времени. Такие системы могут использовать оптические методы, например, интерферометрические измерения, которые позволяют контролировать толщину с точностью до 1-2 нанометров.

2. Структурирование ячеек в модули

Лазерное паттернирование является стандартом для разделения и соединения ячеек в модули в тонкоплёночных технологиях, таких как CdTe и аморфный кремний. Технология лазерного структурирования позволяет создавать P1, P2 и P3 линии, необходимые для электрической изоляции ячеек, создания токопроводящих дорожек и подключения заднего электрода.

Наиболее распространённые лазерные системы, применяемые в тонкоплёночных технологиях, включают:

- **Nd лазеры** с длиной волны 1064 нм, 532 нм и 355 нм. Эти лазеры используются для резки и структурирования слоёв, таких как оксид индия-олова (ITO), перовскитные слои и металлические электроды. Они позволяют достичь точности резки до 20-30 микрон с минимальной шириной дорожек порядка 50 микрон.
- **Пикосекундные и фемтосекундные лазеры.** Эти системы обеспечивают ещё более высокую точность и минимальные термические эффекты, что особенно важно для перовскитных слоёв, которые чувствительны к температуре структурирования с такими лазерами может достигать порядка 1-2 микрон.

Применение лазерных систем в производстве тонкоплёночных технологий, таких как CdTe и аморфный кремний, уже хорошо зарекомендовало себя. Например, в

коммерческом производстве панелей CdTe от компании First Solar используются лазерные системы для структурирования с точностью до 25 микрон, что позволило оптимизировать площадь активных ячеек и уменьшить потери мощности.

3. Вакуумное осаждение электродов

Для осаждения тыльных электродов в перовскитных солнечных батареях наиболее распространённым методом является **испарение металлов** в вакууме, так как этот метод позволяет достичь высокой однородности покрытия и контролировать толщину с точностью до нескольких нанометров.

Магнетронное распыление, широко применяемое в кремниевых и CdTe солнечных элементах, не всегда подходит для перовскитных материалов. Причина в том, что перовскитные слои чувствительны к физическим ударам, которые создаются высокоэнергетическими ионами в процессе магнетронного распыления. Этот процесс может повредить структуру перовскита, что приводит к снижению эффективности и деградации материала.

4. Ламинация в герметизирующие покрытия

Процесс ламинации перовскитных модулей критически важен для защиты чувствительных слоев от влаги и кислорода. Промышленная ламинация включает в себя использование полимерных пленок, таких как:

- **EVA (этиленвинилацетат).** Это наиболее распространённый материал для ламинации солнечных модулей, который обеспечивает хорошую герметичность и долговечность. Температурный режим процесса ламинации обычно составляет 140–150°C, что позволяет EVA-плёнке обеспечить герметизацию.
- **PVB (поливинилбутираль).** Используется в качестве альтернативы EVA в случаях, когда требуется высокая прозрачность и устойчивость к ультрафиолетовому излучению. Процесс ламинации также требует температур в пределах 120-140°C.

Температурный режим и давление во время ламинации строго контролируются, чтобы предотвратить повреждение перовскитных слоев. Например, коммерческие линии для ламинации тонкоплёночных солнечных модулей, таких как CdTe и аморфный кремний, работают при давлении до 1 МПа, что обеспечивает высокую степень сцепления между слоями и долгосрочную герметичность.

1.5.2 Обобщенный принцип серийного выпуска перовскитных ФЭП

На текущий период развития наземных перовскитных ФЭП существующие пилотные производства пока сфокусированы на формате изготовления sheet-to-sheet. Автоматизированная пилотная линия по производству перовскитных солнечных панелей (до 1 ГВт)

использует технологию нанесения активных слоёв методом слот матричной печати, при этом часть процесса осуществляется в атмосфере азота. Данный производственный процесс был масштабирован и оптимизирован для соответствия требованиям коммерческого производства среднего масштаба.

При масштабировании производства солнечных панелей используются два основных метода: «sheet-to sheet» (S2S) и «рулон-рулон» (R2R), которые значительно различаются по потокам процессов, уровню автоматизации, использованию роботов-манипуляторов и вакуумным технологиям. Рассмотрим их более подробно:

S2S - последовательность

В этом методе ФЭПы расположены на отдельных подложках, например, стекло или ПЭТ, которые обрабатываются поочередно. Листы (подложки) проходят этапы нанесения покрытия, сборки и другие процессы до завершения обработки каждого отдельного фрагмента. В S2S автоматизация включает точные манипуляции с отдельными листами, перемещение и размещение которых осуществляется с помощью роботов-манипуляторов. Это требует высокого уровня контроля для предотвращения повреждений. Модульная система автоматизации позволяет каждой станции производить конкретный этап обработки. В S2S вакуумные методы, такие как физическое (PVD), химическое (CVD) и атомно-слоевое осаждение (ALD), проще интегрировать, так как каждый лист можно обрабатывать индивидуально. Это обеспечивает точность нанесения плёнок. Компактные вакуумные системы минимизируют риск загрязнения.

R2R - последовательность

В R2R гибкие подложки непрерывно перематывается с одного рулона на другой, проходя этапы нанесения материала, структурирования и обработки в процессе движения. Автоматизация в R2R ориентирована на непрерывный процесс, что обеспечивает высокую производительность. Основное внимание уделяется контролю полотна, его натяжению и выравниванию. Роботы используются для замены рулонов и выполнения контроля качества. Реализация вакуумных процессов в R2R сложнее из-за необходимости обработки движущегося субстрата. Для этого требуются крупные вакуумные камеры и сложные системы загрузки, поддерживающие высокое качество вакуума.

Общее сравнение преимуществ и недостатков методов представлено в таблице 3.

Таблица 3 – Сравнение аспектов производства по разным конфигурациям

Аспект	Sheet-2-sheet (S2S)	Рулон-рулон (R2R)
Автоматизация	Дискретная автоматизация, основанная на обработке каждого листа; роботы для перемещения листов.	Непрерывная автоматизация с акцентом на управлении полотном.
Роботы-манипуляторы	Критичны для точного перемещения листов.	Меньшая роль, используются для замены рулонов и контроля.
Вакуумные процессы	Легче интегрировать благодаря работе с отдельными листами.	Сложнее интегрировать из-за непрерывного движения субстрата.
Производительность	Низкая, подходит для небольших объёмов производства.	Высокая производительность, подходящая для массового выпуска.
Сложность	Высокая сложность работы с хрупкими материалами.	Процесс проще, но требует точного контроля натяжения полотна.
Затраты	Высокие затраты из-за медленного процесса.	Более эффективный для массового производства, но требует дорогого оборудования.

Метод S2S более эффективен для небольших и средних объёмов производства, обеспечивая высокий уровень контроля и точности, но ограничен производительностью и затратами. Метод R2R обеспечивает высокую производительность и снижение затрат для массового производства, но требует более сложных систем для управления процессом и реализации вакуумных технологий.

1.6 Мотивация выбора р-і-п архитектур перовскитных ФЭП в качестве основной конфигурации для масштабирования технологии

Перовскитные материалы обладают амбиполярными свойствами, что позволяет реализовать две архитектуры ФЭП: стандартную п-і-р структуру и р-і-п архитектуру (рисунок 10). Основное отличие между этими структурами заключается в последовательности слоёв, которые наносятся на подложку.

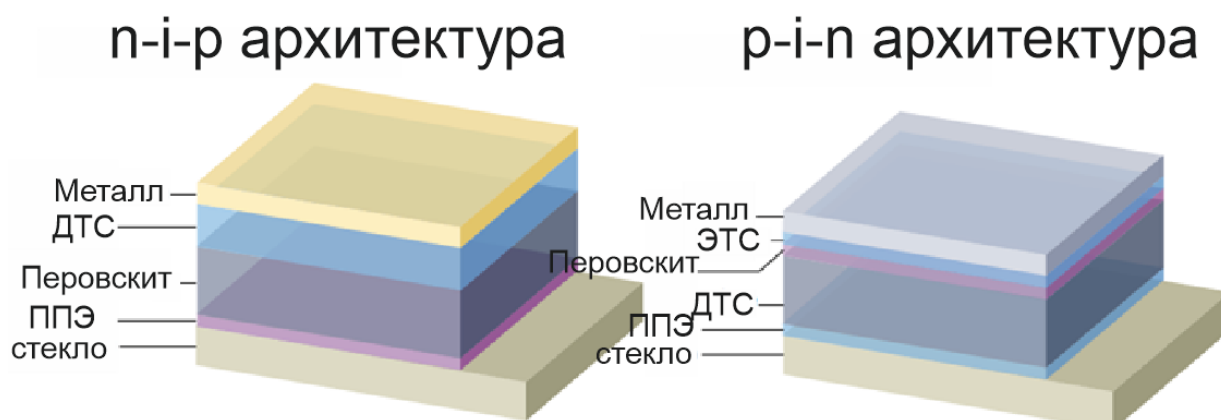


Рисунок 10 - Типичная структура перовскитных солнечных элементов: а) n-i-p структура. б) p-i-n структура[74]

На ранних этапах разработки для n-i-p структуры использовались мезопористые слои на основе диоксида титана (TiO_2), требующие высокотемпературного (более $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) обжига, что приводило к проблемам с воспроизводимостью результатов. Позже слои на основе диоксида олова (SnO_2) стали широко применяться в качестве зарядно-транспортных слоёв для электронов (ЗТС) из-за их хороших электрических и оптических свойств. Эти ЗТС могут обрабатываться при низких температурах, совместимы с планарными устройствами и позволяют улучшить КПД и воспроизводимость. Тем не менее, одновременно достичь высокой эффективности и надёжной стабильности для n-i-p структур остаётся сложной задачей, так как органические дырочные транспортные слои (ДТС) требуют сложного легирования и окисления. Легирующие добавки, которые обеспечивают проводимость, часто гидрофильные и подвержены миграции ионов, что снижает стабильность устройства. Успехи в разработке планарных n-i-p ФЭП вдохновили учёных на создание p-i-n структур. Эти структуры обычно основаны на планарной конфигурации и обладают преимуществами: стабильность тыльных и фронтальных ЗТС, хорошая масштабируемость.

Тем не менее, КПД однослойных ФЭП на основе p-i-n долгое время уступал аналогичным элементам с n-i-p структурой (рисунок 11). Этот разрыв в эффективности в основном был вызван значительными потерями напряжения холостого хода (V_{xx}), которые, в свою очередь, обусловлены не рентгеновской рекомбинацией носителей заряда в объёме перовскитного поглощающего слоя и на его границах с зарядно-транспортными слоями (ЗТС). ФЭП с p-i-n структурой были впервые представлены в 2013 году с эффективностью 3.9%, а в 2020 году была достигнута сертифицированная эффективность более 22%.

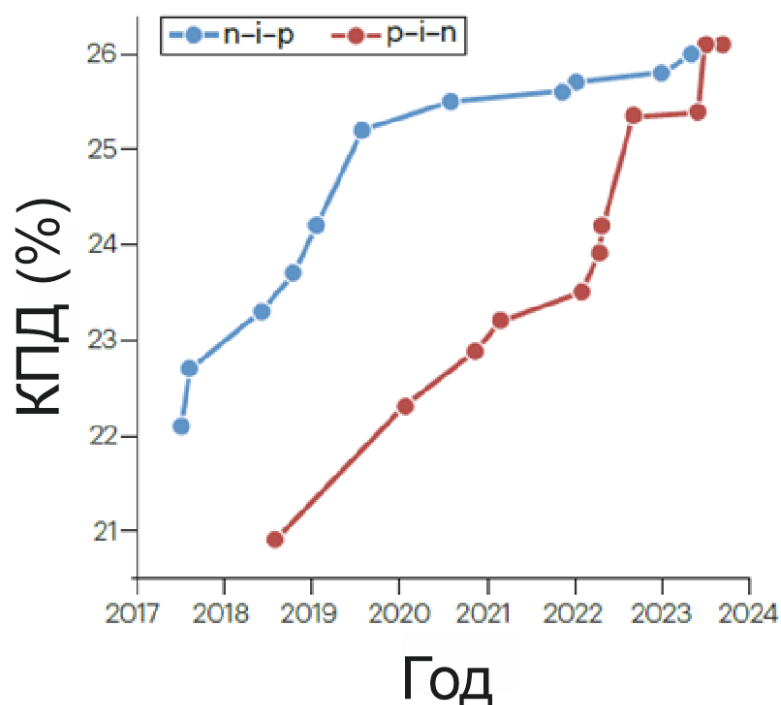


Рисунок 11 – Прогресс в повышении КПД на основе перовскитных ФЭП разных архитектур

Неорганические зарядно-транспортные слои (ЗТС) на основе NiO являются одними из самых перспективных для использования в ФЭП с p-i-n структурой. NiO подходит в качестве ДТМ благодаря своей подходящей работе выхода (5 эВ), высокой оптической прозрачности, возможности применения жидкофазных методов получения[75]. Формирование дефектных состояний в NiO приводит к p-типу проводимости, но высокая энергия ионизации ограничивает проводимость (до $\sim 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$)[76]. Кроме того, Ni может взаимодействовать с катионом А перовскита, что приводит к образованию дефектов и накоплению PbI_2 кластеров перовскита на границе NiO–перовскит, что ухудшает извлечение зарядов[77]. Условия обработки NiO могут значительно влиять на поверхностные дефекты и уровни ионизации (от -5.0 до -5.4 эВ)[78–80]. Более того, светоиндуцированная депротонизация на границе NiO–перовскит может приводить к образованию межфазных вакансий, дефектов мелких уровней и сильному движению ионов, что снижает эффективность устройств[81,82]. Для решения этих проблем требуются дополнительные этапы обработки, такие как легирование металлами, термическая обработка, контроль процесса и модификация поверхности.

Терминология компонентов и описание гетероструктур в перовскитных ФЭП отличается от аналогов Si, A_3B_5 . P-i-n архитектура представляет собой две гетероструктуры на фронтальной и тыльной поверхности перовскитного поглощающего слоя. Известно[83] о амбиполярном транспорте фотоносителей в перовскитных тонких пленках, поэтому можно

утверждать, что слои перовскита эффективно переносят заряд р-и п- типов. Разделение заряда происходит на интерфейсах с ЭТС и ДТС соответственно. В ходе данной работы, существенный объем аналитики и описания результатов будет проводиться по гетеропереходам перовскит-ДТС, перовскит-ЭТС. Для удобства интерпретации для гетероструктуры перовскит-ДТС будет применять обозначение $p-p^+$, и, соответственно, для гетероструктуры перовскит-ЭТС будет применяться обозначение $p-n^+$.

1.6.1 Применение ЖФ цикла для послойного нанесения

Известно, что производительность солнечных элементов (СЭ) подчиняется обратному закону масштабирования. Важную роль в этом направлении играют зрелость технологических подходов и оптимизация режимов с сохранением однородности и морфологии при увеличении площади устройства. Для достижения однородности тонких плёнок ГП используются такие методы, как управление кинетикой кристаллизации с помощью инженерии растворителей (смешанные растворители) или вакуумная [84,85] - газовая сушка [86]. Сомнительно, что прямой перенос технологии спин-коатинга (центрифугирования) на масштабируемые методы осаждения перовскита возможен. Во-первых, существует значительная разница в интенсивности испарения растворителя: при спин-коатинге происходит динамическое испарение во время вращения, в то время как в масштабируемых методах испарение более статично, что приводит к различной кинетике затвердевания. Во-вторых, хотя газовая закалка может быть масштабирована (например, продемонстрирована сушка с помощью воздушного ножа), управление нуклеацией с помощью антирастворителей, широко используемое в высокоэффективных устройствах со спиновым покрытием, сложно адаптировать для осаждения на больших площадях. Смачиваемость прекурсора для ЖФ нанесения — ещё один важный аспект, который необходимо учитывать для получения плотных и сплошных плёнок перовскита на больших площадях. Для решения этой проблемы применялись поверхностно-активные вещества. Разница в скорости испарения растворителей между спин-коатингом и масштабируемыми методами осаждения влияет на пересыщение влажной плёнки, что сказывается на процессе формирования плёнки и технологическом окне обработки. Необходимы дальнейшие исследования формул прекурсоров, растворителей, добавок и технологических параметров для лучшего понимания механизмов кристаллизации при масштабируемом осаждении.

Перовскитный слой в солнечных элементах выполняет множество функций, включая поглощение света, генерацию и разделение зарядов. Для идеального перовскитного слоя важны такие характеристики, как плотность, однородность, крупные зерна,

оптимальная ширина запрещённой зоны для конкретного применения, высокая подвижность зарядов и большая длина диффузии носителей заряда. В случае ФЭП с p-i-n структурой морфология перовскитной плёнки играет особенно важную роль для качественного нанесения буферных слоев.

Буферные прослойки ЭТС играют важную роль в перовскитных солнечных элементах (ФЭП), выполняя функции не только по извлечению электронов, но и по герметизации, что помогает снизить воздействие кислорода и влаги на перовскитный слой. Широко применяемыми материалами для ЭТС в ФЭП с p-i-n структурой являются фуллерены[87], полимеры n-типа с сопряжёнными связями и оксиды металлов n-типа. Эффективные ЭТС должны соответствовать ряду требований: иметь подходящий энергетический уровень для селективного переноса электронов и блокировки дырок, обладать высокой проводимостью и подвижностью. Фуллереновые ЭТС, такие как C₆₀, C₇₀, фенил-C₆₁-масляная кислота метиловый эфир (PCBM)[88,89], а также производные, например, C₆₀-бис-аддукты и индено-C₆₀ бис-аддукт (ICBA) часто используются в ФЭП с p-i-n. Фуллереновый слой может дополняться дополнительной прослойкой, такой как батокупроин (BCP - C₂₆H₂₀N₂ - [90]), для оптимизации энергетического выравнивания с противоположным электродом. Несмотря на широкое использование фуллеренов (особенно C₆₀) в качестве основных материалов для ЭТС, были выявлены их недостатки, такие как низкая механическая стабильность и высокая стоимость, что ограничивает их дальнейшее применение.

1.6.2 Специфика получения и постобработки нанокристаллических пленок NiO для высокоэффективных перовскитных ФЭП

Принципиально технологическая очередность получения перовскитного ФЭП представляет собой послойное формирование тонких пленок электродов – катода и анода; зарядо-транспортных слоёв и поглощающей пленки, формирующих полупроводниковые гетеропереходы на фронтальной и тыльной плоскостях. Одним из стандартов оптоэлектроники в качестве подложек с прозрачным-проводящим электродом (ППЭ) для тонкопленочных ФЭП являются стекла с ITO и FTO, которые использовались во всех экспериментальных работах по данной диссертации[91]. Использование полуфабрикатов подложка-ППЭ – широко распространено в индустрии органических светоизлучающих диодов, тонкопленочных оптических датчиков и т. д.[92] В промышленности изделия подложка-ППЭ серийно изготавливаются с применением магнетронного распыления (MP) для таких материалов как ITO (In₂O₃:SnO₂)[93], и химического газофазного осаждения (chemical vapor deposition) для FTO (SnO₂:F) и AZO (ZnO:Al).

Исследование и разработки в данной работе относились к р-і-п приборной структуре, в которой дырочно-транспортный слой, формирующий гетероструктуру с перовскитной поглощающей пленкой расположены на фронтальном ППЭ. На первом этапе исследований данной диссертации, объектам и исследования являлись:

- фронтальные гетероструктуры зарядо-транспортный слой р-типа (нанокристаллический NiO)/перовскит (одно и мультикатионные композиции) с интерфейсной модификацией;
- тыльные гетероструктуры для сбора электронов (п-тип) на основе перовскитов, органических полупроводников и функциональных наноматериалов.

Тонкопленочный оксид никеля (NiO) является одним из оптимальных материалов для селективного транспорта р-типа в перовскитных ФЭП[75]. Данный материал практически не подвержен воздействию растворителей, используемых для перовскитных растворов и комплементарен для жидкофазного цикла нанесения. NiO является широкозонным полупроводником (ШЗЗ - E_g достигает 3.2-3.8 эВ), что обеспечивает релевантно высокое светопропускание в видимой области спектра. Большое значение потенциала ионизации (5.4 эВ) обеспечивает низкие барьеры при расщеплении квази-уровней Ферми в перовскитном слое в условиях засветки[94]. Использование конструктива ФЭП в виде стекло/ППЭ или пластик (ПЭТ, ПЭН, майлар)/ППЭ налагает температурные ограничения до 150°C в случае использования пластиковых подложек; до 300°C при использовании электродов ITO, AZO на стеклянных подложках и до 600°C при использовании термостойкого FTO. Для эффективной работы фронтальной гетероструктуры с NiO тонкие пленки зарядо-транспортного материала наносятся с толщиной порядка 10 – 50 нм, для обеспечения высокого шунтирующего сопротивления ФЭП и снижению фактора паразитного поглощения[95]. Требования к технологическим процессам получения NiO должны обеспечивать высокую пропускную способность за счет жидкофазного нанесения, а также низкие концентрации ловушек и разрешенных состояний.

Основные подходы жидкофазного нанесения NiO можно разделить на 2 типа:

- использование реакционных методов, связанных с разложением прекурсора и последующим окислением. Данная методика характерна необходимостью термической обработки в диапазонах от 120 до 300°C.
- использование золь технологии синтеза наночастиц NiO с заданной морфологией для последующей диспергации материала в жидкостной среде. Данная методика предполагает использование минимального термического воздействия после формирования слоя. Однако пленки NiO, осажденные низкотемпературными методами, обычно содержат

дефекты и неконтролируемое включение примесей, которые влияют на светопропускание и транспортные свойства для сбора фотоносителей.

В полупроводниковой промышленности разработаны промышленные циклы осаждения тонкопленочных покрытий NiO на газофазных принципах. Атомно-слоевое наращивание (ALD) получило широкое распространение в различных областях микроэлектроники благодаря возможности осаждения сверхтонких пленок с контролем толщины на атомном уровне[96]. ALD является широко распространённым процессом для осаждения сверхтонких диэлектрических слоев, таких как HfO_2 и Al_2O_3 , которые используются в качестве затворных диэлектриков в транзисторах с высокой подвижностью электронов (HEMT) и полевых транзисторах на основе оксида металла-полупроводника (МОП-транзистор)[97]. Метод также используется для нанесения барьерных слоев, таких как TiN и TaN, в межсоединениях. Эти слои служат для предотвращения диффузии меди и повышения адгезии в структуре. ALD основывается на принципе последовательной подачи газовых прекурсоров в реакционную камеру. Этот метод построен на саморегулируемых химических реакциях, которые происходят на поверхности подложки. В процессе ALD каждый прекурсор подаётся в виде газа и реагирует с поверхностью подложки, создавая монослой атомов. После этого излишки газа и побочные продукты реакции удаляются путем промывки инертным газом (обычно аргоном или азотом). Затем подается следующий прекурсор, который реагирует с ранее осаждённым слоем, и цикл повторяется. Процесс состоит из чередующихся циклов подачи прекурсоров и промывки, что позволяет контролировать осаждение на атомном уровне. В современных промышленных системах можно обрабатывать подложки с диаметром до 300 мм и более (например, для полупроводниковых пластин)[97]. Скорость роста плёнок оксида никеля (NiO) в процессе ALD, как правило, измеряется в ангстремах на цикл ($\text{\AA}/\text{цикл}$) и зависит от выбранных прекурсоров, температуры процесса и конкретных условий проведения осаждения. При использовании таких прекурсоров, как никель (II) диметиламид ($\text{Ni}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$), в сочетании с окислителем (например, водой или озоном), скорость роста варьируется в пределах 0.1–0.2 $\text{\AA}/\text{цикл}$. Учитывая тот факт, что стандартом панели наземного использования является геометрия 1000 x 2000 мм, ограничение геометрии по типоразмеру пластин является негативным фактором при масштабировании, который будет приводить к необходимости фрагментирования модулей, их коммутации через контактную пайку и пр.[97].

1.6.3 Требования к технологическому выполнению гетероструктур перовскитных ФЭП

Несмотря на относительную простоту получения объектов исследований в виде солнечных элементов с высоким КПД, гетероструктуры NiO/перовскит и С60/перовскит не могут обеспечивать нейтрализацию поверхностных состояний на гетерогранице, а также подавление коррозионных процессов.

Рациональность подходов для модификации поверхности, легирования тонкой пленки обусловлена тремя факторами:

- Высокая эффективность сбора фотоносителей;
- Структурная и химическая стабильность интерфейсов – поглощающая пленка/зарядо-транспортный слой;
- Комплементарность подхода с технологией, применяемой для масштабирования модулей и панелей.

При изготовлении лабораторных образцов солнечных элементов на основе перовскита используются следующие типовые подходы:

- нанесение тонких пленок методом центрифугирования (спин -коатинг);
- термический отжиг многослойных структур в атмосфере воздуха или осушенных инертных газов (Ar, N₂);
- терморезистивное напыление тыльных металлических электродов, обеспечивающих отсутствие кинетического взаимодействия с частицами высокой энергии и плазмой.

2 Разработка подходов для повышения эффективности транспорта фотоносителей селективных гетероструктурах и тонкопленочных перовскитов для стабилизированных ФЭП малой площади

2.1 Разработка жидкофазных методов получения р-р⁺ гетероструктур перовскитных ФЭП

Для использования методов нанесения высокой пропускной способности применимы вытягивание методом щелевой экструзии (слот матричная печать); струйная печать, спреевое нанесение и пр. В свою очередь, использование жидкостного прекурсора для получения тонких пленок NiO должно обеспечивать высокое качество морфологии и однородности транспортных свойств[98].

Одним из распространённых методов получения плёнок NiO является разложение его комплексных соединений[99]. Изменение состава комплексной соли, например, через изменение аниона или лигандов, может существенно повлиять на температуру разложения, которая обычно находится в диапазоне от 300°C до 750°C[99]. Низкотемпературный (LT) процесс крайне желателен для того, чтобы использовать полимерные подложки в гибких перовскитных солнечных элементах[100]. Принимая во внимания ограничения при использовании подложек с ППЭ и необходимости снижения энергетических затрат при изготовлении, снижение температурного диапазона до предела 300°C является предпочтительным для всего цикла получения перовскитных СБ.

Для снижения температуры, необходимой для формирования компактных слоёв оксида никеля, использовались такие лиганды, как этилендиамин, пиридин и другие низкомолекулярные азотсодержащие органические соединения[101]. Термическое разложение NiO при температуре процесса всего лишь 200°C было продемонстрировано Кайей и соавторами[102]. Однако азидные производные, использованные в этой работе, являются крайне взрывоопасными, что делает их непригодными для прямого применения в перовскитных ФЭП[103]. Поиск новых прекурсоров NiO, которые позволяют осаждение этого транспортного слоя дырок (ДТС) при низких температурах, является активной областью исследований и разработок для р-і-n ФЭП на основе перовскитов[103].

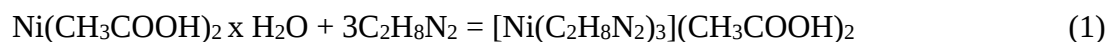
Для получения опорного технологического процесса формирования NiO ДТС мы провели разработку нового прекурсора для термического разложения. Исследование включало синтез жидкофазного прекурсора NiO, трис(этилендиамин) никель ацетат (ТЭД-НА) с использованием двухэтапного способа пост-обработки. Результаты работы представлены в публикации Д.С. Саранина и соавторов [104]. Требованием к прекуратору была

возможность разложения в температурном ограничении 300°C, использование доступных материалов крупнотоннажного пр-ва, конформности покрытия на подложке с ППЭ и высокой эффективности сбора дырок в р-и-п ФЭП. Был проведен комплексный синтез в соответствии со схемой рисунка 12. Фотоснимок порошка-прекурсора представлено на рисунке 13.



Рисунок 12 – Схема синтеза прекурсора ТЭД-НА для тонких пленок NiO

Мы использовали хлорид никеля (NiCl_2) в качестве прекурсора для получения коллоидного гидроксида никеля (Ni(OH)_2) путем осаждения в щелочной среде. Синтезированный гидроксид никеля промывали 3 раза деионизированной водой до обесцвечивания надосадочной жидкости. Затем надосадочную жидкость высушивали до состояния пасты, которую использовали без дальнейшей сушки. Ацетат никеля ($\text{Ni(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) был получен путем растворения пасты в 70%-ной уксусной кислоте. Полученный продукт очищали перекристаллизацией. Трис(этилендиамин) комплекс никеля (ТЭД-НА) был получен прямой реакцией 2 г ацетата никеля ($\text{Ni(CH}_3\text{COOH)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) с 10 мл этилендиамина в соответствии с уравнением (1).



Полученный ТЭД-НА был очищен перекристаллизацией. Мы проанализировали термическое разложение полученного никелевого комплекса с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) для определения содержания воды и температуры разложения. Для определения содержания воды и температуры разложения. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-Фурье) была проведена для подтверждения перехода ацетата никеля в этилендиаминовый комплекс никеля. ТЭД-НА растворялся в деионизованной воде (концентрация 1М). Прекурсор осаждался при 4000 об/мин в течение 1 минуты, а затем отжигали при 300 °C в течение 1 часа в атмосфере воздуха (ОВ – 40%).

Далее была проведена полная характеристика плёнки оксида никеля, включая параметры разложения прекурсора, выход реакции и спектроскопию Рамана. Валидация эффективности применения прекурсора была выполнена лабораторным методом нанесения – центрифугированием с последующим отжигом в атмосфере воздуха.



Рисунок 13 - Фотография ацетата никеля (NiA) и синтезированного прекурсора трис (этилендиамин) ацетата никеля (ТЭД-НА) [104]

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR), представленная на рисунке 14, подтверждает синтез прекурсора с характерными пиками, связанными с амино-группами ($3400\text{--}3000\text{ см}^{-1}$), $\text{C}=\text{O}$ (1730 см^{-1}) и группами CH_2 ($2840\text{--}2865\text{ см}^{-1}$ и $2916\text{--}2936\text{ см}^{-1}$) [104]. Благодаря простоте процесса синтеза кристаллов путём испарения реакционной смеси, в координационной сфере соединений могли присутствовать молекулы воды [104]. Это было подтверждено термогравиметрическим анализом (ТГА) ТЭД-НА, представленным на рисунке 16 [104]. Отдельные стадии процесса были идентифицированы путём подбора производной кривой потери массы по температуре (кривая производной массы) с использованием гауссовых кривых. Первые три пика (65°C , 157°C и 195°C) связаны с десорбцией влаги [104].

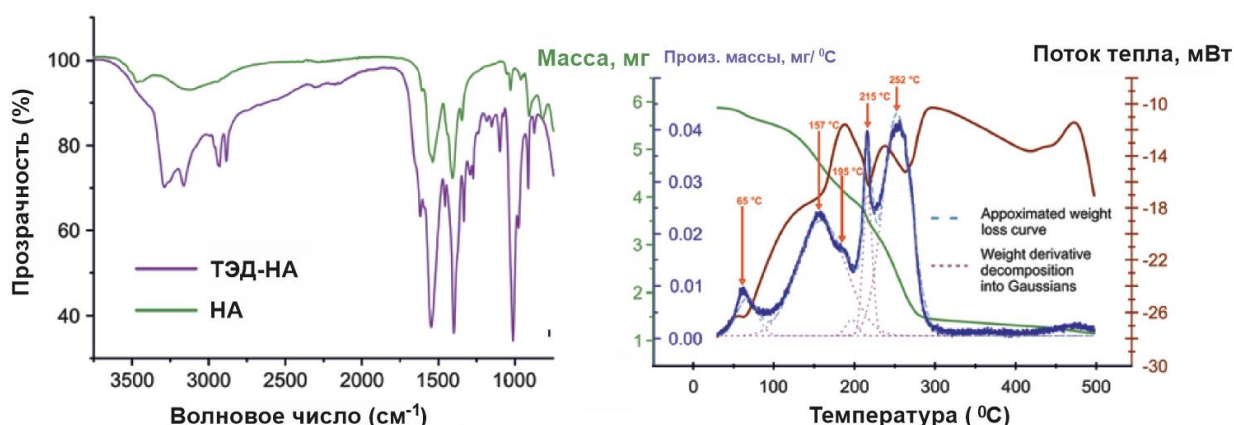


Рисунок 14 - ИК-Фурье спектры ацетата никеля и синтезированного ТЭД-НА (а) результаты термогравиметрического анализа для разложения ТЭД-НА в сухой атмосфере воздуха [104]

Четвертый и пятый пики (при 215°C и 252°C) производной массы связаны с разложением обезвоженного ТЭД-НА в компактную пленку оксида никеля [104]. Этот процесс

включает образование твердого оксида никеля, сопровождающееся выделением газов CO , CO_2 , H_2O и N_2 [104]. Можно рассматривать реакцию восстановления оксида никеля из-за присутствия CO , связанного с разложением ацетатной соли [104]. Более того, этот процесс четко подтверждается наличием двух эндотермических пиков на кривой теплового потока при 215°C и 252°C [104]. Следует также отметить, что часть углерода может раствориться в металлическом никеле после восстановления, что приводит к образованию твердого раствора или карбидов никеля [104]. Тем не менее, кривая ТГА показывает, что максимальная скорость потери веса достигается при 250°C , а полное разложение ТЭД-НА в оксид никеля завершается при 280°C [104].

Формирование слоя NiO также подтверждается спектром Рамана, представленным на рисунке 15(а) [104]. Идентификация пиков показала их соответствие с NiO . Для дальнейшего исследования химического состава полученного компактного слоя оксида никеля и определения дополнительных соединений, образовавшихся после разложения TED-NiA , были проведены измерения спектроскопии электронов Оже, показанные на рисунке 15(б) [104]. Данные Оже спектроскопии выявили наличие сопоставимого количества углерода, помимо никеля и кислорода, а также незначительное содержание хлора, оставшегося от исходного хлорида никеля [104]. Наличие углерода может быть связано с растворённым углеродом в металлической фазе никеля [104]. Кроме того, углерод и углеводороды могут адсорбироваться во время формирования слоя из окружающей атмосферы и сохраняться после процесса разложения комплекса ТЭД-НА [104]. Наличие азота не было обнаружено, что ясно указывает на распад координационной сферы [104]. Исследование распределения основных элементов с помощью элементного профилирования Оже (рисунок 15(в)) показывает, что никель проникает в подложку и присутствует частично в чистой металлической форме [104]. Концентрация углерода в слое NiO значительна и увеличивается к поверхности оксидного слоя до 70 атомных процентов [104]. Для определения качества поверхности была проведена высокоразрешающая (HR) сканирующая электронная микроскопия (СЭМ-СЭМ), представленная на рис. 15(г) вместе с 3D-реконструкцией поверхностной морфологии снятой атомно-силовой микроскопии (рисунок 16) [104].

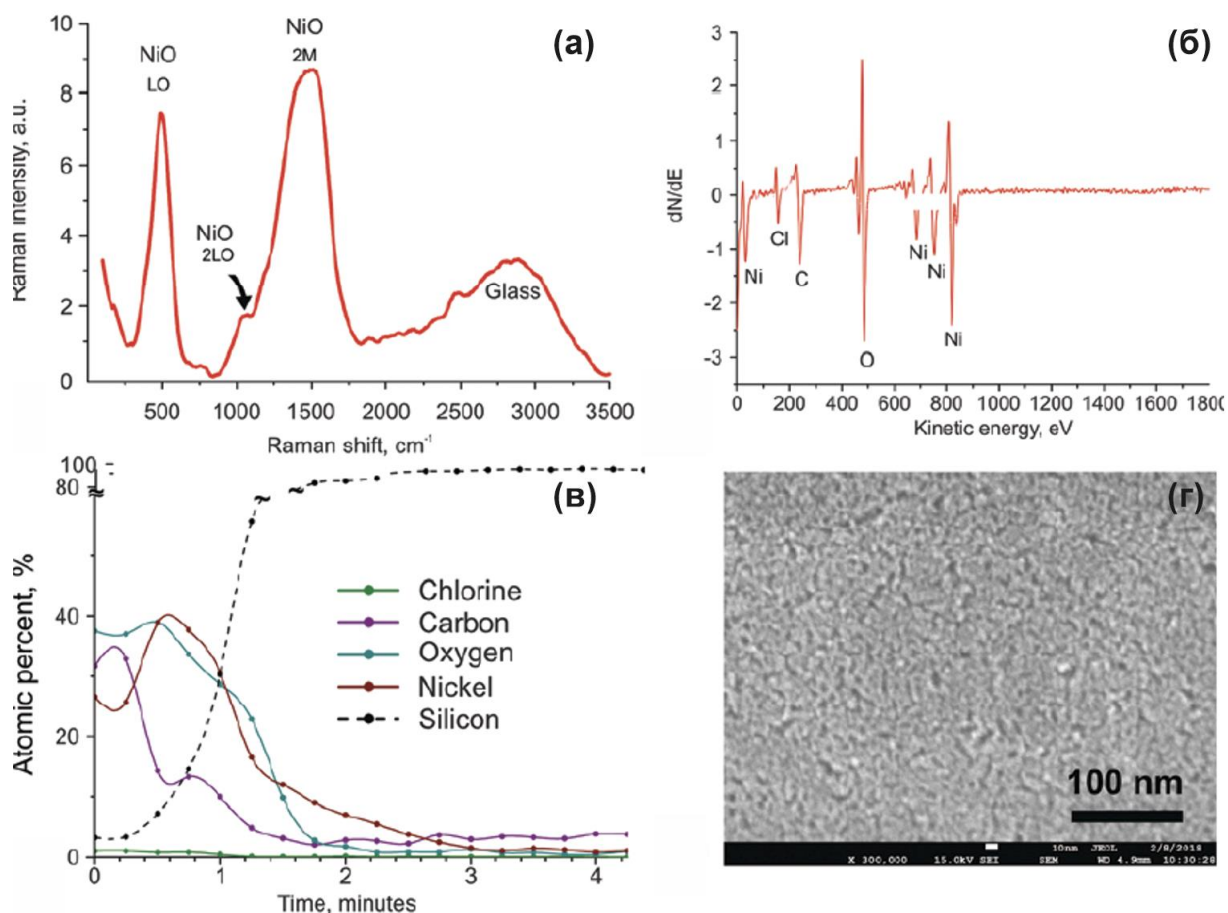


Рисунок 15 - (а) Рамановские спектры пленки NiO, полученной из прекурсора ТЭД-НА на стекле, (б) Спектр Оже компактного слоя NiO на кремниевой подложке, (в) Профиль элементного состава, полученный с помощью спектроскопии Оже, для пленки NiO на кремниевой подложке, (г) Изображение СЭМ пленки NiO [104]

Высокоразрешающая СЭМ была выполнена для пленок NiO на полированных кремниевых подложках, в то время как АСМ была проведена для пленок NiO на стекле FTO [104]. Получена непрерывная пленка с однородностью поверхности в масштабе десятков нанометров, что подтверждает, что пленка NiO точно следует за морфологией поверхности подложки [104]. Толщина этого слоя NiO изменялась от 27 нм до 10 нм путем изменения концентрации прекурсора ТЭД-НА с 2.0 М до 1.0 М [104]. Дальнейшее уменьшение концентрации ТЭД-НА не обеспечило достаточно компактной пленки ДТС для изготовления стека ФЭП без микроскопических пустот [104].

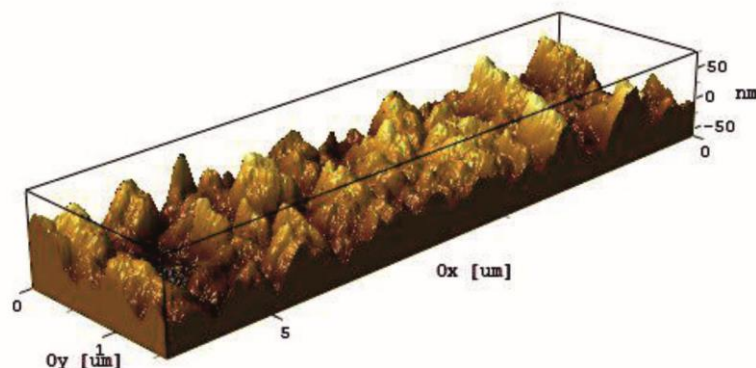


Рисунок 16 - 3D-реконструкция области исследований поверхностной морфологии методом атомно-силовой микроскопии для пленки NiO толщиной 10 нм [104]

Рентгеновская дифрактограмма компактного слоя NiO толщиной 27 нм на кремниевой подложке (рисунок 17) показывает наличие чистого никеля в пленке, который является продуктом восстановления оксида никеля угарным газом, образующимся на стадии разложения ТЭД-НА [104]. Паттерн также демонстрирует слабые по интенсивности полосы оксида никеля, что можно объяснить тем, что когерентная зона рассеяния нанокристаллов NiO, вероятно, составляет менее 5 нанометров, что близко к пределу обнаружения метода [104]. Определение пиков РФА чистого никеля и оксида никеля согласуется с данными предыдущих исследований этого материала (рисунок 17) [104]. Более того, как показал профиль Оже спектроскопии (рисунок 15), металлический никель располагается на границе между NiO и кремнием [104]. Делается вывод, что пленка оксида никеля пассивирует чистую фазу никеля и стабилизирует компактный слой [104].

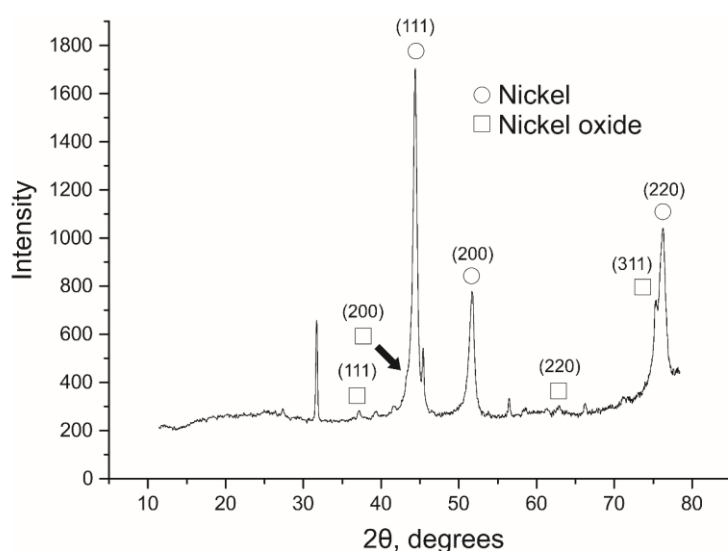


Рисунок 17 - Рентгеновская дифрактограмма пленки ТЭД-НА после разложения до NiO [104]

На данной стадии исследований перовскитных солнечных элементов использование упрощённых химических составов, таких как MAPbI_3 (метиламмоний свинец йодид), является обоснованным выбором. MAPbI_3 обладает шириной запрещенной зоны около 1.55 эВ, что оптимально для эффективного поглощения солнечного спектра и обеспечивает высокий коэффициент преобразования энергии. Подвижность носителей заряда в этом материале достигает порядка $10 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, что способствует снижению рекомбинационных процессов и повышению эффективности устройства. Простота химической структуры MAPbI_3 позволяет исследователям сосредоточиться на оптимизации физических характеристик материала и процессов формирования кристаллической решётки без усложнения системы дополнительными компонентами. Типичные растворители, используемые для приготовления растворов MAPbI_3 , включают диметилформамид (DMF) и диметилсульфоксид (DMSO), которые обеспечивают хорошую растворимость прекурсоров и способствуют формированию однородного перовскитного слоя. Время отжига обычно составляет от 10 до 60 минут при температурах в диапазоне $100\text{--}150^\circ\text{C}$, что позволяет получить качественную кристаллическую структуру с минимальным количеством дефектов. Типовая морфология MAPbI_3 характеризуется гранулированной структурой с хорошо выраженными границами кристаллов, что способствует эффективному переносу зарядов.

Применение скоростных методик кристаллизации, таких как инженерия растворов [105], играет ключевую роль в процессе формирования перовскитных слоёв. Ширина запрещенной зоны MAPbI_3 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) в 1.55 эВ и высокая подвижность носителей заряда позволяют достичь высокого КПД, превышающего 15%. Диапазон температур при обработке материалов от 80 до 150°C обеспечивает гибкость в выборе технологических процессов и позволяет интегрировать перовскитные слои с различными подложками.

Устройства были изготовлены в инвертированной планарной конфигурации с учетом последовательности стеков $\text{FTO}/\text{NiO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C}_{60}/\text{батокупроин}/\text{Al}$, как представлено на рисунке 18(а), а также вместе со схемой диаграммы энергетических зон (рисунок 18(б)) и поперечным сечением (рисунок 18(в)) [104]. ДТС из NiO был нанесен с использованием разработанного процесса разложения [104]. Измеренные фотоэлектрические параметры представлены на рисунке 19(а–г) для нескольких толщин NiO [104]. Средний КПД изготовленных ячеек увеличивается с 10 % при толщине пленки NiO 27 нм до 14,82 % при уменьшении толщины пленки до 10 нм [104].

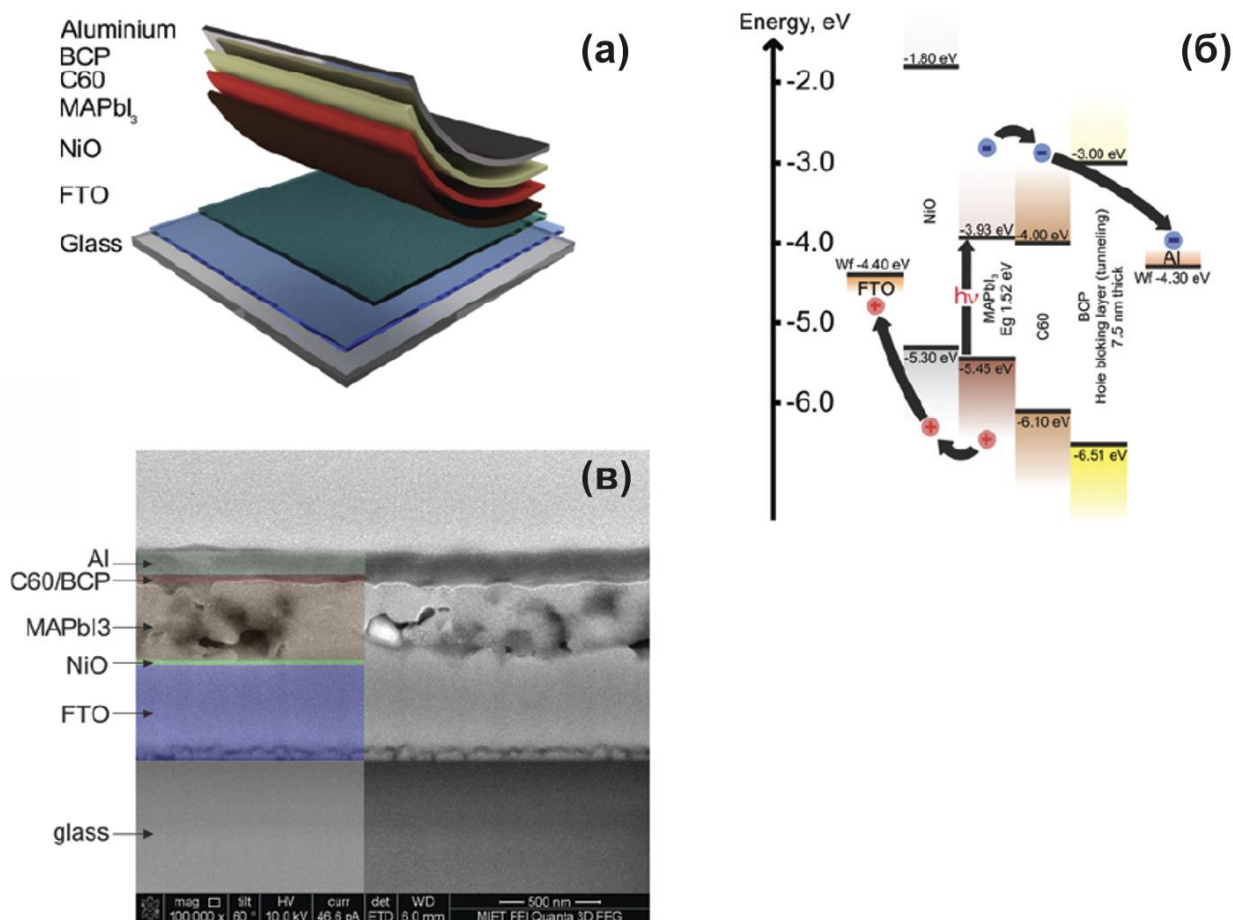


Рисунок 18 - (а) Архитектура устройства в конфигурации р-і-п FTO/NiO/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Al, (б) Схематическая диаграмма энергетических зон изготовленной солнечной ячейки, (в) Изображение поперечного сечения устройства [104]

Было установлено сильное корреляционное отношение между толщиной ДТС и значениями короткого тока ($J_{\text{кз}}$) и коэффициента заполнения (FF) [104]. При толщине NiO 27 нм ФЭП демонстрируют низкую эффективность, со средним $J_{\text{кз}} = 17,76 \text{ mA/cm}^2$ и средним $\text{FF} = 0,51$ [104]. Уменьшив толщину NiO до 16 нм, характеристики ФЭП улучшили, достигнув среднего $J_{\text{кз}} 18,38 \text{ mA/cm}^2$ (+3,5 % по сравнению с ФЭП при толщине NiO 27 нм) и среднего FF 0,57 (+11,8 %) [104]. Лучшие результаты были получены с использованием самой тонкой пленки NiO (10 нм), со средним $J_{\text{кз}} = 19,68 \text{ mA/cm}^2$ (+10,8 %) и значительным увеличением среднего FF до 0,74 (+45 %) (рисунок 20) [104]. Эти улучшения сопровождались значительным снижением последовательного сопротивления (R_s), что соответствует повышенной омичности перехода NiO-FTO для более тонкого ДТС NiO [104].

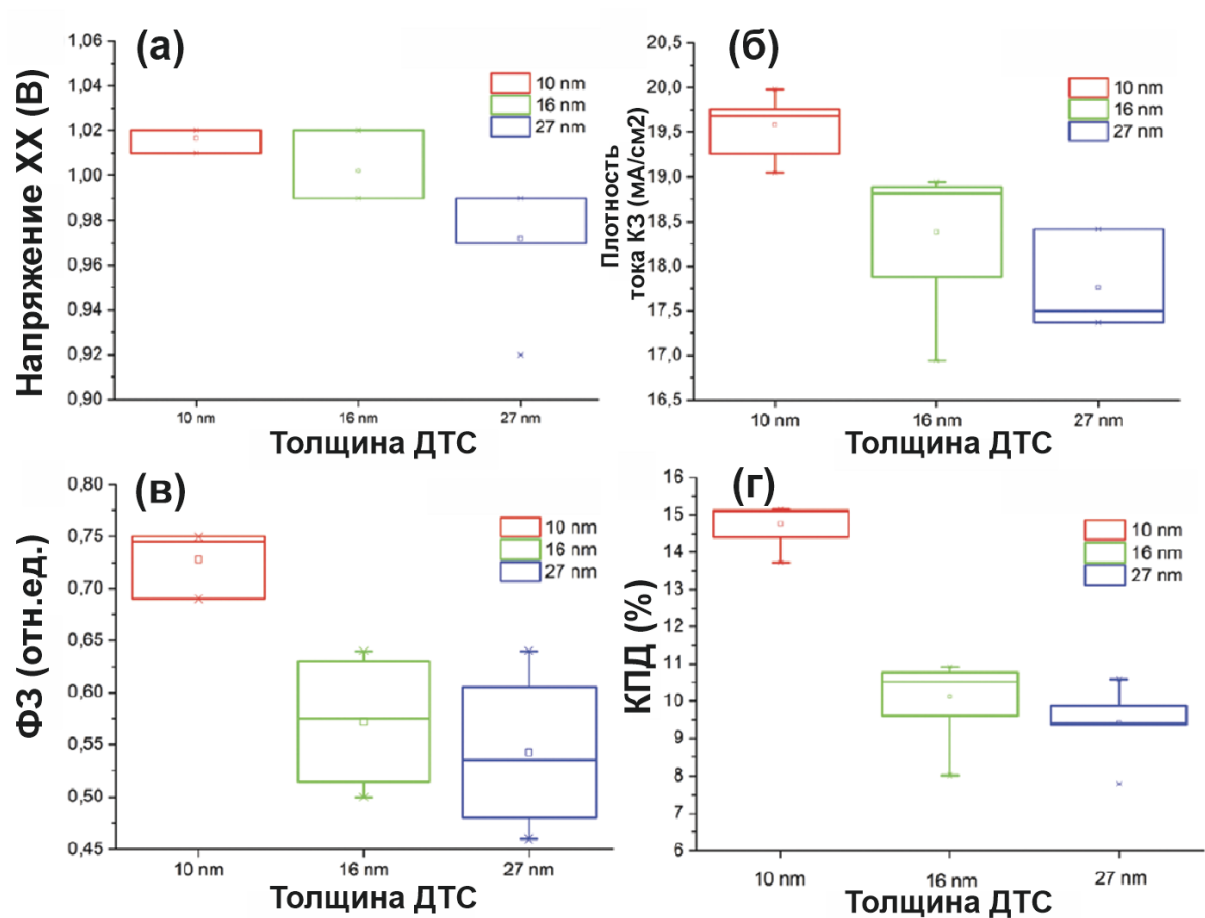


Рисунок 19 - Бокс-диаграмма фотоэлектрических параметров изготовленных устройств при различных толщинах ДТС из NiO, (а) V_{xx} , (б) $J_{kз}$, (в) FF, (г) КПД [104]

Значения открытого напряжения на холостом ходу (V_{xx}) демонстрируют поведение, аналогичное другим параметрам ВАХ, с наилучшими значениями при концентрации ТЭД-НА 1,0 М, хотя увеличение V_{xx} при уменьшении толщины пленки NiO с 27 нм до 10 нм составляет всего 4 % [104].

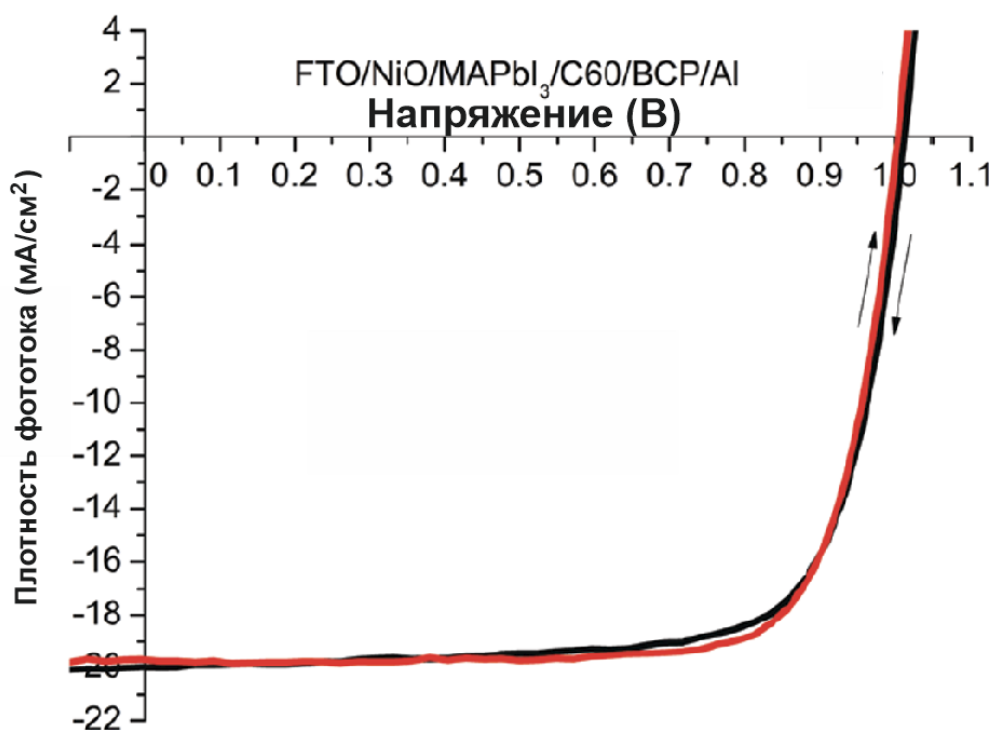


Рисунок 20 – ВАХ наиболее эффективного ФЭП с ДТС - NiO толщиной 10 нм [104]

Разброс фотоэлектрических параметров в основном связан с локальным неравномерным распределением толщины пленки, вызванным шероховатостью поверхности FTO (типично ~50 нм для используемого ТЕС-8), которая не устраняется тонкими пленками NiO.

Таким образом применение ТЭД-НА для получения релевантно высоких характеристик ФЭП прошло первичную валидацию по своей эффективности. Применения прекурсоров ТЭД-НА и аналогичных ему представляет новую стратегию низкотемпературной (280–300 °C) обработки NiO ДТС [104]. Была проведена тщательная характеристика материала прекурсора NiO и пленки NiO, включая термогравиметрию, инфракрасную спектроскопию, Раман-спектроскопию, спектроскопию Оже, рентгеновскую дифракцию, сканирующую электронную микроскопию и фотолюминесцентный анализ [104]. Несмотря на наличие углерода и примесей металлического никеля в слое NiO, был достигнут КПД ~15% путем соответствующей оптимизации толщины NiO до 10 нм [104]. Два эффекта способствуют увеличению КПД при уменьшении толщины NiO: (i) увеличение коэффициента заполнения (FF) до 0,77 за счет снижения последовательного сопротивления с 9,94 Ом·см² для слоя NiO толщиной 27 нм до 4,61 Ом·см² для слоя NiO толщиной 10 нм и (ii) увеличение тока короткого замыкания ($J_{кз}$) за счет улучшенной передачи заряда на интерфейсе перовскит/NiO [104]. Будущий прогресс данного подхода прекурсоров будет достигнут путем улучшения качества слоя перовскита с использованием мультипликационных составов и более точного контроля химического состава пленки [104].

Результаты измерений приборных характеристик показали работоспособность

подхода по получению ДТС из жидкофазного прекурсора, требующего повышенную температур в ходе процесса получения тонких пленок. Данный способ потенциально удовлетворяет S2S (лист к листу) формату изготовления перовскитных солнечных модулей, но применение процесса разложения не подходит для применений гибких подложек. Также полученные значения напряжения холостого хода ФЭП свидетельствуют о потерях на сборах фотоносителей $p-p^+$ интерфейса устройств. Данные результаты являлись опорными для последующей модификации $p-p^+$ гетероструктур перовскитных ФЭП:

- Применение низкотемпературных способов получения нанокристаллических ДТС-NiO;
- Внедрение пассивационных прослоек на основе галогенидных и органических полупроводников для повышения эффективности извлечения дырок.

2.2 Применение золь технологии NiO для эффективной работы гетероструктуры $p-p^+$ перовскитных ФЭП

NiO пленки в жидкофазном цикле можно наносить различными методами, проанализированными ранее - нанесение жидкого прекурсора с разложением и окислением; нанесение из дисперсий наночастиц[106]. Использование дисперсий наночастиц NiO подходит для гибкой фотовольтаики на пластиковых подложках, которые не могут выдерживать высокотемпературные процессы отжига (обычно температура отжига должна быть ниже 150°C). Полупроводниковые свойства NiO, такие как подвижность, концентрация носителей и сопротивление, очень чувствительны к параметрам изготовления[107]. Качество поверхности ДТС на основе NiO критично для сбора зарядов, диполей[108], смачиваемости образования ловушек на интерфейсе с фотоактивным слоем образующим фронтальную гетероструктуру.

В $p-i-n$ ФЭП свет проходит через прозрачный электрод и ДТС на основе NiO перед тем, как быть поглощённым в фотоактивном слое[109]. Однако даже толщины NiO менее 50 нм могут способствовать паразитному поглощению/отражению в ближнем ультрафиолетовом диапазоне, снижая внешнюю квантовую эффективность ФЭП[110]. Более того, свойства интерфейсов поглощающих и транспортных слоёв критически важны для эффективного сбора зарядов. Полученные жидкостными методами синтеза и нанесения пленки NiO, изготовленные либо путём отжига прекурсора, либо методом центрифугирования наночастиц, обычно характеризуются увеличенным количеством структурных дефектов, таких как атомные вакансии[111]. Всё вышеперечисленное побудило нас оценить различия в морфологии поверхности пленок компактного NiO (k -NiO) и пленок на основе наночастиц

NiO (НЧ-NiO), произведённых двумя различными методами, и установить корреляцию кристалличности перовскитной пленки со свойствами и морфологией прослойки NiO ДТС. По проведенному комплексному исследований тонких пленок NiO Д.С. Сараниным и соавторами была опубликована научная статья [112]. Для получения дисперсии NiO наночастиц был применен ЖФ метод синтеза. 100 мл раствора нитрида никеля (0,5 М в деионизированной воде) были смешаны с 11 мл раствора NaOH (10 М в деионизированной воде) при интенсивном перемешивании для получения светло-зеленого продукта $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [112]. Гидроксид никеля был промыт деионизированной водой трижды и оставлен для сушки в печи при 80 °С в течение 12 часов [112]. Сухой порошок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ был измельчен вручную и выдавлен в тонкий слой в форме для отжига в течение 120 минут при 270 °С в печи с атмосферой окружающей среды для превращения в наночастицы оксида никеля [112]. После этого порошок наночастиц оксида никеля был диспергирован в деионизированной воде с концентрацией 25 мг/мл в течение 2 минут с помощью высокоэнергетической ультразвуковой обработки [112]. Дисперсия наночастиц NiO была центрифугирована в течение 10 минут при 3000 об/мин для удаления агломерированных фракций и затем отфильтрована через тефлоновый фильтр с размером пор 0,45 мкм [112].

Для уточнения роли обеих форм ДТС на основе NiO в оптических и морфологических свойствах ФЭП, мы провели комплексное исследование структурных, оптических и поверхностных свойств. Пленки, нанесенные на подложки ИТО, были проанализированы с помощью измерений поглощения и пропускания (рисунок 21а,б) [112], морфологии поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии (рисунок 21в) [112]. Хотя на поверхности ДТС наблюдается явная морфологическая разница при сравнении компактного NiO с нанопленочным NiO, спектры поглощения для ИТО/MAPbI₃, ИТО/НЧ-NiO/MAPbI₃ и ИТО/к-NiO/MAPbI₃ практически полностью накладываются друг на друга с краем поглощения при 780 нм для всех 3 конфигураций [112].

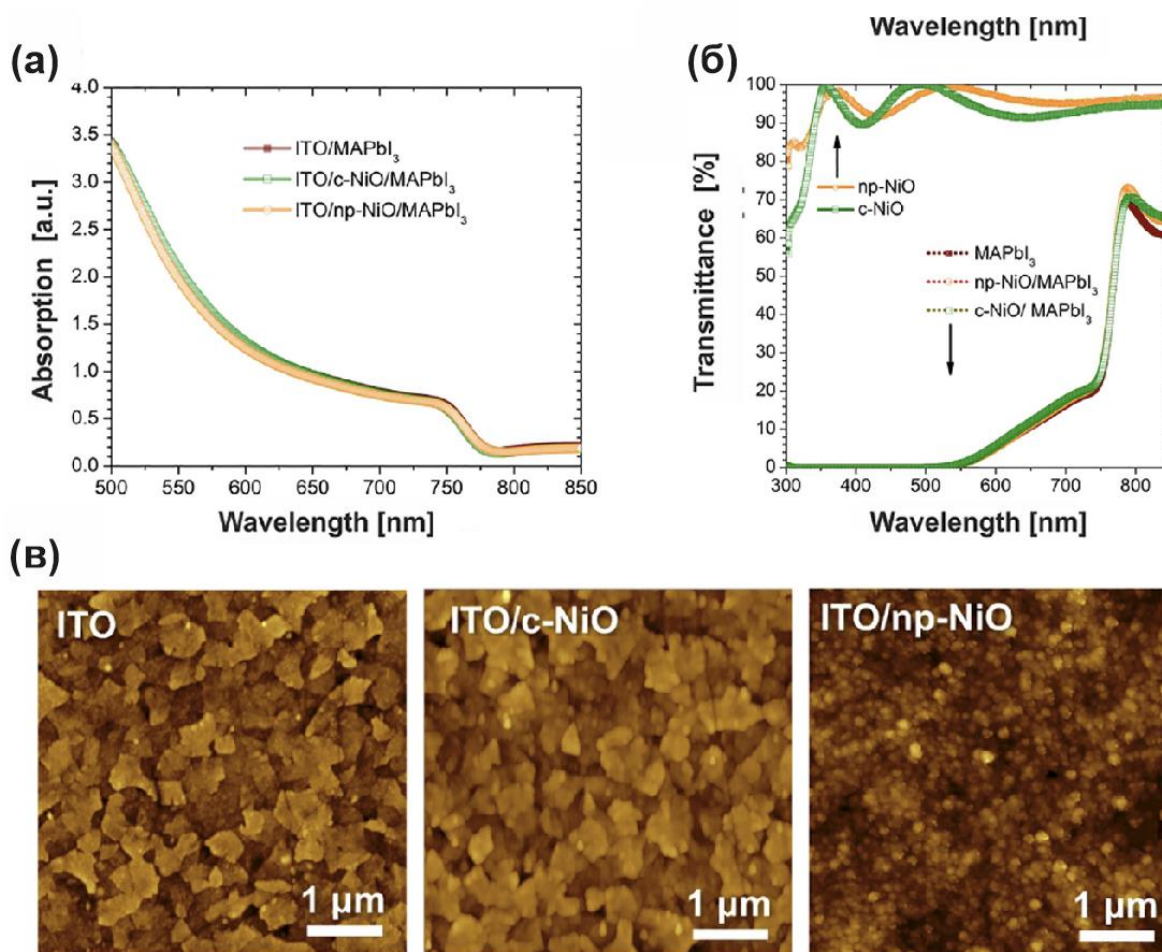


Рисунок 21 - а) Спектры поглощения стека ИТО/ДТС/перовскитной поглощающей пленки для трёх различных ДТС [112]: i) без ДТС, ii) компактный NiO, iii) np-NiO; б) Спектры пропускания ДТС на основе NiO и стеков ДТС/перовскитной поглощающей пленки; в) Изображения АСМ поверхности ДТС для компактного NiO (к-NiO) и np-NiO [112]. Также показано изображение АСМ поверхности ИТО для сравнения [112].

Тщательный анализ изображений АСМ показывает, что слой NiO из наночастиц (НЧ-NiO) имеет наибольшую шероховатость среди образцов (рисунок 22) с разницей между пиками и впадинами около 40 нм, и зернистая структура подложки ИТО не видна на этих образцах, что указывает на непрерывную пленку [112]. С другой стороны, разница в профилях компактного NiO (к-NiO) и чистого ИТО слоев не очень значительна, с шероховатостью 15 нм, хотя профиль компактного NiO слоя немного более гладкий по сравнению с первичным ИТО (для изображений СЭМ см. рисунок 23) [112]. Мы делаем вывод, что тонкая пленка компактного NiO почти полностью воспроизводит узор ИТО, слегка размывая его шероховатость.

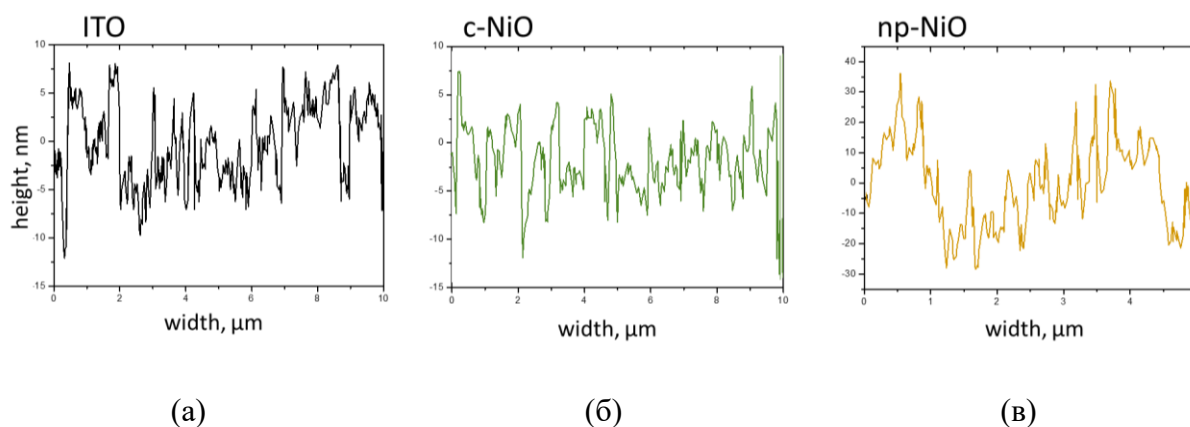


Рисунок 22 - Профили AFM для ITO на стеклянной подложке (а), покрытия компактного NiO (κ-NiO) на ITO/стеклянной подложке (б) и покрытия слоя NiO из наночастиц (НЧ-NiO) на ITO/стеклянной подложке (в) [112]

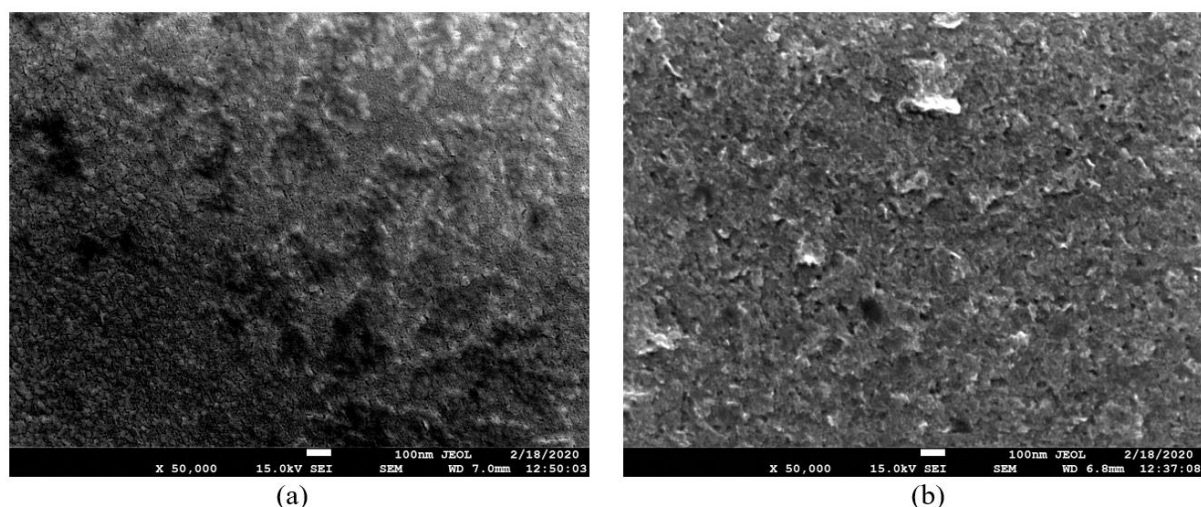


Рисунок 23 - Изображения СЭМ для (а) компактного NiO (κ-NiO) и (б) слоя NiO из наночастиц (НЧ-NiO) на пленках на подложках ITO-стекло [112]

Для изготовления ДТС компактного NiO мы использовали специальный прекурсор ТЭД-НА (трис-этилен диамин никель ацетат, результаты представлены в предыдущем разделе). Прекурсор разлагается до Ni и NiO в воздухе при 300 °C. Рентгеновский дифракционный анализ показал слабые и широкие пики NiO, а также широкие остаточные полосы Ni [112]. Очевидно, что 300 °C недостаточно для получения кристаллического размера, обнаруживаемого при обычном рентгеновском дифракционном анализе, однако мы смогли получить визуализацию нанокристаллов с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ-ВР) и сравнить кристалличность компактного NiO (κ-NiO) слоя с пленкой слоя NiO из наночастиц (рисунки 24) [112]. Обе пленки имеют толщину от 10 до 20 нм, но слой NiO из наночастиц (НЧ-NiO) имеет более шероховатую поверхность по сравнению с компактным NiO (κ-NiO) [112]. Электронная дифракция решетки

показывает значения $d/n = 2,41$, относимые к NiO [112]. Значение d/n указывает на межплоскостное расстояние, делённое на порядок дифракции, что помогает точно определить структурные параметры кристалла, полученное методом электронной дифракции [112]. Сравнивая снимки просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ) для к-NiO и НЧ-NiO, мы наблюдаем схожую структуру, однако кристаллические зерна, образованные в к-NiO, меньше по сравнению с наночастицами слоя NiO из наночастиц (НЧ-NiO) [112]. Эта разница в размерах влияет на проводимость слоя NiO [112].

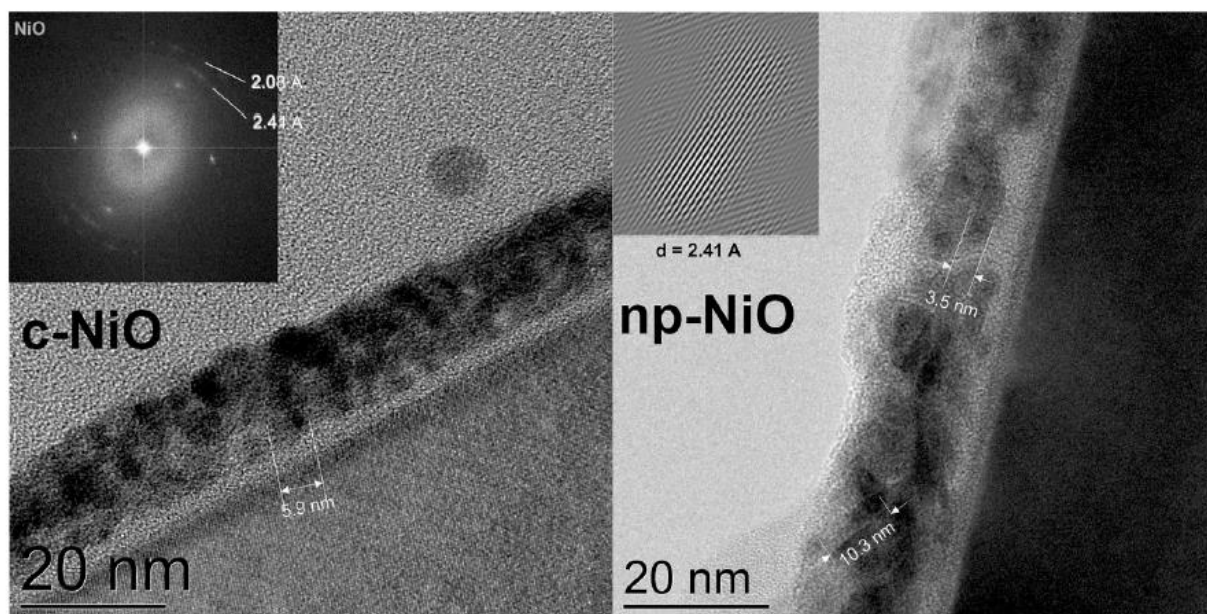


Рисунок 24 - Изображения ТЭМ-ВР поперечных сечений компактного NiO (к-NiO) слева и слоя NiO из наночастиц (НЧ-NiO) справа на кремниевых подложках [112]

Более высокая температура отжига эффективно увеличила размер кристаллов и, вероятно, повысила проводимость [112], однако мы ограничены подложками из ИТО, которые имеют предел температуры отжига при 300 °С. Оценка удельного сопротивления (ρ) пленок компактного NiO (к-NiO) и слоя NiO из наночастиц (НЧ-NiO) была проведена посредством измерений ВАХ структур в виде пленочных резисторов ИТО/NiO/Ag (рисунок 25, где к-NiO обозначении как «с-NiO», НЧ-NiO обозначен, как «np-NiO») [112].

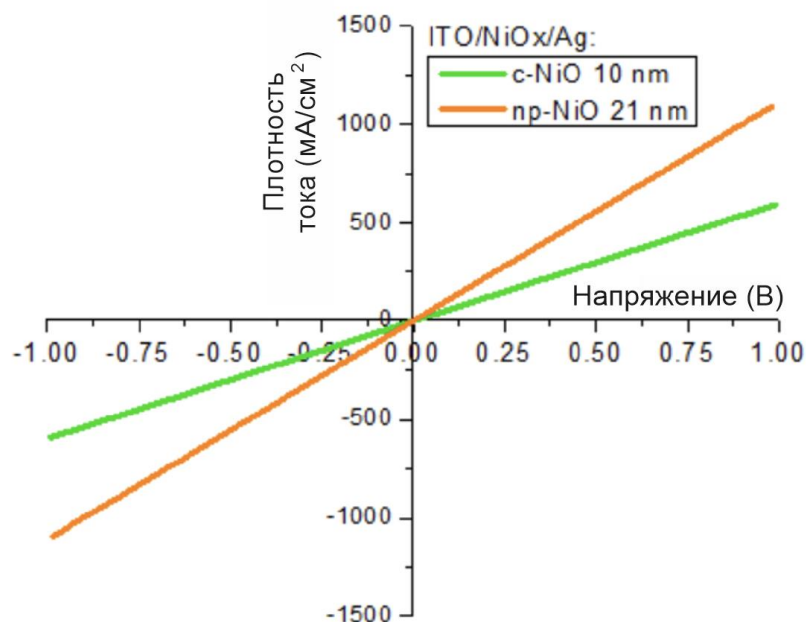


Рисунок 25 - ВАХ структур стекло/ITO/NiO/Ag для различных конфигураций ДТС [112]

Расчёт удельного сопротивления для изученных конфигураций ДТС показал, что пленки слоя NiO из наночастиц (НЧ-NiO) обладают большей проводимостью с ρ порядка $\sim 2 \cdot 10^4$ Ом·см, в то время как для пленок компактного NiO (к-NiO) ρ составляет около $6 \cdot 10^5$ Ом·см [112]. Низкие значения проводимости NiO ограничивают использование толстых пленок [112]. Эмпирически мы обнаружили, что использование ДТС компактного NiO толщиной более 10 нм значительно снижает эффективность ФЭП из-за высоких омических потерь [112]. Увеличение толщины ДТС компактного NiO (>10 нм) приводит к S-образной ВАХ, $\Phi_3 < 0,4$ и снижению $J_{кз}$ [112]. Мы предполагаем, что более низкая проводимость пленок компактного NiO (к-NiO) по сравнению с пленками слоя NiO из наночастиц (НЧ-NiO) обусловлена различным размером кристаллических зерен/наночастиц (меньшим в к-NiO), а также разной поверхностной функционализацией [112]. Меньший размер кристаллических зерен увеличивает границы зерен, что приводит к снижению проводимости пленки из-за рассеяния и препятствий для носителей заряда [112].

Для исследования поверхностных свойств ДТС NiOx мы провели анализ с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [112]. Результаты анализа РФЭС, проведенного для изученных пленок NiO, показали наличие $Ni(OH)_2$ в случае НЧ-NiO, тогда как для к-NiO наблюдается хорошее соответствие полосы $Ni2p_{3/2}$ только с пиками NiO [112]. Таким образом, мы предполагаем, что увеличенная проводимость низкотемпературно спаянного НЧ-NiO обусловлена двумя факторами: большим размером зерен (по сравнению с к-NiO) и наличием слоя гидроксида на поверхности NiO [112].

Анализ РФЭС (рисунок 26) показал, что в случае пленки компактного NiO (к-NiO)

область $\text{Ni}2p_{3/2}$ может быть описана двумя полосами около 850–858 эВ, сопровождаемыми тремя спутниковыми полосами в диапазоне 858–870 эВ [112]. Первый пик имеет энергию связи 854,0 эВ, и весь мультиплет хорошо соответствует фазе NiO , описанной по полной ширине на половине максимума (FWHM), положениям пиков и относительным интенсивностям [112]. Однако пленку слоя NiO из наночастиц (НЧ- NiO) не удалось описать единственным мультиплетом фазы NiO , поэтому мы добавили полосы фазы Ni(OH)_2 для получения хорошего соответствия [112]. Относительная интенсивность первого пика при 854 эВ в мультиплете NiO составляет 62%, а первый пик в мультиплете Ni(OH)_2 расположен при 856 эВ с относительной интенсивностью 38%, как показано на правой стороне рисунка 26 [112]. Наличие гидроксидов и побочных фаз (Ni_2O_3 или $\alpha/\beta\text{-Ni(OH)}_2$) типично для тонких пленок NiO , полученных при низкотемпературных и жидкостных методах синтеза (как НЧ- NiO в нашем случае) [112]. Несколько публикаций демонстрируют, что присутствие различных фаз Ni(OH)_2 вызывает образование диполей на поверхности и снижение сопротивления пленки за счёт большей проводимости поверхностных гидроксидов никеля [113,114].

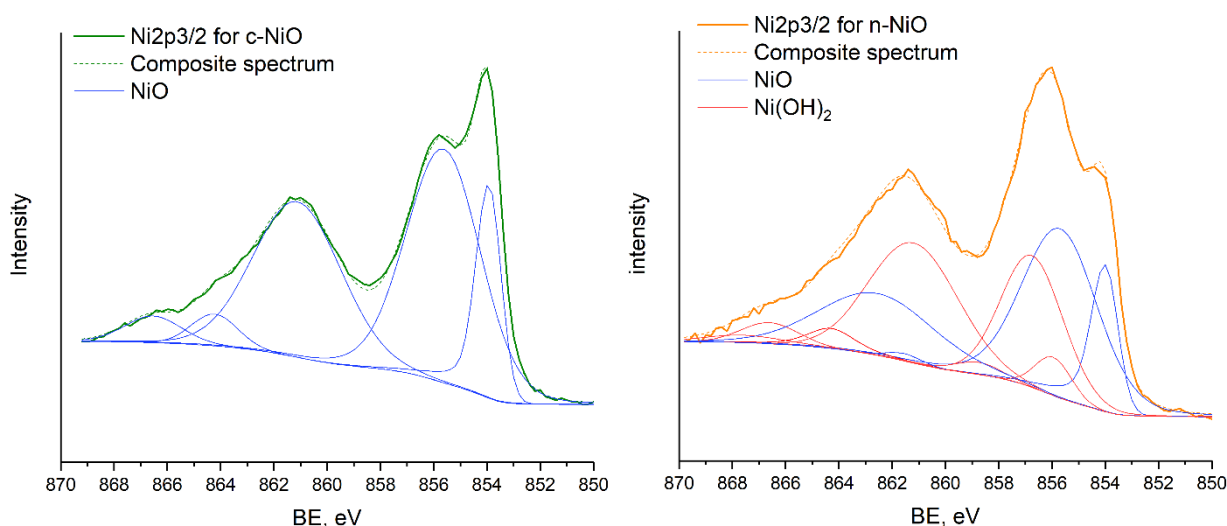


Рисунок 26 - Данные РФЭС для компактного NiO (к- NiO) (показаны зелёным) и слоя NiO из наночастиц (НЧ- NiO) (показаны оранжевым). Спектр $\text{Ni } 2p_{3/2}$ был получен в PHI MultiPak с использованием мультиплета NiO для к- NiO и суммы мультиплетов NiO и Ni(OH)_2 для НЧ- NiO [112]

Изготовленные устройства также были охарактеризованы и сравнены при стандартных условиях эквивалента стандартного солнечного излучения 1.5 AM G (рисунок 27) [112]. Устройства с компактным NiO (к- NiO) показали КПД 16,39% с $V_{\text{хх}} = 1,05$ В, $J_{\text{кз}} = 19,05$ мА/см^2 и $\Phi_3 = 0,79$ [112]. Индекс гистерезиса (H) для ВАХ составил 4,9%, что в основном обусловлено снижением Φ_3 при прямом сканировании. КПД ФЭП со слоем NiO из наночастиц (НЧ- NiO) было немного ниже и составило 15,05% ($V_{\text{хх}} = 1,05$ В, $J_{\text{кз}} = 17,85$

мА/см² и $\Phi 3 = 0,81$), в то время как индекс η был ниже 8%, что обусловлено значительным снижением J_{k3} при прямом сканировании по сравнению с обратным сканированием [112]. Значения J_{k3} , извлеченные из ВАХ, были подтверждены измерениями внешней квантовой эффективности (ВКЭ, рисунок 27) [112]. Из графика ВКЭ видна значительная разница между к-NiO и НЧ-NiO в диапазоне 350 нм – 500 нм [112]. Устройства с ДТС из слоя NiO из наночастиц (НЧ-NiO НТМ) имеют сниженную ВКЭ в этом диапазоне (снижение пика при ~425 нм) с существенными потерями интегрированного J_{k3} [112].

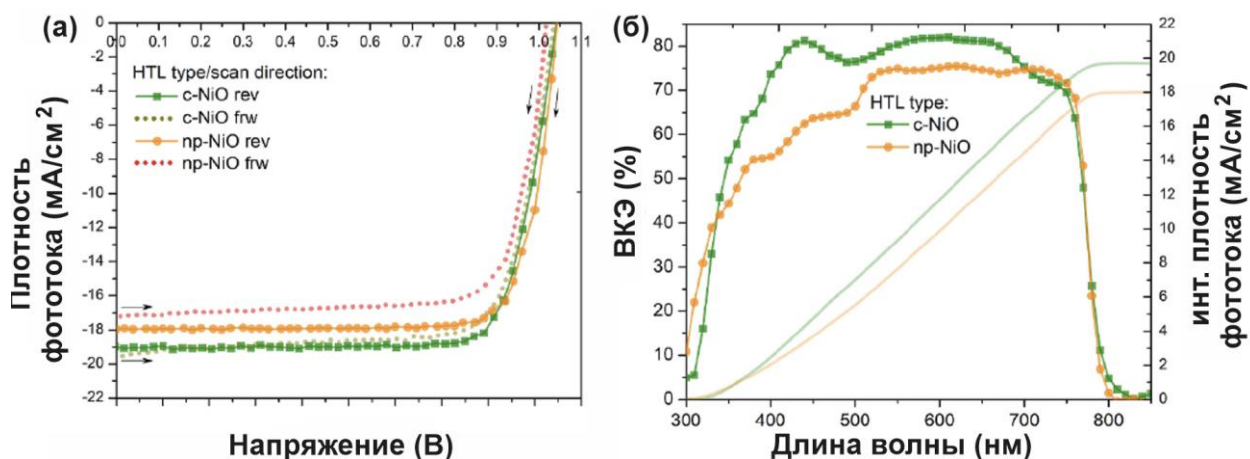


Рисунок 27 - Вольтамперные характеристики (ВАХ) изготовленных ПСЭ при стандартных условиях эквивалент стандартного солнечного излучения 1.5 a.m. G (100 мВт/см²) представлены на рисунке (а) [112], а графики внешней квантовой эффективности и расчетного J_{k3} — на рисунке (б) [112]

Дополнительную информацию о рекомбинации зарядов мы получили, анализируя диодные характеристики изготовленных ФЭП с различными ДТС на основе NiO, проводя темновые ВАХ с прямым и обратным сканированием, как показано на рисунке 28 [112]. Фитинг темновых ВАХ проводили с использованием двух-диодной модели, первоначально представленной в работе [115], с другой численной реализацией, которая позволяет выполнять подгонку также для высоких значений тока. Извлеченные параметры – факторы неидеальности (m_1 , m_2); обратные токи насыщения (J_{01} , J_{02}), последовательные и шунтирующие сопротивления – представлены в таблице 3 [112].

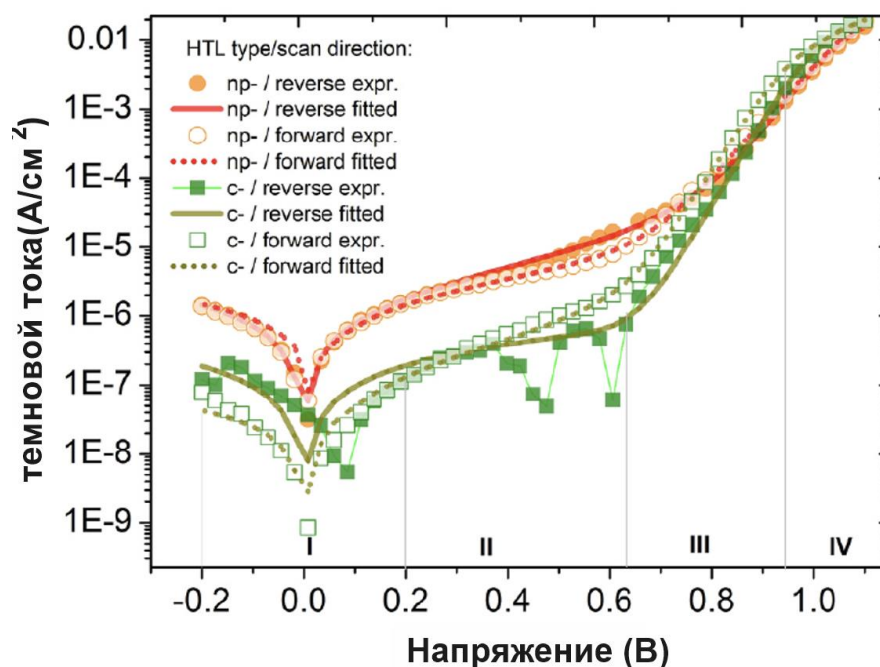


Рисунок 28 – Темновые ВАХ для ФЭП с НЧ-NiO и к-NiO при прямом и обратном сканировании [112]

Таблица 3– Диодные параметры, извлечённые по двух-диодной модели для темновых ВАХ [112]

Тип сканирования (развертка ВАХ)	m1	m2	n (m1 + m2)	J01, A/cm²	J02, A/cm²	Rs, Ом*см²	Rsh, Ом*см²
НЧ-NiO/обратная	1.631	1.562	3.194	6.03E-8	3.00E-7	1.99	1.40E+05
НЧ-NiO/прямая	1.945	1.915	3.860	4.55E-7	4.88E-7	1.00	1.85E+05
к-NiO/ обратная	1.340	1.350	2.670	4.61E-9	5.71E-9	3.15	1.10E+6
к-NiO/ прямая	1.432	1.399	2.831	8.24E-9	2.07E-8	4.00	5.80E+6

Темновые ВАХ для ФЭП с ДТС на основе слоя NiO из наночастиц (НЧ-NiO) демонстрируют типичное поведение диода с четырьмя областями, связанными с шунтирующим током (I); током рекомбинации (II); диффузионным током (III); последовательным сопротивлением (IV)[116]. Устройствам с ДТС компактного NiO (к-NiO) также соответствует диодная кривая при прямом сканировании, тогда как при обратном сканировании наблюдается сильное искажение ВАХ в области II [116].

Феномен темнового гистерезиса для инвертированных ФЭП на основе NiO был описан в работе как эффект неемкостного гистерезиса, вызванного деградацией интерфейса

перовскит/NiO под воздействием смещения. Дефекты в структурах молекул NiO приводят к образованию некоординированных металлических катионных состояниях ($\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$) [117], что способствует поверхностной химической активности пленок NiOx, как это было продемонстрировано для ZnO[118] и TiO[119]. Окисление на интерфейсе NiO/перовскит происходит как электрохимическая реакция по нескольким путям. В деталях некоординированные металлические катионные состояния NiO способствуют химическому взаимодействию в виде кислотно-основных свойств Бренстеда[120] и депротонизации органических катионов А-катиона (МА (CH_3NH_3), FA ($\text{CH}_3(\text{NH}_2)_2$ и др.) в перовските. Этот электрохимический процесс включает окисление иодида на поверхности NiO и миграцию заряженных полииодидных соединений под воздействием приложенного электрического поля, способствуя сбору зарядов [120]. В нашей модели такие электрохимические процессы не учитываются, и по этой причине фитинг темновых ВАХ при обратном сканировании для ФЭП с компактным NiO не корректно воспроизводит кривую в области II [112]. Для обоих типов ДТС вклад в гистерезис в основном связан с областями II и III темновых ВАХ, которые соответствуют процессам извлечения зарядов [112]. По этой причине мы предполагаем, что наличие темнового гистерезиса в основном связано со свойствами ДТС на основе NiO [112].

Значения темнового тока насыщения ($J_{01,02}$), извлеченные из кривых фитинга 2-диодной модели, составляют порядка 10^{-7} А/см² для обоих направлений сканирования для устройств с НЧ-NiO, тогда как для ПСЭ на основе компактного NiO (к-NiO) они составляют около 10^{-8} А/см² [112]. В общем, J_0 ($= J_{01} \approx J_{02}$) определяется рекомбинацией зарядов в солнечной ячейке и может использоваться для анализа свойств интерфейса и эффективности сбора зарядов. В гетеропереходных устройствах J_0 зависит от количества и качества переходов. В нашем случае, сравнивая идентичные структуры устройств с различными ДТС, J_0 зависит только от свойств пленки NiO и интерфейса NiO/перовскитной поглощающей пленки [112]. Следовательно, рассчитанные значения J_0 для ФЭП на основе компактного NiO (к-NiO) указывают на более низкий уровень интерфейсной рекомбинации по сравнению с ДТС слоя NiO из наночастиц (НЧ-NiO), демонстрируя более высокий порядок величины J_0 [112]. Это также согласуется с более высоким $V_{\text{хх}}$, наблюдаемым в устройствах с компактным NiO по сравнению с устройствами с НЧ-NiO [112].

Анализ областей рекомбинации (II) и диффузии (III) темновых ВАХ предоставил информацию о факторе неидеальности (m), который обычно используется для идентификации доминирующего механизма рекомбинации в солнечной ячейке между объемом и интерфейсами[121], свободными носителями и ловушками[122]. В обычном р-п переходе, когда m равен 1, диффузионный ток в объеме полупроводника доминирует над рекомбинационным током на переходе, тогда как значение фактора неидеальности ~ 2 подразумевает, что

рекомбинационный ток диода доминирует в области пространственного заряда[123]. Таким образом, более низкие значения факторов неидеальности указывают на более низкий уровень рекомбинации носителей, вызванной ловушками на интерфейсе, и демонстрируют лучшее качество перехода[123].

Однако поведение ФЭП не соответствует теоретическому описанию обычного р-п перехода из-за гетероструктурной архитектуры (р-і-п или п-і-р)[123]. Поэтому процессы рекомбинации не могут быть просто классифицированы с использованием значений m между 1 и 2. Как сообщено в нескольких работах, факторы неидеальности ФЭП могут превышать значения 2[124,125] и требуют использования продвинутых моделей эквивалентных цепей для лучшего описания свойств гетеропереходов, включая множественные ловушки.

В данном разделе работы были извлечены значения m из темновых ВАХ в виде суммы m_1 и m_2 [112]. Для обоих направлений сканирования темновых ВАХ мы получили более низкие значения m для ФЭП с компактным NiO (к-NiO) (обратный $m = 2,670$; прямой $m = 2,831$) по сравнению с устройствами со слоем NiO из наночастиц (НЧ-NiO) (обратный $m = 3,194$; прямой $m = 3,860$) [112]. Результат предполагает, что уровень рекомбинации на интерфейсе NiO/перовскит и концентрация ловушек для ДТС компактного NiO (к-NiO) несколько ниже по сравнению с устройствами на основе НЧ-NiO, что подтверждают анализы, представленные для освещенных устройств [112]. Поведение ВАХ в диапазоне 0,3–0,9 В для ФЭП на основе компактного NiO показывает более крутое увеличение тока, что также демонстрирует уменьшенный вклад процессов рекомбинации на интерфейсах [112]. Анализ значений последовательного сопротивления (R_s), извлеченных из темновых ВАХ в области высоких напряжений (IV), показывает более низкие значения для ДТС слоя NiO из наночастиц (НЧ-NiO) ($<2 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) по сравнению с компактным NiO ($>3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), что может быть связано с более высокой проводимостью наночастиц НЧ-NiO по сравнению с компактными пленками [112]. Также рассчитанное шунтирующее сопротивление (R_{sh}) ниже для ДТС слоя NiO из наночастиц ($R_{sh} < 200 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$) по сравнению с ФЭП на основе компактного NiO ($\sim 5,8 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$), что указывает на более высокий ток утечки [112].

Делается вывод, что было проведено исследование двух конфигураций ДС для ФЭП: компактный NiO и ФЭП с НЧ NiO [112]. Исследуя морфологические, оптические и электрические свойства ДТС, а также влияние на качество интерфейса ДТС/перовскитной поглощающей пленки было выяснено, что форма NiO не влияет на качество перовскитной поглощающей пленки, а только на свойства интерфейса [112]. Значения R_s для ФЭП на основе компактного NiO выше по сравнению с ДТС NiO из наночастиц (НЧ-NiO) из-за сниженной проводимости компактного NiO, вызванной меньшим размером нанокристаллов

пленок [112]. Таким образом, несмотря на то что компактный NiO демонстрирует лучшие показатели, низкотемпературный процесс на основе наночастиц NiO может быть очень эффективным в обеспечении релевантной производительности с низкотемпературным (≤ 100 °C) процессом изготовления [112]. Аналогичные свойства исследованы Д.С. Сараниным для NiO полученным лучевым методом [126], где также выявлено влияние дефектов на эффективность сбора фотоносителей в перовскитном ФЭП.

2.3 Апробация методов поверхностной модификации гетерограниц p-p⁺ (NiO/перовскит) неорганическими широкозонными полупроводниками

После первичной валидации эффективного применения ЖФ методов получения эффективных гетероструктур NiO/перовскит был проведен анализ факторов, требующих оптимизации. Несмотря на использования перовскита MAPbI₃ с ШЗЗ 1.55 эВ, напряжение холостого хода ФЭП составило величину всего порядка 1.00 В, что связано с:

- вкладом захватов носителей по механизму Шокли-Рида-Холла (SRH) на интерфейсе гетероструктуры сбора p-носителей заряда;
- необходимостью использования дополнительных слоев для снижения потенциальных барьеров к значениям менее 0.15 эВ по разнице потенциалов ионизации NiO и перовскитной пленки.

В данном разделе рассматривалась проблема разработки конфигурации двойного дырочного слоя NiO/CuI для эффективной пассивации поверхности NiO. Результаты данной работы опубликованы в статье Д.С.Саранина и соавторов [127]. Известно, что тонкие пленки CuI обеспечивают эффективный транспорт дырок благодаря высокой подвижности более 40 см²/(В·с) [128,129]. Были проведены морфологические исследования разработанных слоев переноса дырок с пассивацией CuI и эталонной пленки NiO. Различные слои переноса дырок, полученные путем нанесения CuI на слой NiO, были изготовлены с использованием нескольких концентраций CuI (0,05 М; 0,10 М; 0,20 М) в ацетонитриле. Как и слой NiO, ультратонкая прослойка иода меди была нанесена методом центрифугирования при 3000 об/мин (1 мин) и отожжена при 100 °C (20 мин). Изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), пленки CuI на NiO представлены на рисунке 29 [127].

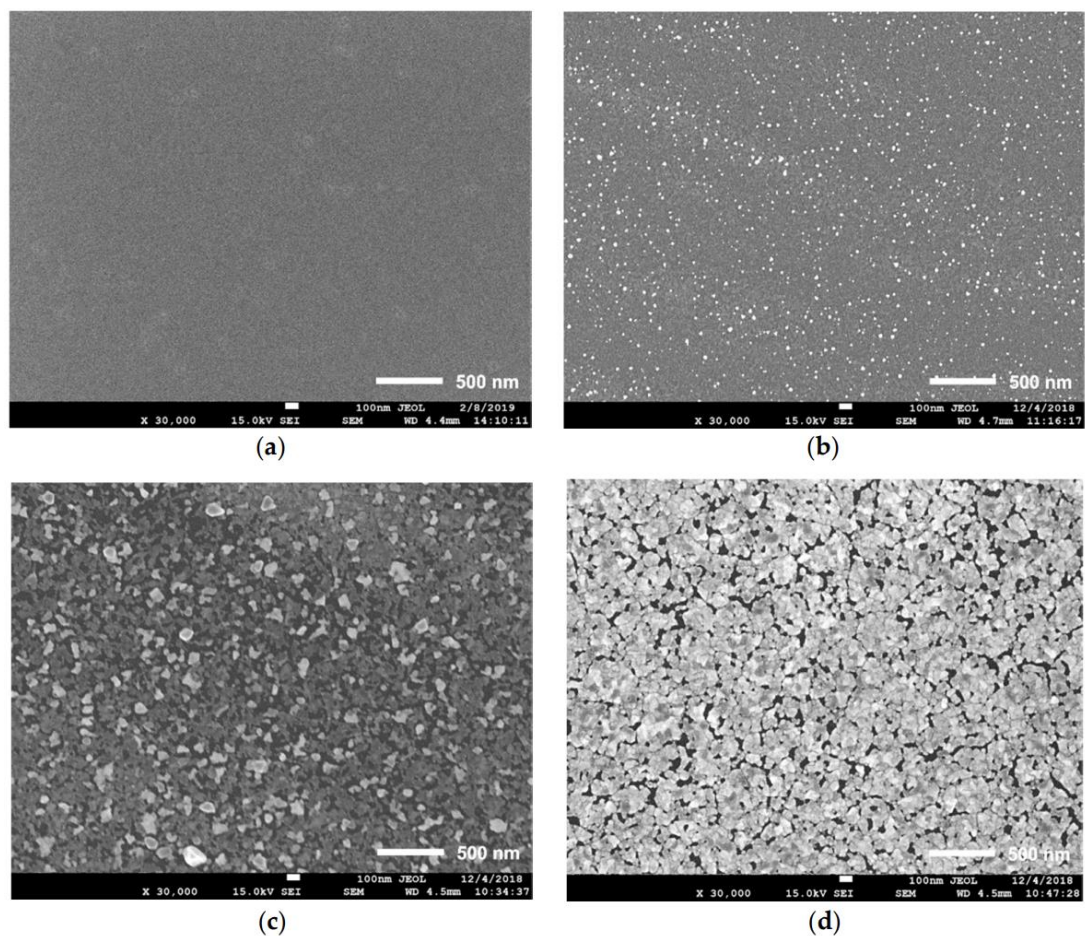


Рисунок 29 – Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), покрытия CuI на верхнем слое NiO при различных концентрациях, использованных для нанесения: (а) эталонный NiO, (б) 0,05 М; (в) 0,10 М; и (г) 0,20 М [127]

Рисунок 29 (а) демонстрирует гладкую аморфную поверхность эталонного слоя NiO с незначительными колебаниями шероховатости [127]. Наличие покрытия из иода меди очевидно уже при использовании самой низкой концентрации раствора (0,05 М) и проявляется в отдельных распределенных кристаллитах размером менее 50 нм с областями сетчатой морфологии без обеспечения сплошности покрытия, как показано на рисунке 29 (б) [127]. Непрерывность пленки улучшается при увеличении концентрации CuI, что видно на рисунках 29 (б-г) [127]. Мы наблюдали увеличение плотности расположения нанокристаллов CuI при концентрации 0,10 М по сравнению с более низкими концентрациями, достигая размеров до 100 нм и более обширных областей тонкой покрывающей пленки [127]. При концентрации 0,20 М слой CuI показывает появление длинных кластеров с наночастицами различных размеров (от десятков до сотен нанометров) [127]. Морфология полученной пленки CuI хорошо согласуется с другими работами, где для изготовления инвертированных ФЭП использовались слои переноса дырок из CuI, нанесенные методом центрифугирования, с субмикронной кристалличностью [127].

Спектры поглощения ДТС из NiO/CuI при различных концентрациях CuI были измерены для оценки возможных оптических паразитных потерь слоя CuI (рисунок 30). Это измерение является существенным, учитывая, что в инвертированном перовскитном ФЭП падающий свет сначала проходит через ДТС, а затем попадает в перовскитный поглощающий слой. На рисунке 31(а) сравниваются эталонные спектры поглощения пленки NiO на стекле со спектрами различных ДТС из NiO/CuI. Даже при самой низкой концентрации присутствие CuI в ДТС вызывает поглощение, превышающее таковое у NiO. При увеличении концентрации CuI до 0,2 М наблюдается явное появление поглощения в области запрещенной зоны CuI около 420 нм. Кроме того, для всех структур NiO-CuI наблюдалось остаточное поглощение ниже энергии запрещенной зоны (до 600 нм). Этот эффект может быть связан с резонансом Ми[130], который возникает в нанокристаллитах иода меди, аналогично тому, что мы наблюдали для микроструктурированных полупроводников[130,131].

Полученные спектры поглощения ясно показывают, что использование двойного ДТС увеличивает оптические потери, снижая прозрачность [127]. Однако выравнивание энергетических зон CuI рисунок 30б) предполагает, что электроны и дырки, образующиеся после поглощения света в CuI, могут эффективно перемещаться в перовскит и NiO соответственно [127]. Таким образом, влияние вклада CuI на характеристики ФЭП требует детального спектрального анализа солнечного элемента, который будет представлен ниже. [127] Мы провели СЭМ-исследования перовскитных пленок, кристаллизованных на NiO и стекле NiO/CuI с концентрацией CuI 0,10 М и 0,20 М [127]. Были получены перовскитные пленки без микропор с размером зерен ~200–450 нм без существенных изменений в качестве морфологии [127].

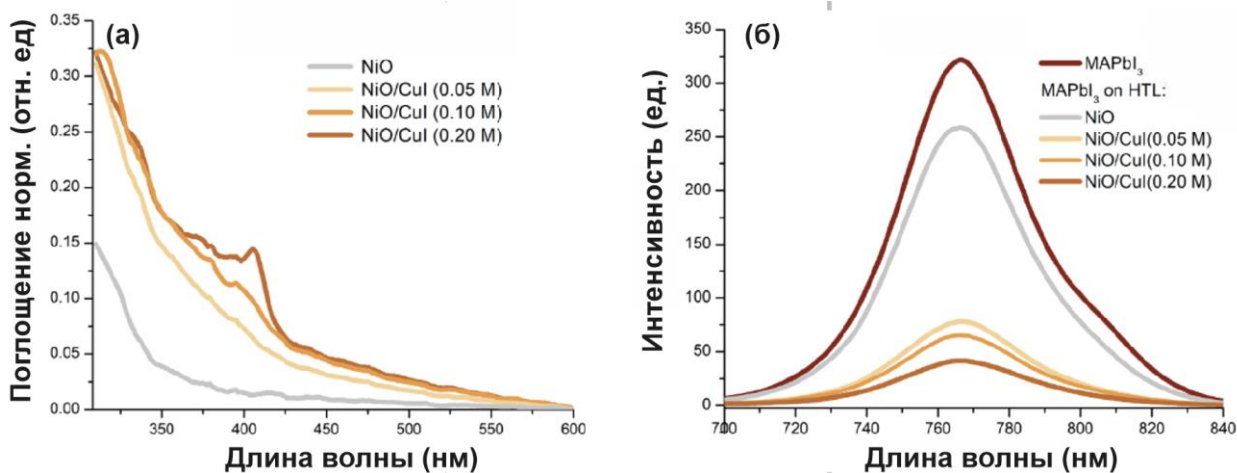


Рисунок 30 - (а) Спектр поглощения одиночного ДТС на основе NiO и двойных пленок NiO/CuI [127]; (б) Тушение фотолюминесценции (ФЛ) MAPbI₃ при различных конфигурациях ДТС [127]

Солнечные элементы были изготовлены в инвертированной планарной конфигурации FTO/ДТС/МАРbI₃/PCBM/батокупроин/Ag, с использованием конфигураций отдельных ДТС на основе NiO, CuI или двойных ДТС NiO/CuI [127]. Схема устройства для модификации и энергетическая диаграмма представлена на рисунке 31 [127].

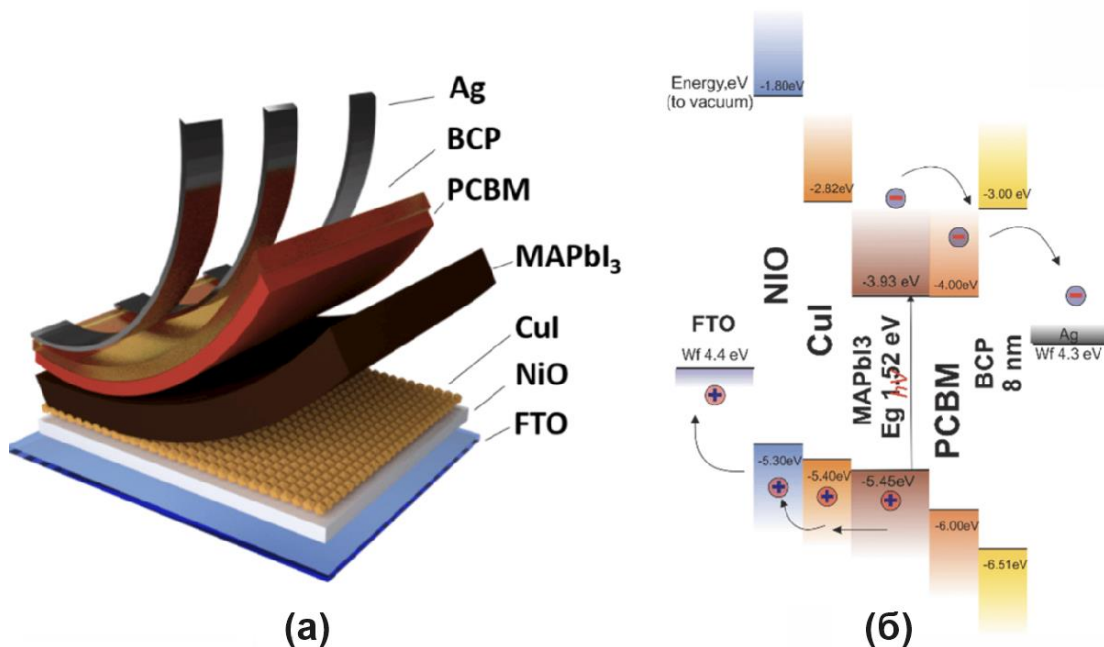


Рисунок 31 - (а) Схемы устройств для инвертированных перовскитных ФЭП с пассивационным слоем CuI; (б) диаграмма энергетических зон для ФЭП с NiO/CuI ДТС, изученных в данной работе [127]

Статистическое распределение фотоэлектрических параметров, полученных для различных наборов элементов при изменении ДТС, представлено на рисунке 32 [127].

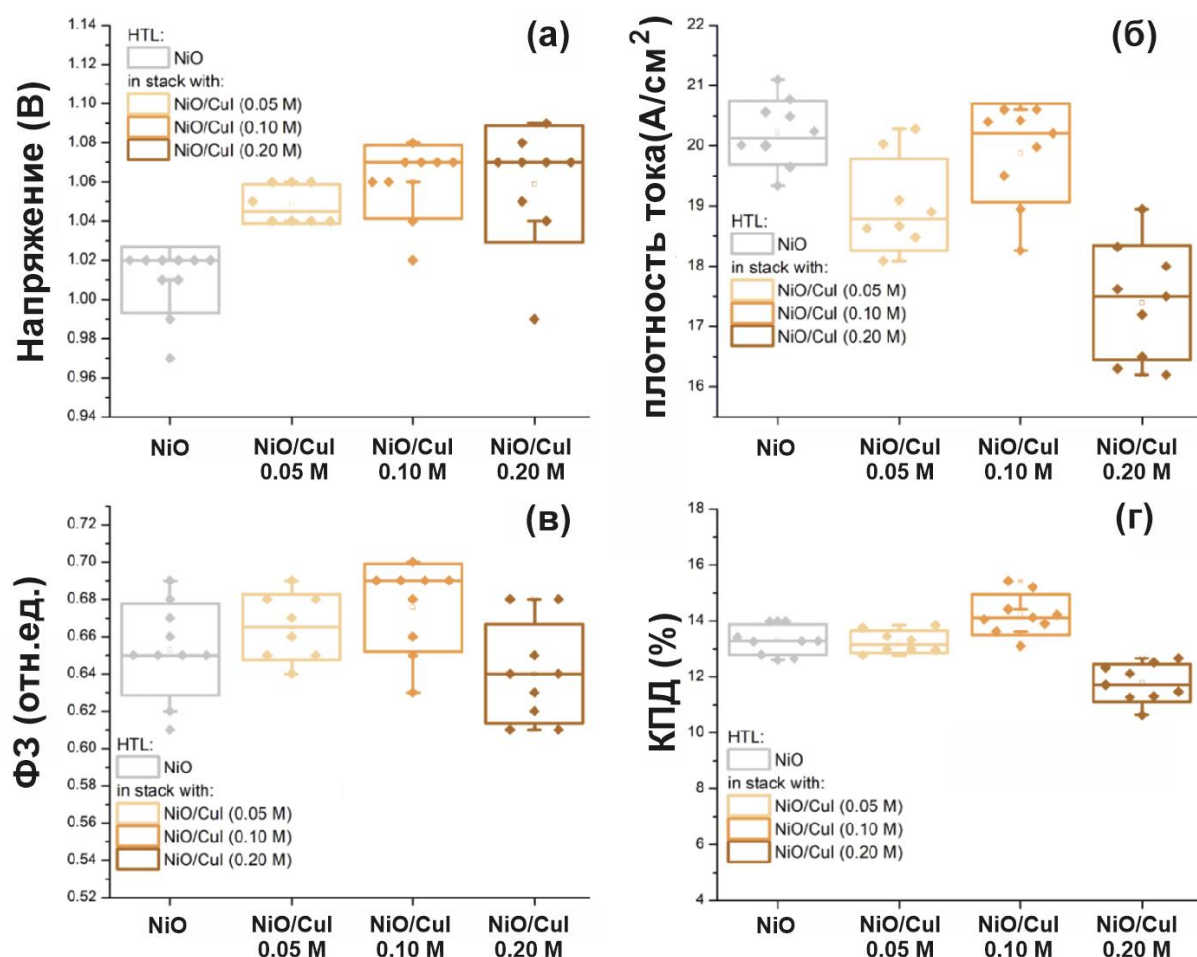


Рисунок 32 – Статистическое распределение JV-характеристик для изготовленных устройств: (а) диапазон V_{xx} , (б) диапазон J_{sc} , (в) диапазон FF и (г) диапазон КПД [127]

Эталонная конфигурация устройства с одним ДТС на основе NiO показывает максимальный (средний) КПД 14 % (13,33 %), тогда как элементы на основе ДТС NiO/CuI демонстрируют КПД, зависящий от концентрации CuI. Оптимальная конфигурация была найдена при концентрации 0,10 М, демонстрируя максимальный (средний) КПД 15,26 % (14,23 %) с абсолютным увеличением КПД на +1,3 % (0,90 %) по сравнению с ФЭП с одним ДТС на основе NiO. Улучшение максимального и среднего значения V_{xx} было получено для всех элементов с двойным ДТС по сравнению с одним ДТС на основе NiO (+0,04 В для 0,05 М CuI и +0,05 В для 0,10–0,20 М CuI). С другой стороны, все перовскитные ФЭП с ДТС NiO/CuI показали более низкие значения J_{sc} по сравнению с эталонным устройством с одним ДТС. Среднее снижение J_{sc} на 6 % и 16 % наблюдалось для ФЭП с концентрацией CuI 0,05 М и 0,20 М соответственно, по сравнению с одним ДТС на основе NiO, тогда как при концентрации CuI 0,10 М это снижение ограничено 1,7 %. Значения коэффициента заполнения (FF) также улучшены для всех устройств с ДТС NiO/CuI по сравнению с одиночным (от 0,65 для эталонного элемента до 0,67–0,68 для устройств с пассивацией CuI).

Рассчитанное среднее шунтирующее сопротивление (R_{sh}) увеличивается с ростом концентрации CuI от значения $1,5 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ для эталонного элемента до $3,2 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ для устройства с пленкой CuI концентрацией $0,2 \text{ М}$. В то же время при увеличении концентрации CuI среднее последовательное сопротивление (R_s) уменьшается: при концентрации CuI $0,05 \text{ М}$ R_s слегка уменьшается по сравнению с одиночным слоем NiO ($\sim 3 \%$), тогда как при более высоких концентрациях CuI ($0,10\text{--}0,20 \text{ М}$) снижение R_s более значительное и составляет порядка $\sim 23 \%$ [127]. Для сравнения, мы изготовили и охарактеризовали устройства с одним ДТС на основе CuI. Все фотоэлектрические параметры уменьшились по сравнению с ФЭП с одиночным NiO и двойным NiO/CuI ДТС. КПД ФЭП увеличился с наилучшего значения $6,30 \%$ (в среднем $4,41 \%$) до $11,82 \%$ ($9,83 \%$) при увеличении концентрации CuI с $0,05 \text{ М}$ до $0,20 \text{ М}$ соответственно [127]. Эта тенденция в основном связана с морфологией пленки CuI, поскольку большое количество микропор значительно снижает R_{sh} до $<1 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ (против $>1,5 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ для эталонного устройства с ДТС на основе NiO) [127]. Аналогично, J_{kz} , V_{xx} и FF увеличиваются с ростом концентрации CuI [127].

Анализируя влияние двойного ДТС на выходные характеристики и морфологию перовскитных ФЭП, можно отметить, что значительное увеличение R_{sh} связано с заполнением микропор NiO, осуществляемым ультратонкой прослойкой CuI. Снижение шунтирующего сопротивления в сочетании с уменьшением рекомбинации зарядов приводит к увеличению V_{xx} . Этот эффект также может быть связан с химическим взаимодействием CuI на интерфейсах NiO и перовскита, обеспечивая пассивацию связей с последующим увеличением времени жизни зарядов. Аналогичный эффект был показан для пассивации поверхности ZnO, полученного с помощью йодсодержащих соединений через насыщение некомпенсированных связей [132]. Йе и соавт. [133] исследовали пленку MAPbI₃, легированную CuI, с помощью анализа расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) и обнаружили, что CuI может взаимодействовать с перовскитом. Была выдвинута гипотеза, что йод компенсирует вакансии и влияет на координацию катионов металла (Pb). Таким образом, CuI может эффективно пассивировать поверхность перовскитной поглощающей пленки, снижая концентрацию ловушек. Более того, атомы меди на поверхностях частиц CuI имеют положительный заряд и координационно не насыщены, что способствует взаимодействию с дефектными структурами перовскита [134]. При этом CuI не вызывает химической деградации на интерфейсе со слоями на основе перовскита.

Измерения внешней квантовой эффективности (ВКЭ) были проведены для наиболее эффективных перовскитных ФЭП с ДТС на основе NiO и NiO/CuI (концентрация CuI $0,10 \text{ М}$), как показано на графике ВКЭ, рисунок 33. Контрольное устройство демонстрирует более высокий уровень фотонной конверсии в длинноволновом диапазоне ($505\text{--}740 \text{ нм}$) по

сравнению с устройствами с двойным ДТС, тогда как в коротковолновом диапазоне (325–425 нм) наблюдается обратная тенденция. Увеличение ВКЭ в коротковолновом диапазоне ($\sim +4\%$) обусловлено положительным влиянием CuI на фотонную конверсию. Плотности тока, полученные из спектров ВКЭ, составляют 19,58 мА/см² для контрольного устройства и 19,07 мА/см² для устройства с ультратонкой прослойкой CuI, что хорошо согласуется с данными, извлеченными из ВАХ, измеренных при АМ 1.5 G. Мы связываем уменьшение $J_{\text{кз}}$ с паразитным поглощением в диапазоне длин волн >520 нм, что явно снижает ВКЭ.

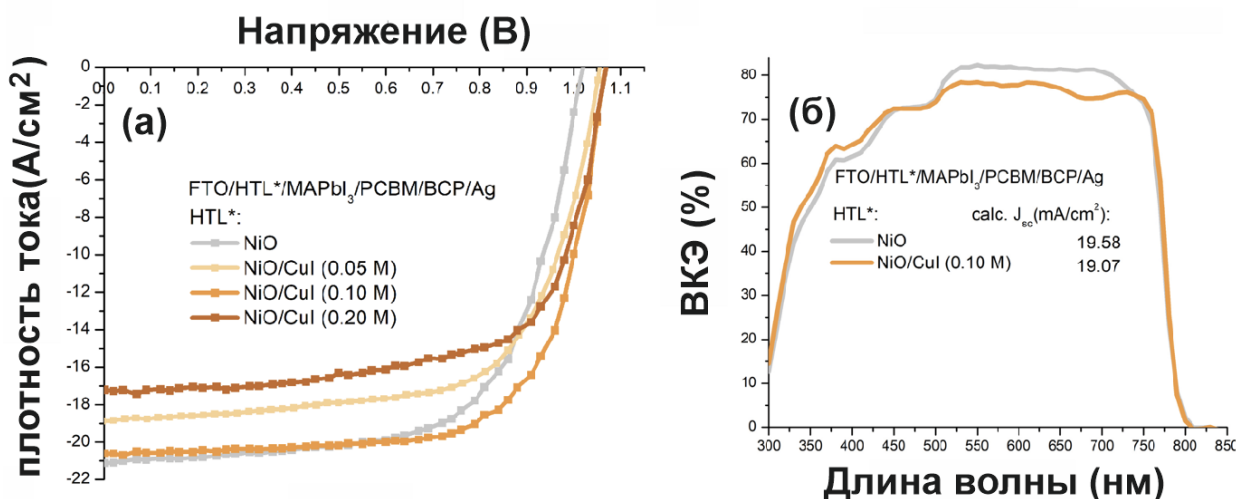


Рисунок 33 - (а) Кривые ВАХ для изготовленного солнечного элемента с одним ДТС на основе NiO и двойным ДТС NiO-CuI, (б) спектры внешней квантовой эффективности устройств с эталонным ДТС на основе NiO и наиболее эффективной ультратонкой прослойкой CuI, нанесенной из раствора концентрацией 0,10 М [127]

Для исследования процессов переноса зарядов в ФЭП с одиночными и двойными ДТС мы провели измерения переходного фототока (TPC) и переходного фотопотенциала (TPV) (рисунок 36). В ходе измерений солнечная ячейка была переключена в стандартные рабочие условия (100 мВт/см²) и выключена для получения переходных процессов инжекции и релаксации, обозначенных как режимы RISE (нарастание сигнала) и FALL (затухание сигнала) соответственно. Были измерены переходные характеристики для контрольного устройства с ДТС на основе NiO и для ФЭП с ДТС NiO/CuI (0,10 М) в условиях короткого замыкания (TPC) и холостого хода (TPV) [127].

Рисунок 34 показывает более быстрый переходной процесс RISE для ячейки с ДТС NiO/CuI по сравнению с ячейкой с одиночным ДТС на основе NiO [127]. Это явный признак улучшенной динамики инжекции дырок для ячейки с двойным ДТС по сравнению с одиночным ДТС на основе NiO. Аналогично, режим FALL демонстрирует более быструю динамику релаксации в устройстве с двойным ДТС по сравнению с одиночным. Оба эффекта свидетельствуют о снижении концентрации ловушек на интерфейсе между NiO и

фотоактивным слоем благодаря внедрению ультратонкой прослойки CuI. Ускоренное снижение плотности тока в режиме FALL также указывает на уменьшенную концентрацию ловушек и паразитное накопление зарядов, препятствующих потоку зарядов. Измерение TPV (рисунок 35), проведенное в режимах RISE и FALL также подтверждает более быстрый сбор свободных носителей заряда при пассивированном ДТС на основе NiO с явным процессом релаксации, который происходит быстрее в устройствах с двойным ДТС по сравнению с одиночным ДТС. Это подтверждает важность вклада CuI в снижение концентрации состояний ловушек на интерфейсе ДТС/перовскит.

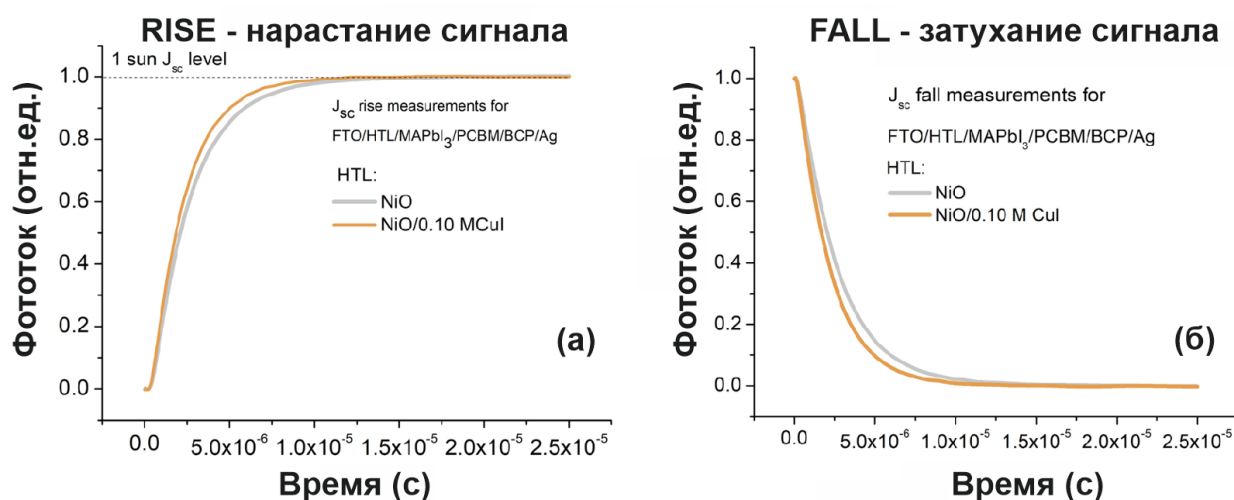


Рисунок 34 - Измерения переходного фототока для эталонной ячейки с одним ДТС на основе NiO и двойным ДТС NiO/CuI (0,10 M) в режимах RISE (a) и FALL (б)

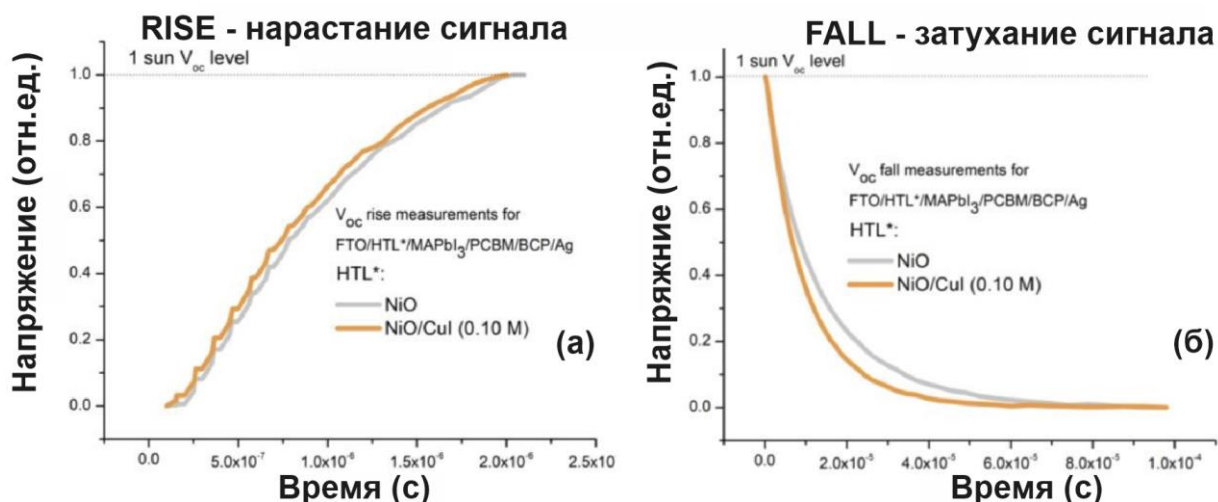


Рисунок 35 - Измерения переходного фотопотенциала для эталонной ячейки с одним ДТС на основе NiO и двойным ДТС NiO/CuI (0,10 M) в режимах RISE (a) и FALL (б)

Была проведено исследование ЖФ обработки для пассивации ДТС на основе NiO в планарном инвертированном перовскитном ФЭП с иодидом меди (CuI). Внедрение

ультратонкой прослойки CuI на границе гетероперехода NiO–MAPbI₃ приводит в основном наблюдаемому эффекту - увеличение эффективности солнечных элементов с 14 % для устройств с одиночным ДТС на основе NiO до 15,2 % для устройств с двойным ДТС NiO–CuI. Было выявлено, что характеристики устройства сильно коррелируют с морфологией пленки CuI, которая зависит от концентрации, используемой при нанесении. Улучшение характеристик устройства было достигнуто при использовании раствора CuI с концентрацией 0,10 М в ацетонитриле, что позволяет формировать кристаллы размером 100 нм на поверхности NiO после отжига при 100 °С.

Увеличение КПД для устройств с пассивацией CuI было достигнуто за счет роста V_{xx} (в среднем на +4,9 %) и ФЗ (+4,6 %) по нескольким причинам. Наличие ультратонкой прослойки CuI на поверхности NiO в структуре устройства снизило плотность микропор, ловушек и значительно улучшило R_{sh} (с 1,6 до 3,3 кОм·см² при пассивации раствором концентрации 0,1 М). Более того, разработанная структура с двойным ДТС показала более низкое последовательное сопротивление (на 23 % меньше) и обеспечила лучшие контактные свойства перехода для сбора дырок.

Таким образом, использование неорганического CuI для интерфейсной модификации подтверждает свою эффективность в повышении КПД перовскитных солнечных элементов, однако требует дальнейшего изучения влияния паразитных оптических эффектов и оптимизации механизмов транспорта зарядов для достижения более значительных улучшений. Внедрение CuI сопряжено с некоторыми специфическими особенностями. Несмотря на улучшение электрических параметров, наблюдаются паразитные оптические эффекты, которые могут ограничивать дальнейший рост КПД. Кроме того, модификация интерфейса не приводит к качественным изменениям механизма транспорта зарядов, что подтверждается стабильностью динамики включения приборов до 20 %. Это указывает на то, что улучшения эффективности связаны преимущественно с уменьшением рекомбинации и улучшением контактных свойств, а не с изменением фундаментальных процессов переноса зарядов. Морфология пленки CuI играет ключевую роль в характеристиках устройства. Оптимальные кристаллы размером около 100 нм, образованные при отжиге с температурой 100 °С, обеспечивают однородность слоя и эффективный сбор зарядов. Двойная структура ДТС NiO–CuI снижает последовательное сопротивление на 23 % и улучшает контактные свойства для сбора дырок, что дополнительно способствует повышению эффективности солнечных элементов.

2.4 Разработка способа легирования гетероструктур n-p+ (фуллерен/перовскит) для повышения эффективности сбора фотоносителей

2.4.1 Формулирование проблематики и постановки задачи для разработки гетероструктур с ЭТС

В p-i-n архитектурах перовскитных ФЭП гетеропереход перовскит/ЭТС располагается на тыльной плоскости поглощающей пленки. Технически гетероструктуры для сбора фотоносителей n-типа выполняются на многослойной структуре ППЭ/ДТС/перовскит, поэтому технологические режимы выполнения ЭТС должны удовлетворять следующим критериям:

- 1) Комплементарное использование органических растворителей для ЖФ нанесения ЭТС на поверхность перовскитной плёнки, в которых она не растворяется.
- 2) Температурное ограничение для режимов нанесения и пост-обработки, которое находится в температурном диапазоне от 100 до 150°C, обеспечивающее структурную стабильность перовскитной плёнки склонной к разложению при повышенных температурах.

Наличие гетероструктуры с ЭТС обеспечивает каскадное энергетическое выравнивание, благодаря чему электроны из поглощающего слоя на основе перовскита селективно извлекаются и транспортируются в электрическом поле для сбора на катоде. ЭТС действует как слой, блокирующий дырки, позволяя униполярному переносу с подавлением динамики рекомбинации фотоносителей. В литературе подробно описаны подходы по применению различных тонкопленочных ЭТС, такие как:

- 1) металлооксидные полупроводники, такие как диоксид титана (TiO_2), оксид цинка (ZnO), окись олова (IV) (SnO_2), окись вольфрама (IV) (WO_3),
- 2) Металлосульфидные/селенидные полупроводники, такие как селенид кадмия (CdSe), сульфид цинка (ZnS)
- 3) Органические полупроводники, такие как [6,6]-фенил- C_{61} -бутировая кислота метиловый эфир (PCBM), фуллерен (C_{60}) и другие производные фуллеренов.

Температурное ограничение пост-обработки является одним из наиболее критичных факторов ограничения эффективности ЭТС для p-i-n перовскитных ФЭП. Для р-транспортных слоев температурный потолок отжига ограничен термической стабильностью подложки конструктива или ППЭ, поэтому возможно эффективное применение

металлооксидных материалов. Для p-транспортных слоев технические возможности существенно сужены. Широко распространённые нанокристаллические полупроводники ZnO, SnO₂, TiO₂ без высокотемпературного отжига насыщены точечными дефектами и высокой плотностью разрешенных состояний в запрещенной зоне. Применение дисперсий НЧ, кристаллизованных с заданным размером также не является оправданным, так как слой нанокристаллитов не позволяет технологически добиваться полной сплошности и релевантной плотности межзерновых границ.

Использование фуллеренов C₆₀ или их модификаций является фактически безальтернативным с точки зрения достижения высокого КПД и стабильности на уровне современного мирового задела в перовскитных солнечных элементах. Тонкие плёнки C₆₀ обладают высокой подвижностью электронов, достигающей 0,01–1 см²/(В·с)[135,136], что обеспечивает эффективный транспорт носителей заряда. Энергетические уровни C₆₀ с LUMO около -4,5 эВ и НОМО около -6,2 эВ приближены к уровням типовых фотоактивных перовскитов, обеспечивая эффективный сбор и транспорт электронов через гетероструктуру[137,138]. Кроме того, C₆₀ пассивирует ловушки на поверхности перовскита, увеличивая время жизни носителей заряда и снижая рекомбинационные потери[139]. В отличие от альтернативных p-транспортных слоёв, таких как нанокристаллические ZnO, SnO₂ или TiO₂, которые требуют высокотемпературного отжига и пост-обработки, C₆₀ практически не нуждается в дополнительных технологических этапах. Это упрощает процесс изготовления и снижает риски термической деградации материалов. Более того, C₆₀ обладает полной технологической комплементарностью при использовании как жидкофазных, так и газофазных методов нанесения, что обеспечивает гибкость и масштабируемость производства высокоэффективных и стабильных перовскитных солнечных элементов.

Несмотря на широкое применение фуллерена C₆₀ в качестве электрон-транспортного слоя в p-i-n перовскитных солнечных элементах, его свойства имеют ряд недостатков, ограничивающих максимальную эффективность устройств. Во-первых, энергетические уровни LUMO C₆₀ (~ -4,2 эВ) и зоны проводимости перовскита (~ -3,9 эВ) расположены близко, но не оптимально. Энергетический разрыв около 0,3 эВ может быть недостаточным для эффективной экстракции электронов, увеличивая вероятность обратного переноса зарядов и рекомбинации на гетерогранице. Во-вторых, C₆₀ не обеспечивает химическую стабилизацию интерфейса с перовскитом, что может приводить к деградации устройства под воздействием влаги и кислорода. Подвижность электронов в тонких плёнках C₆₀ составляет порядка 10⁻² см²/(В·с), что значительно ниже, чем в нанокристаллических металлооксидных плёнках, таких как ZnO или TiO₂, где подвижность может достигать 1–10 см²/(В·с)[140]. Низкая подвижность в C₆₀ приводит к увеличению последовательного сопротивления и

снижению эффективного транспорта электронов, что может вызвать дисбаланс в сборе дырок и электронов. Это, в свою очередь, снижает коэффициент заполнения (FF) и общую эффективность солнечных элементов.

В ранних работах[141,142] были представлены эффективные методы легирования C_{60} различными органическими агентами, такими как родамин В и карбонат цезия. Такое легирование позволило увеличить проводимость C_{60} на несколько порядков величины, с $\sim 10^{-7}$ См/см до $\sim 10^{-3}$ См/см. Это улучшение связано с увеличением концентрации носителей заряда за счёт донорного или акцепторного легирования, что способствует повышению подвижности и снижению сопротивления слоя C_{60} . Однако эти методы были реализованы преимущественно в условиях вакуумного осаждения и не были верифицированы в жидкофазных процессах, что ограничивает их применение в масштабируемых технологиях производства перовскитных солнечных элементов.

Отсутствие возможности масштабирования данных методов легирования затрудняет их интеграцию в промышленное производство. Кроме того, время жизни носителей заряда в слое C_{60} обычно составляет порядка наносекунд, что недостаточно для эффективного транспорта электронов на макроскопические расстояния при низкой подвижности. Это ограничивает потенциальные преимущества улучшенной проводимости и требует дальнейших исследований для адаптации в жидкофазных технологиях.

В направлении исследований по повышению транспортных характеристик гетероструктур $n-p^+$ (перовскит/фуллерен C_{60}) мы выполнили несколько знаковых работ, направленных на легирование и модификацию тонких пленок C_{60} , а также функциональной модификации гетерограниц ЭТС.

Настройка свойств гетерограниц перовскитных ФЭП определяет эффективность зарядопереноса. Двухмерные (2D) материалы могут быть интегрированы в качестве прослоек, равномерно распределенных кластеров наноматериала или буферных слоев для модификации химических и/или физических свойств слоев на интерфейсе. Одной из ключевых возможностей двумерных полупроводниковых материалов является вариативность настройки электронной структуры, такую как работа выхода (W_f) или ширина запрещенной зоны, посредством поверхностной функционализации или квантово-размерного ограничения. В частности, перестройка работы выхода (W_f) позволяет достичь соответствующего выравнивания энергетических уровней, приводящего к оптимальному энергетическому смещению между активным слоем перовскита и ЭТС, в итоге создавая встроенный потенциал для эффективного сбора фотоносителей на электродах.

Для оптоэлектронных устройств представлено большое количество экспериментальных работ по графену[143–145] и родственных ему материалов, дисульфидов переходных

металлов (TMD)[146–148], фосфорену[149], а также карбидам, нитридам или карбонитридами переходных металлов (М-ксенам)[150–154]. Особый интерес представляют последние. Семейство материалов - двумерных карбидов, нитридов и карбонитридов переходных металлов (М-ксенов) с общей формулой $M_{n+1}X_nT_x$ ($n = 1, 2, 3$)[155,156], где М представляет ранний переходный металл, Х — углеродный и/или азотный атом, а T_x — группы поверхностной функционализации, интересны как перспективный класс двумерных материалов с развитой поверхностной функционализацией для настройки электронных свойств. М-ксенам присуще свойство изменения работы выхода (W_f) путем выбора соответствующего переходного металла, а также элемента Х[157,158]. Более того, во время синтеза М-ксенов поверхность естественно функционализируются, что изменяет электростатический потенциал возле поверхностей и влияет на электронную структуру, смещая работу выхода (W_f). В соответствии с положениями теории функционала плотности (DFT), поверхностная функционализация сильно влияет на плотность состояний и работу выхода М-ксенов, которая может варьироваться от 1,6 эВ (для поверхностной функционализации –ОН) до 6,25 эВ (для поверхностной функционализации –О). Это открывает новые возможности для применения М-ксенов в оптоэлектронике и, в частности, в фотоэлектрических устройствах, где уже представлены некоторые начальные исследования для органических солнечных элементов, кремниевых солнечных элементов, красителями синтезированных солнечных элементов и перовскитных солнечных элементов.

В данном разделе диссертации демонстрируется, что настройка работы выхода (W_f) может быть успешно применена для инвертированных перовскитных ФЭП со структурой NiO/MAPbI₃/PCBM/батокрыпроин/Ag в жидкофазном цикле прототипирования. В частности, использование $Ti_3C_2T_x$ М-ксенов как в перовскитных, так и в PCBM слоях позволило улучшить извлечение/сбор электронов на металлическом электроде до достижения КПД более 19,2%. Поскольку предложенный подход заключается в легировании прекурсорных растворов слоя, он обеспечивает простой и воспроизводимый способ повышения производительности стандартных р-и-п устройств на основе полученного жидкостными методами NiO в качестве ДТС, не влияя на условия нанесения слоя и его результирующую морфологию.

2.4.2 Экспериментальное подтверждение эффективности модификации гетероструктуры n-p⁺ карбидами титана Ti_3C_2

Для экспериментальных работ были использованы микрочешуйки карбида титана, полученные оригинальным синтезом в Университете Пуатье (Франции) Ph.D. Анной

Пазняк. В рамках данной диссертации будет описано влияние М-ксенов на транспорт и эффективность перовскитных ФЭП. Результаты исследований представлены в работах Д.С. Саранина и соавторов[159,160].

Обобщенный синтез Ti_3C_2 будет изложен далее. Ti_3C_2 - М-ксены были химически вытравлены из прекурсора фазового материала Ti_3AlC_2 МАХ (средний размер частиц составляет 25 мкм) с использованием условий минимально интенсивной деламминации слоя. Была проведена эксфолиация 1 г Ti_3AlC_2 при 25 °С в 20 мл раствора 1 г LiF, растворенного в 6 М HCl, при непрерывном магнитном перемешивании в течение 24 часов. Полученный многослойный Ti_3C_2 приобретает поверхностные функциональные группы, которые сильно влияют на работу выхода материала, поэтому далее по тексту будет применяться обозначение $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (где T_x – группы поверхностной функционализации F, Cl, O, OH и пр.). Материал многократно промывался деионизированной (DI) водой, затем подвергался центрифугированию при 3500 об/мин в течение 5 минут и декантации до тех пор, пока pH суспензии не достиг приблизительно 6–7. После финального центрифугирования осадок $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ М-ксенов был собран посредством фильтрации с помощью вакуума, а полученный порошок $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ был сохранён под вакуумом при комнатной температуре, чтобы предотвратить его окисление.

Перовскитный раствор была изготовлен из MAI и PbI_2 (1:1 по молярному соотношению), растворённых в смеси ДМФ: ДМСО (соотношение объёмов 8:2) при концентрации 1,3 М с нагреванием при 70 °С в течение 6 часов. Раствор охлаждался в течение пяти минут до комнатной температуры перед нанесением и фильтровался через мембрану из политетрафторэтилена (PTFE) размером пор 0,45 мкм. Раствор перовскита легировали добавлением 20% по объёму коллоидной суспензии М-ксенов в ацетонитриле (0,07 мг/мл в ACN). Порошок PCBM был растворён (35 мг/мл) в смеси ХБ: дихлорбензол (4:1) и встряхивался в течение 90 минут перед использованием. ВСП был растворён в IPA (изопропанол) (0,5 мг/мл), перемешивался и нагревался в течение 8 часов при 50 °С. Раствор PCBM легировали добавлением 10% по объёму коллоидной суспензии М-ксенов в ацетонитриле (0,07 мг/мл в ACN). Все растворы фильтровались через мембрану из тефлона размером пор 0,45 мкм до легирования М-ксенами и перед их использованием.

Первично, мы исследовали оптоэлектронные и поверхностные свойства М-ксенов. МКЧ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ синтезировали селективным химическим травлением алюминиевого слоя из гексагональной структуры материала МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Рисунок 36(а) показывает смещение пика дифракции низкого угла (002) материала МАХ-фазы в более низкий угол и исчезновение других характерных пиков МАХ, что подтверждает успешный синтез М-ксенов. МКЧ имели размер 2–2,5 мкм. На рисунке 36 также продемонстрированы

высокоразрешающие спектры РФЭС - Ti 2p, O 1s, F 1s и C 1s пленки $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Спектр Ti 2p демонстрирует типичную структуру М-ксена с компонентами 2p_{3/2} при 454,8, 455,2, 456,0 и 457,4 эВ. Пики при 454,8 и 455,2 эВ соответствуют связям Ti–C в матрице М-ксена; смещение пика с более низкой энергией связи обусловлено соседними дефектами решетки. Компоненты Ti^{2+} и Ti^{3+} при 456,0 и 457,4 эВ связаны с атомами Ti, координированными с поверхностными функциональными группами. Пик при 459,3 эВ соответствует TiO_2 , возникшему из-за поверхностного окисления пленки. В спектре O 1s пики при 530,7 и 531,7 эВ соответствуют функциональным группам –O и –OH, связанным с атомами Ti. Пики при 529,6 и 533,4 эВ обусловлены TiO_2 и адсорбированной на поверхности водой (H_2O). Спектр F 1s показывает наличие функциональных групп F, связанных с атомами Ti (685,0 эВ), и небольшое количество остаточной фазы AlF_x (686,3 эВ). В спектре C 1s пики при 281,8 и 282,5 эВ соответствуют связям Ti–C и Ti–C–T_x, а пики при 284,3 и 286,2 эВ — связям C–C и загрязнению $\text{CH}_x/\text{C–O}$. На рисунке 36 продемонстрирован SECO-спектр, измеренный при $h\nu = 600$ эВ, с двумя краями при 3,20 и 4,35 эВ. Сравнение с кривой, измеренной при $h\nu = 100$ эВ, показывает, что вклады при низкой и высокой кинетической энергии соответствуют поверхности и объёмному слою М-ксенов. Поскольку микрочешуйки М-ксенов были смешаны с прекурсорами РСВМ и перовскита сразу после синтеза, а измерения работы выхода (W_f) проводились несколько дней спустя, целесообразно принять значение, соответствующее менее окисленному объёму, как представительное для W_f приготовленных микрочешуек $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

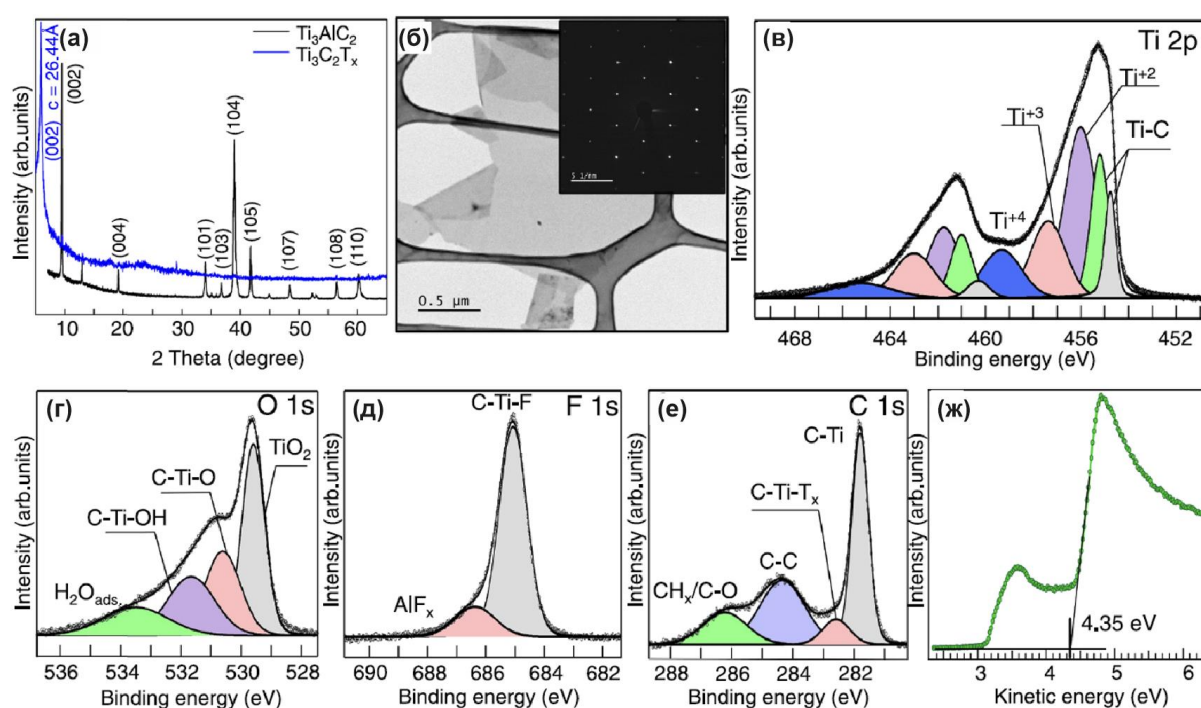


Рисунок 36 – Характеризация М-ксенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ - а) Дифрактограмма материала Ti_3AlC_2 МАХ и М-ксенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученных в результате химического травления МАХ фазы; б)

ТЭМ изображение деламинированных микрочешуек (МКЧ) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ из коллоидной суспензии и соответствующий рисунок SAED (вставка); в), г), д), е) Высокорастворяющие рентгеновские фотоэлектронные спектры (XPS) уровней ядра $\text{Ti}2p$, $\text{C}1s$, $\text{O}1s$ и $\text{F}1s$, измеренные для пленки М-ксена при энергии фотонов 600, 650, 800 и 400 эВ соответственно; ж) Отсечка вторичных электронов, измеренная для пленки М-ксена при энергии фотонов 600 эВ

Электронные свойства перовскита и PCBM с легированием Ti_3C_2 изучали с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (UPS, данные представлены в оригинальной публикации[160]). Мы обнаружили, что добавление М-ксенов практически не изменяет максимумы валентной зоны (VBM). Однако после легирования наблюдается небольшое увеличение работы выхода (W_f) примерно на 200 мэВ по сравнению со значением 4,88 эВ для чистого материала. Аналогично, для перовскитного слоя отмечено увеличение работы выхода после добавления наноматериала.

Примечательно, что при добавлении М-ксенов в перовскит было зафиксировано снижение W_f на величину ~60 мэВ. Незначительный сдвиг можно объяснить близкими положениями наноматериала и используемого перовскита MAPbI_3 . Представлены рентгеновские дифракционные спектры (рисунок 37) перовскитных (MAPbI_3) плёнок: чистых, с добавлением только ацетонитрила (ACN) — растворителя (красная кривая), и с добавлением М-ксеновой дисперсии в том же количестве (синяя кривая). Спектры получены на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover с монохроматическим излучением $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) (рисунок 39).

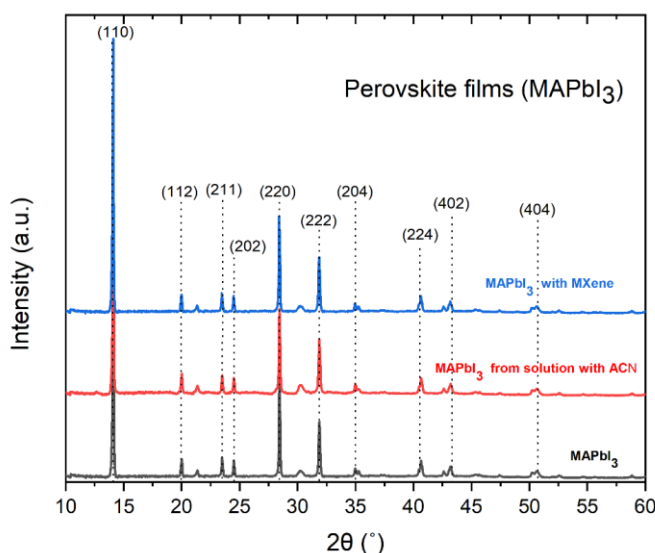


Рисунок 37 – Рентгеновские дифракционные (XRD) спектры тонких пленок MAPbI_3 , полученные путем нанесения: чистого раствора, раствора с добавлением ацетонитрила (ACN) в количестве, сопоставимом с добавленным в случае образцов, легированных М-ксенами, и раствора MAPbI_3 , легированного дисперсией на основе М-ксенов

Кристаллизация тонких пленок MAPbI_3 была подтверждена анализом рентгеновской дифракции. Анализ дифрактограмм MAPbI_3 показал типичные пики при $14,2^\circ$ (110), $28,6^\circ$ (220) и третий интенсивный пик при $32,0^\circ$ (222). Менее интенсивный пик был схож для всех образцов без значительных смещений или расширений. Небольшое добавление растворителя ацетонитрила (ACN) в раствор перовскита не повлияло на процессы кристаллизации по сравнению со спектрами дифракции, полученными для чистой пленки MAPbI_3 . Для определения влияния ацетонитрила и интеграции М-ксенов на поверхностную морфологию пленок MAPbI_3 мы провели сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) (рисунок 38). Значительных изменений в форме и размере зерен (200–400 нм) не было обнаружено для пленок MAPbI_3 при добавлении ACN или дисперсии на основе М-ксенов, оба в одинаковом количестве, в соответствующих прекурсорных растворах перовскита. Видимых микроочешуек М-ксенов не было обнаружено, вероятно, из-за низкой концентрации чернил на основе М-ксенов, использованных в данной работе.

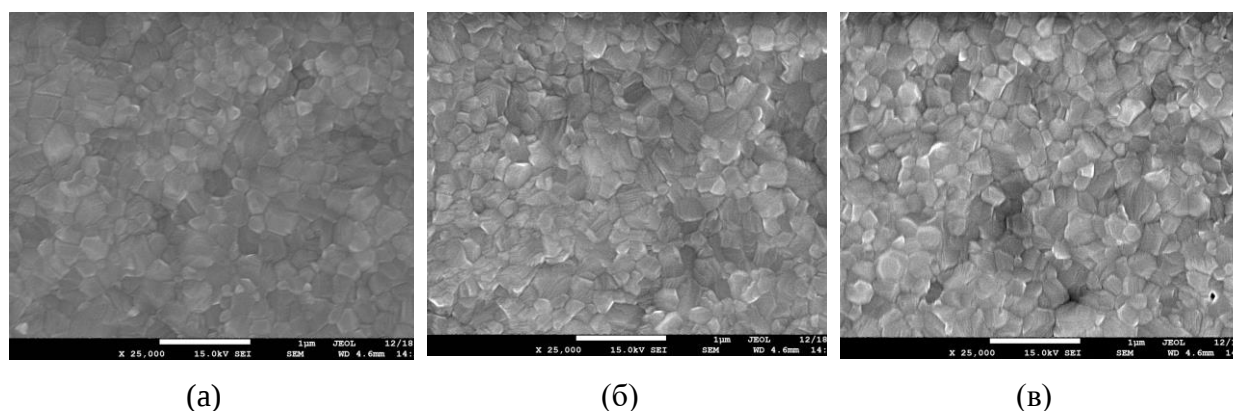


Рисунок 38 – СЭМ изображения пленок MAPbI_3 , полученных путем нанесения: а) чистых чернил перовскита, б) раствора перовскита, легированных чернилами на основе М-ксенов, и в) раствора перовскита с добавлением ацетонитрила (ACN)

Для анализа возможных изменений в морфологии и типе химических связей в РСВМ, легированном М-ксенами, мы провели исследование методом рамановской спектроскопии (рисунок 39).

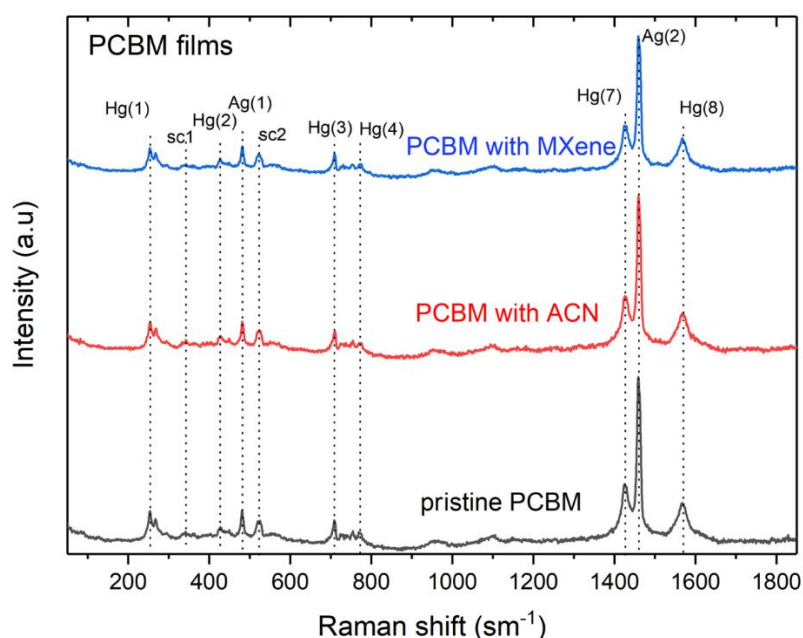


Рисунок 39 – Рамановские спектры для чистой пленки PCBM (серый спектр) и пленки PCBM, пленки, изготовленной с добавкой ацетонитрил (ACN) (красный спектр) и дисперсии на основе М-ксенов (синий спектр)

Опорная конфигурация устройства (ФЭП-А) имеет структуру стекло/ITO/NiO/перовскит/PCBM/батокупроин/Ag. Другие варианты включают добавление М-ксенов в различные слои:

- ФЭП-В: М-ксены добавлены только в перовскитный слой;
- ФЭП-С: М-ксены интегрированы только в слой PCBM;
- ФЭП-Д: М-ксены интегрированы как в перовскитный, так и в PCBM слои.

Схема устройства и изменение положение энергетических уровней представлено на рисунке 40. Статистические данные электрических параметров, полученные из вольтамперных характеристик (I–V) при стандартном солнечном освещении (AM 1.5 G) для неинкапсулированных устройств, показаны на рисунке 41.

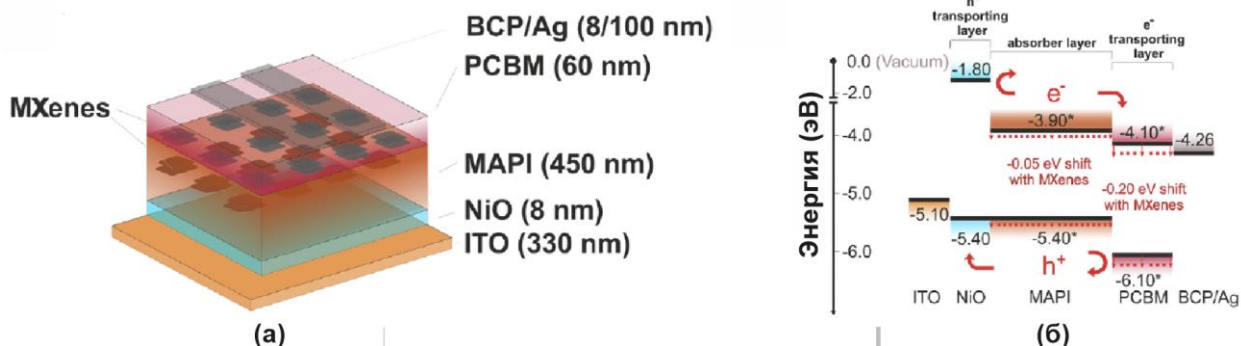


Рисунок 40 – Схематичное представление р-і-п ФЭП на основе М-ксенов (а) и соответствующая диаграмма энергетических зон различных функциональных слоев относительно вакуума. (б) Добавление М-ксенов не влияет на значения ширины запрещенной зоны. Выравнивание зон представлено не в масштабе и показывает только относительное положение

Опорные устройства показали средний КПД более 17%, что соответствует типичным значениям для аналогичной архитектуры[161]. Устройства с добавлением М-ксенов в перовскитный и РСВМ слои достигли максимального КПД 19,2%. Среднее улучшение КПД (+8,3% по сравнению с опорными устройствами) связано с увеличением $J_{кз}$, как показано на рисунке 41. При этом все структуры с М-ксенами продемонстрировали небольшое снижение $V_{хх}$, что не помешало значительному увеличению $J_{кз}$ и общему увеличению КПД.

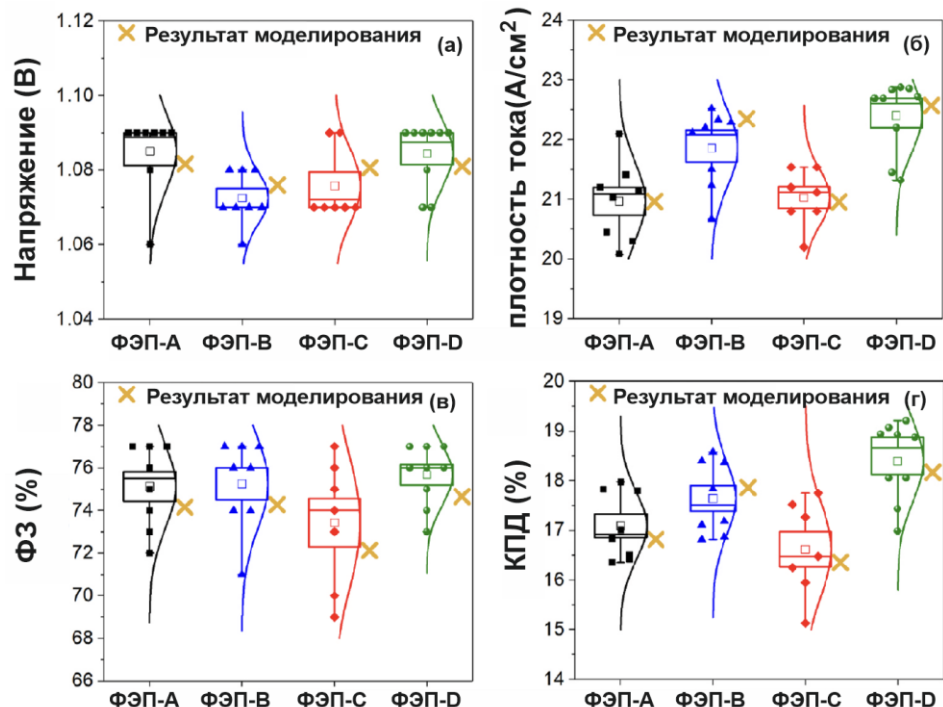


Рисунок 41 – Статистика фотоэлектрических параметров для исследованных структур устройств на основе MAPbI_3 , полученная из ВАХ, измеренных при облучении в стандартных условиях. Стандартная ошибка (SE) представлена в виде прямоугольника, а среднее значение изображено как пустая квадратная точка. Активная площадь ячейки составляет $0,14 \text{ cm}^2$. Результаты моделирования приборных характеристик устройств также отображены в виде оранжевых крестиков

ВАХ для лучших ячеек и спектры внешней квантовой эффективности для каждой исследованной структуры показаны на рисунке 42.

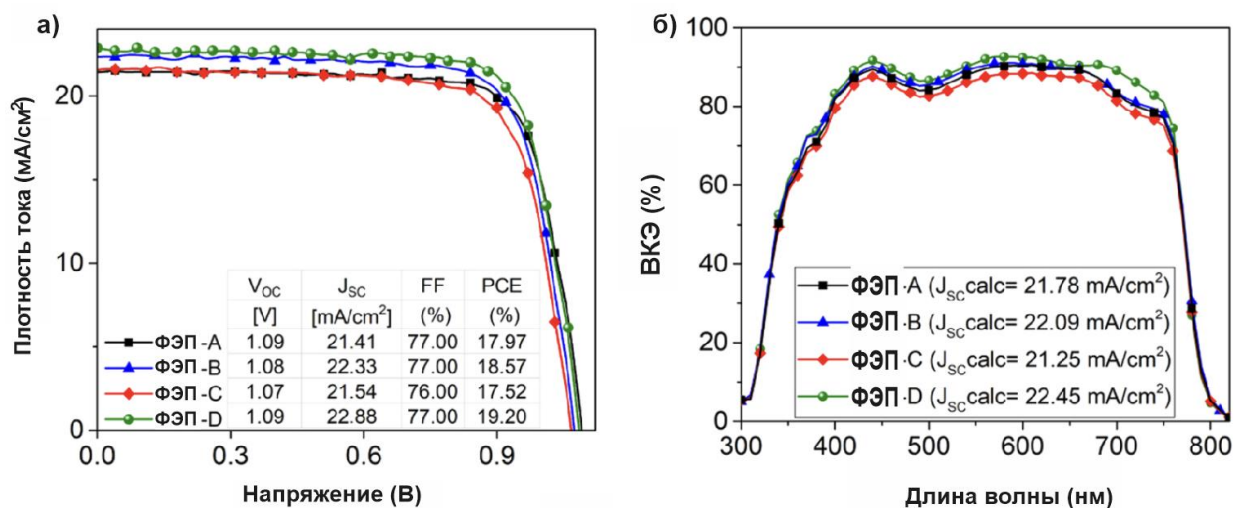


Рисунок 42 – (а) ВАХ для наиболее эффективного устройства каждой исследованной структуры, измеренные при облучении в стандартных условиях. Таблица содержит значения $V_{ох}$, $J_{сз}$, Φ З и КПД, извлечённые из соответствующих ВАХ (б) Спектры ВКЭ, измеренные для наиболее эффективного устройства каждой исследованной структуры на основе MAPbI_3

В солнечных элементах $V_{ох}$ связано с разделением квази-уровней Ферми (QFL) в поглощающем слое, что также, верно, для исследуемых ФЭП[162]. Теоретически QFLS должен соответствовать $V_{ох}$, но на практике $V_{ох}$ обычно ниже из-за энергетического смещения между перовскитом и зарядно-транспортным слоем (ЗТС) и высоких темпов интерфейсной рекомбинации. Это несоответствие объясняется изгибом зон на интерфейсе перовскит/ЗТС, что приводит к снижению $V_{ох}$. Этот процесс подчёркивает важность инженерии интерфейсов для повышения $V_{ох}$ в ФЭП. Интеграция М-ксенов в перовскитный или РСВМ слой вызвало небольшое снижение $V_{ох}$, что можно объяснить более выраженным изгибом зон на интерфейсах $\text{NiO}/\text{перовскит}$ или $\text{перовскит}/\text{РСВМ}$, как показано в модельных (рисунки S9 и S10). Однако при легировании как перовскитного, так и РСВМ слоёв М-ксенами (ФЭП-Д), смещение работы выхода (W_f) и улучшение переноса зарядов в РСВМ, вместе с уменьшением рекомбинации в MAPbI_3 , привели к $V_{ох}$, сопоставимому с опорными устройствами (ФЭП-А).

Добавление М-ксенов значительно повысило значения $J_{сз}$ ФЭП. Наиболее четко данный эффект наблюдался при внедрении М-ксенов в перовскитный и РСВМ слои (ФЭП-Д), что подтверждается спектрами ВКЭ. Смещение работы выхода (W_f), характерное для перовскитного и РСВМ слоёв при их легировании М-ксенами, существенно влияет на выравнивание энергетических зон на интерфейсах перовскит/ЗТС, изменяя способность

устройства собирать заряды на электродах. Спектры ВКЭ для опорной конфигурации (ФЭП-А) и полностью легированного М-ксенами устройства (ФЭП-Д) совпадают в диапазоне 300–670 нм. Однако в диапазоне 670–760 нм структура с полным легированием М-ксенами демонстрирует заметное увеличение фототока. Это связано с тем, что ближнее инфракрасное (NIR) излучение имеет большую длину проникновения по сравнению с ультрафиолетовым и видимым излучением (UV-Vis), благодаря чему носители, генерируемые NIR-фотонами, более равномерно распределены в поглощающем слое. В результате повышенная эффективность внешнего квантового выхода (ВКЭ) в NIR-диапазоне для ФЭП-Д указывает на более эффективное извлечение/сбор фотогенерированных зарядов на интерфейсе перовскит/PCBM.

Выявленные корреляции изменения фотоэлектрических параметров были подтверждены расчётами дрейфово-диффузионной модели (DD), которые показали повышение подвижности электронов в PCBM, в качестве основного параметра, влияющего на изменение приборных характеристик. Энергетические диаграммы, использованные для расчета представлены на рисунке 43. Подробное описание расчетной модели представлено в оригинальной публикации Д.С. Саранина и соавторов[160].

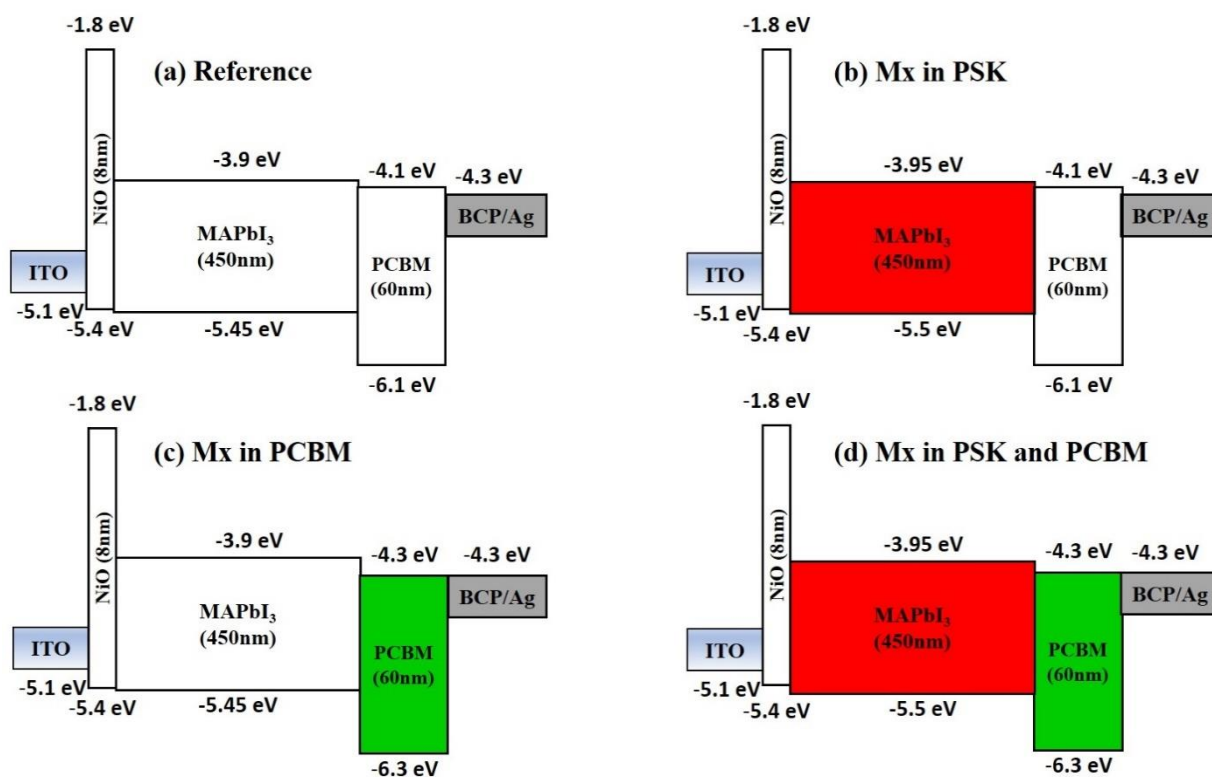


Рисунок 43 - Схематическое представление диаграммы энергетических зон для различных исследованных структур устройств, (a) ФЭП-А, (b) ФЭП-В, (c) ФЭП-С и (d) ФЭП-Д

Численные параметры для расчетов представлены в таблице 4. Параметры, использованные для расчетов, включают энергии максимума валентной зоны (VB) и минимума

зоны проводимости (CB) перовскита MAPbI_3 , которые были получены из спектроскопии с ультрафиолетовой накачкой (UPS) и спектров поглощения. Моделирование опорной структуры солнечной ячейки включало стек-ITO/NiO (8 нм)/ MAPbI_3 (450 нм)/PCBM (60 нм)/батокупроин/Ag, где ITO и батокупроин/Ag моделировались как контакты Шоттки с работой выхода $-5,1$ эВ [56] и $-4,3$ эВ [57] соответственно. Включение М-ксенов в MAPbI_3 (ФЭП-В), PCBM (ФЭП-С) и оба слоя (ФЭП-Д) моделировалось с применением сдвига работы выхода: $0,05$ эВ для MAPbI_3 +М-ксены и $0,2$ эВ для PCBM+М-ксены.

Таблица 4 -Параметры для моделирования перовскитных ФЭП с М-ксенами

Слой	Параметр	ФЭП-А	ФЭП -В	ФЭП -С	ФЭП -Д
ITO	WF (эВ)	-5.1[163]	-5.1	-5.1	-5.1
NiO	CB (эВ)	-1.8[163]	-1.8	-1.8	-1.8
	VB (эВ)	-5.4[163]	-5.4	-5.4	-5.4
	μ_e, μ_h ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$)	$10^{-2}, 10^{-2}$ [164]	$10^{-2}, 10^{-2}$	$10^{-2}, 10^{-2}$	$10^{-2}, 10^{-2}$
	Диэл.проницаемость	10	10	10	10
NiO/ MAPbI_3	$C_{N/P}$ ($\text{cm}^4 \text{ c}^{-1}$)	2.5×10^{-14}	5×10^{-15}	2.5×10^{-14}	5×10^{-15}
MAPbI_3	CB (эВ)	-3.9	-3.95	-3.9	-3.95
	VB (эВ)	-5.45	-5.5	-5.5	-5.5
	μ_e, μ_h ($\text{cm}^2 \text{ c}^{-1} \text{ B}^{-1}$)	13, 12	13, 12	13, 12	13, 12
	C_{DIR} ($\text{cm}^3 \text{ c}^{-1}$)	1×10^{-9} [165]	1×10^{-9}	1×10^{-9}	1×10^{-9}
	t_{SRH} (с)	1.5×10^{-8} [165]	3×10^{-8}	1.5×10^{-8}	3×10^{-8}
	N_t (cm^{-3})	6×10^{16} [166,167]	3.75×10^{16}	6×10^{16}	3.75×10^{16}
	Проницаемость	40[168]	40	40	40
MAPbI_3 /PCBM	$C_{P/P}$ ($\text{cm}^4 \text{ s}^{-1}$)	1×10^{-18}	5×10^{-17}	1×10^{-21}	1×10^{-21}
PCBM	ВЗМО (эВ)	-4.1[169]	-4.1	-4.3	-4.3
	НВМО (эВ)	-6.1[169]	-6.1	-6.3	-6.3
	μ_e, μ_h ($\text{cm}^2 \text{ c}^{-1} \text{ B}^{-1}$)	$10^{-4}, 10^{-4}$ [170]	$10^{-4}, 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}, 5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}, 5 \times 10^{-4}$
	Проницаемость	3.9[171]	3.9	3.9	3.9
BCP/Ag	WF (эВ)	-4.3[172]	-4.3	-4.3	-4.3

Снижение темпов рекомбинации, связанной с ловушками в MAPbI_3 , и повышение подвижности в PCBM улучшили транспорт зарядов. Хотя включение М-ксенов незначительно влияет на напряжение холостого хода ($V_{\text{хх}}$), оно улучшает транспорт зарядов, что подтверждается увеличением коэффициента заполнения (Φ_3) и тока короткого замыкания ($J_{\text{кз}}$). Присутствие М-ксенов в MAPbI_3 увеличило $J_{\text{кз}}$ опорной ячейки (ФЭП-А) с 20,96 до 22,34 mA/cm^2 для ФЭП-В и до 22,52 mA/cm^2 для ФЭП-Д. Как показано на рисунке 44 основной вклад в сбор фотогенерированных носителей связан с уменьшением темпа

рекомбинации, вызванной ловушками в объёме перовскита. Результаты для ФЭП-С подтвердили ухудшение параметров по ФЗ и $J_{кз}$ из-за неблагоприятного выравнивания зон.

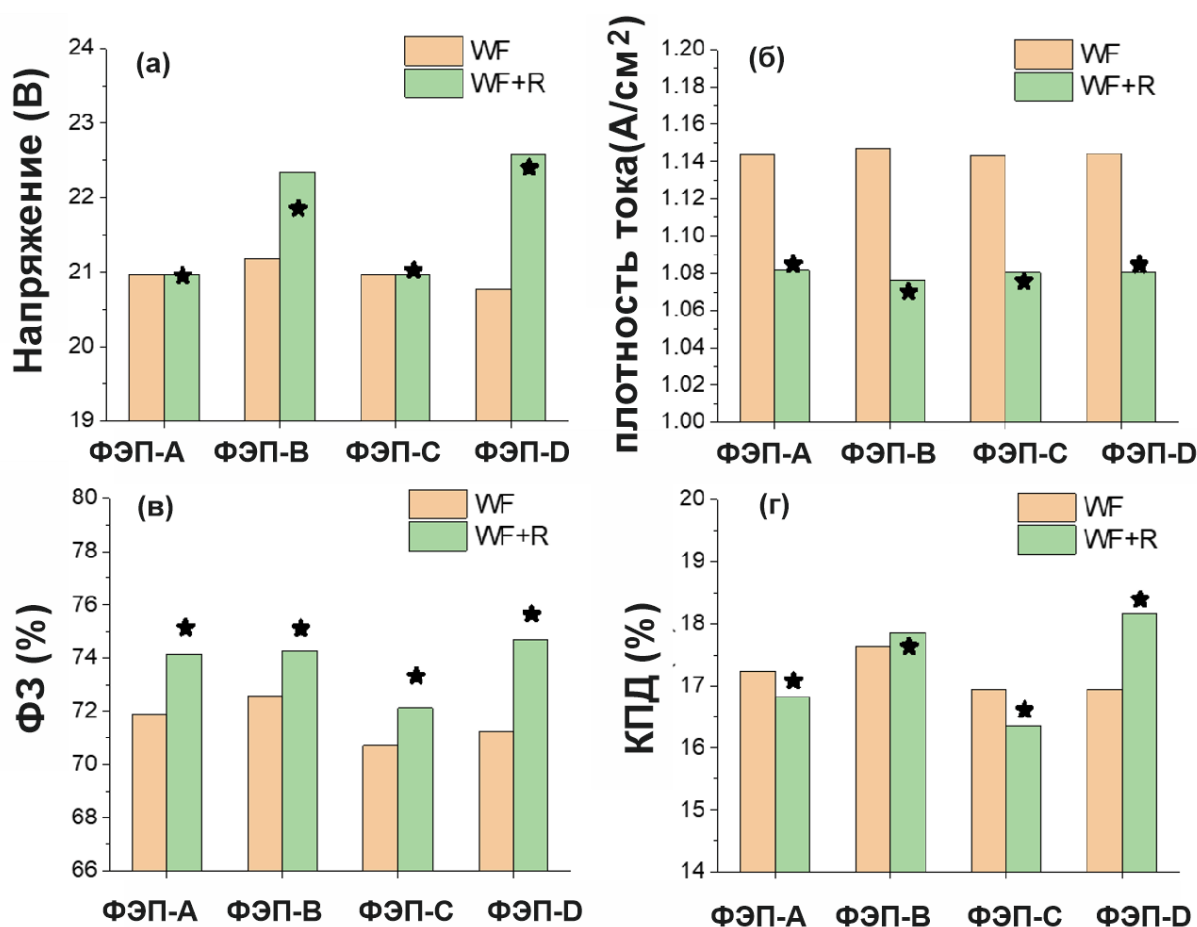


Рисунок 44 – Сравнение ВАХ между экспериментальными и теоретическими результатами для различных устройств, моделирующих включение М-кшенов, учитывая: i) только смещение работы выхода (Wf), ii) смещение Wf и совместный эффект улучшения переноса зарядов в РСВМ и снижения рекомбинации, опосредованной ловушками, в MAPbI₃. Чёрные звёзды на графиках представляют собой экспериментальные средние значения, полученные из ВАХ

Таким образом, включение М-кшенов играет ключевую роль в оптимизации выравнивания зон интерфейсов и улучшении инжекции и транспорта зарядов. В случае MAPbI₃ это связано с улучшением генерационно-рекомбинационных свойств, а для РСВМ — с повышенной проводимостью.

Спектры поглощения эталонного и легированного М-ксенами MAPbI₃ (рисунок 45) не выявили изменений, которые могли бы объяснить улучшение $J_{кз}$ за счёт повышения эффективности улавливания света (η_H). Поэтому увеличение фототока в NIR-диапазоне ВКЭ связано с улучшенной эффективностью переноса зарядов (η_{CT}) на интерфейсах перовскит/ЗТС и/или более высокой эффективностью сбора зарядов (η_{Col}) на электродах.

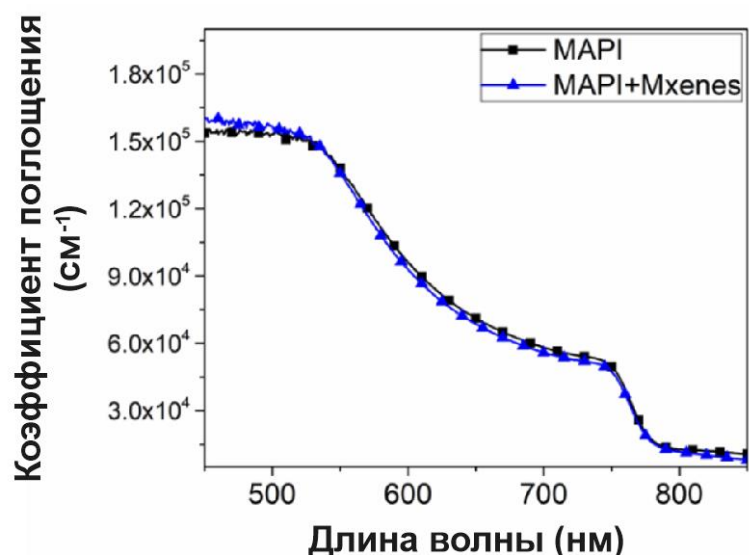


Рисунок 45 – Оптическое поглощение эталонного и легированного М-ксенами слоя MAPbI_3 на стеклянных подложках

Для более детального анализа влияния М-ксенов были получены темновые J-V кривые для наиболее эффективных устройств (рисунок 46).

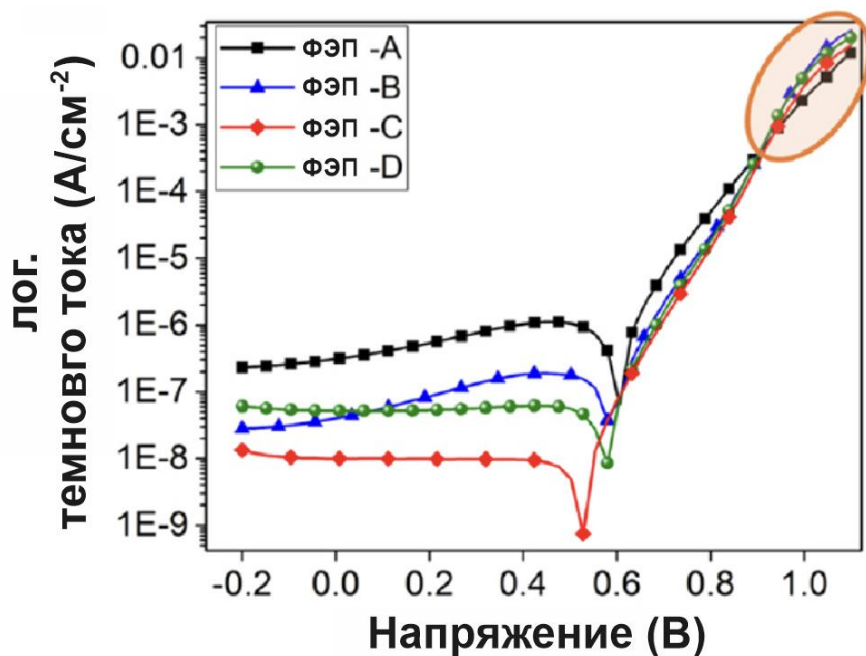


Рисунок 46 – Темновые ВАХ ФЭП на основе MAPbI_3 с М-ксенами

Как широко описано в литературе для устройств на основе NiO , темновые ВАХ демонстрируют выраженное гистерезисное поведение, при котором минимальный ток смещается от нуля к положительным значениям напряжения при прямой развертке потенциала. Явление гистерезиса темновых ВАХ связано с химической нестабильностью на интерфейсе NiO /перовскит, вызванной некомпенсированными дефектами перовскитного слоя. Темновые J-V кривые для устройств с М-ксенами демонстрируют излом при 0,9 В, что указывает

на улучшенное выпрямление по сравнению с опорными ячейками. Более высокие значения тока при $V > 0,9$ В указывают на более низкий барьер инжекции на интерфейсе перовскит/ЗТС. Также, более низкие значения темнового тока насыщения, измеренные для ФЭП с М-ксенами, в сравнении с опорными устройствами (ФЭП-А), указывают на снижение SRH рекомбинации зарядов за пределами области обеднения.

Были получены спектры фотолюминесценции для перовскитного слоя MAPbI_3 , нанесенного на стеклянную подложку, как для эталонных, так и для легированных М-ксенами слоев (рисунок 47). Примечательно, что было зарегистрировано значительное увеличение ФЛ-интенсивности после легирования М-ксенами, что свидетельствует о повышенной эффективности радиационной рекомбинации за счет снижения безызлучательной рекомбинации, опосредованной влиянием ловушек, и, как следствие, о более высоком качестве кристаллической решетки[173]. Этот эффект был смоделирован и представлен через увеличенное время жизни носителей в объеме по механизму Шокли–Рида–Холла (SRH) и более низкой концентрацией ловушек (N_t) в случае ФЭП-С и ФЭП-D.

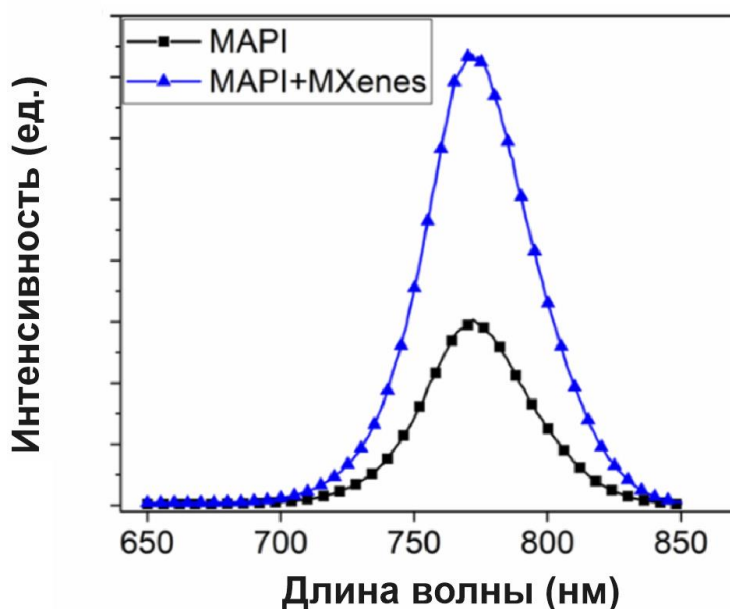


Рисунок 47 – Спектры ФЛ эталонного и легированного М-ксенами слоя MAPbI_3 на стеклянных подложках

Были проведены измерения переходных процессов фотонапряжения (TPV – transient photovoltage) на исследуемых устройствах для определения времени жизни зарядов, результаты которых показаны на рисунке 48.

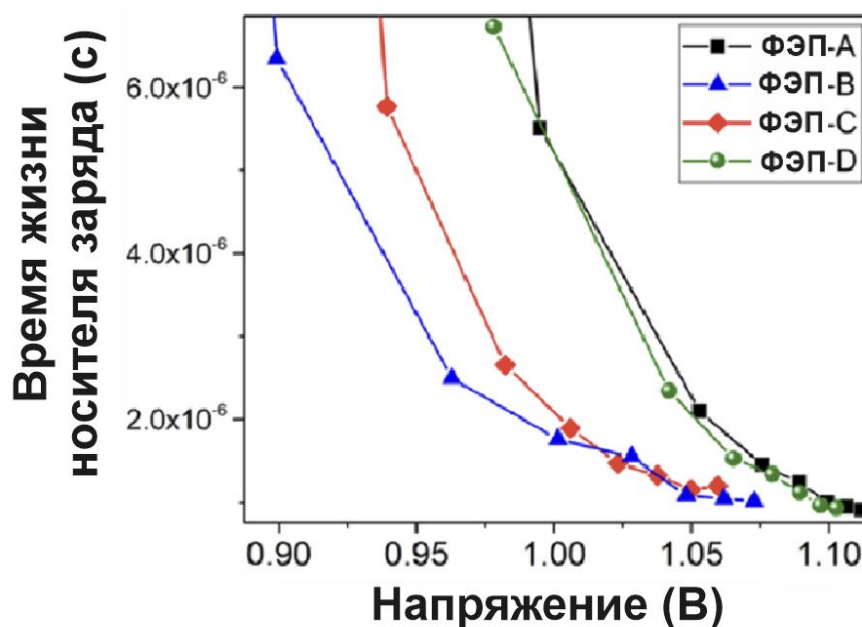


Рисунок 48 – Кривые спада TRV для ФЭП с М-ксенами

В ходе измерений спада сигнала в режиме холостого хода (TRV) устройство удерживается при разомкнутой цепи, далее происходит световой импульс продолжительностью 2 мкс с различной интенсивностью. После отключения импульса отслеживается профиль падения V_{xx} . Так как во время этого процесса заряд не извлекается, падение V_{xx} связано исключительно с внутренней рекомбинацией в объёме перовскита и на интерфейсах с селективными ЗТС[174,175]. Время жизни зарядов определяется подбором моноэкспоненциального затухания профилей V_{xx} при различных уровнях освещённости. Примечательно, что опорная конфигурация (ФЭП-А) и конфигурация, легированная М-ксенами в ЗТС и перовските (ФЭП-Д) продемонстрировали наибольшее время жизни, что указывает на снижение влияния рекомбинации с участием ловушек на динамику зарядов. В то же время, устройства с легированием только одного слоя подвержены влиянию усиленной рекомбинации. При добавлении М-ксенов только в перовскитный слой (ФЭП-В) рекомбинация, связанная с глубокими состояниями, значительно снижается, что позволяет собрать больше заряда на интерфейсе перовскит/PCBM по сравнению с опорными устройствами. Однако это может привести к накоплению заряда на этом интерфейсе, что усиливает рекомбинацию и сокращает время жизни зарядов (этот эффект смоделирован расчётами методом дрейфа-диффузии с увеличенной ёмкостью на интерфейсе перовскит/PCBM в ФЭП-В). Аналогично, при добавлении М-ксенов только в слой PCBM (ФЭП-С) затрудняется передача электронов от перовскита к PCBM из-за неблагоприятного выравнивания уровней, что также усиливает рекомбинацию в перовскитном слое. Однако в случае комбинированно-легированной конфигурации (ФЭП-Д) накопление заряда на интерфейсе уменьшается благодаря улучшенной

динамике зарядов как в перовскитном слое, так и в РСВМ, что в итоге восстанавливает время жизни зарядов.

Для уточнения интерпретации наблюдаемой специфики транспорта фотоносителей были проведены измерения переходного фототока (ТРС), представленные на рисунке 49, которые показывают профили затухания сигнала при условии короткого замыкания.

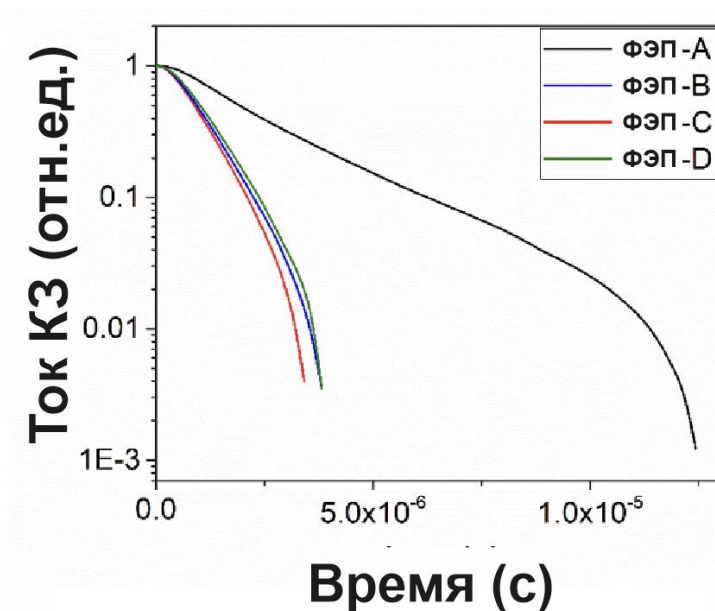


Рисунок 49 – ТРС измерения для ФЭП с М-ксенами конфигураций А-Д

В данном режиме измерений профили отражают только те заряды, которые не рекомбинируют на интерфейсах и могут быть собраны на электродах. Чем быстрее затухает сигнал, тем быстрее происходит динамика сбора зарядов в устройстве, что свидетельствует о повышенной эффективности транспорта зарядов через гетероструктуру перовскит/фуллерен. Поскольку измерения нормированы по интенсивности, профили ТРС не учитывают потери зарядов, вызванные рекомбинацией на интерфейсах или внутри слоёв, а также рекомбинацией накопившихся зарядов на интерфейсе, что может быть связано с неэффективным переносом зарядов от перовскита к ЗТС из-за несоответствия энергетических уровней [176–178].

Однако в этой конфигурации энергетический сдвиг между РСВМ и перовскитом нерационально большой (4,3–3,9 эВ), что ухудшает перенос заряда на интерфейсе перовскит/РСВМ, и в итоге снижает фототок, как видно из спектра ВКЭ. Интеграция М-ксенов в перовскитный слой улучшает качество микрокристаллической пленки, подавляя эффекты захвата и эмиссии зарядов, вызванные глубокими состояниями ловушек или границами зерен, что может замедлять перенос зарядов через фотоактивный слой. Кроме того, энергетический сдвиг на интерфейсе перовскит/РСВМ минимальный (4,1–3,95 эВ), что улучшает инжекцию электронов из перовскита в РСВМ. Комбинированные изменения привели к

увеличению $J_{\text{ск}}$. Когда М-сены добавляются как в перовскитный слой, так и в PCBM, все положительные эффекты синергичны. Энергетический сдвиг на интерфейсе перовскит/PCBM (4,3–3,95 эВ) менее благоприятен по сравнению с опорным случаем (4,1–3,9 эВ), но:

1) инжекция зарядов на интерфейсах перовскит/PCBM и NiO/перовскит улучшается благодаря снижению плотности состояний ловушек, что подтверждают темновые ВАХ и измерения ФЛ.

2) сбор зарядов на катоде имеет повышенную эффективность за счёт легирования М-сенами слоя PCBM.

Сдвиг PL-пика в синюю область, представленный для стеков перовскит/PCBM, указывает на влияние М-сенов в слое PCBM (рисунок 50).

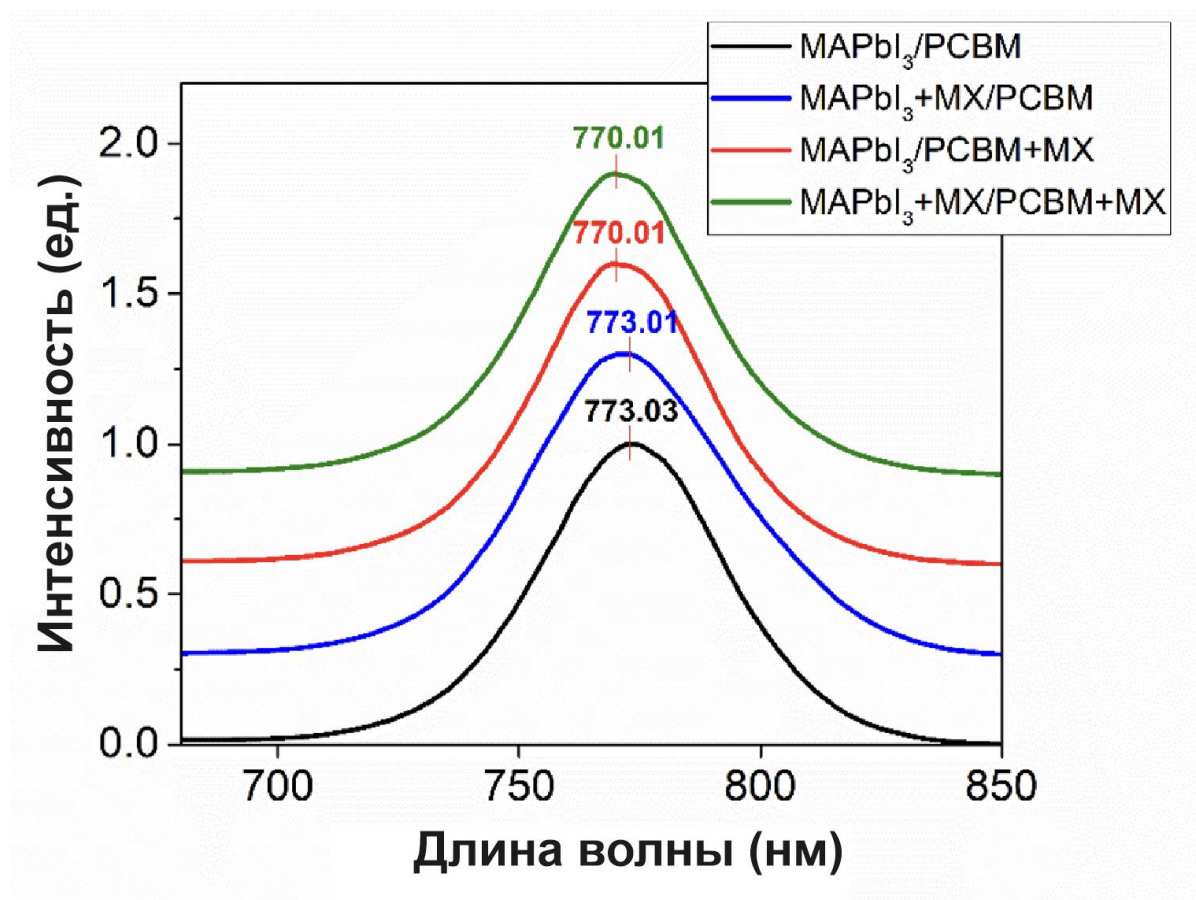


Рисунок 50 – Спектры тушения ФЛ для разных конфигураций с М-сенами

Можно предположить, что М-сены в слое PCBM пассивируют дефекты на верхней поверхности перовскита и/или вдоль границ зерен, улучшая инжекцию зарядов на интерфейсе перовскит/PCBM. Примечательно, что ФЭП, содержащие хотя бы один слой, легированный М-сенами (ФЭП-В, ФЭП-С и ФЭП-Д), продемонстрировали более быструю динамику релаксации зарядов. Это можно объяснить улучшенным переносом зарядов между

слоями и/или снижением концентрации накопленных зарядов на интерфейсе перовскит/PCBM.

Для изучения распределения М-ксенов в ФЭП мы провели профилирование методом электронной Оже-спектроскопии (AES) для структур устройств ФЭП-В и ФЭП-С. В устройствах (ДТС/Фотоактивный слой/ЭТС/батокупроин/Ag) использовались кремниевые подложки, чтобы улучшить электронный отклик и соотношение сигнал/шум. Подложки из ИТО не обеспечивали достаточного излучения Оже-электронов из-за процесса зарядки. Первичное профилирование для ФЭП-А, ФЭП-В и ФЭП-С показало равномерное распределение элементов по глубине плёнок, как показано на рисунке 51.

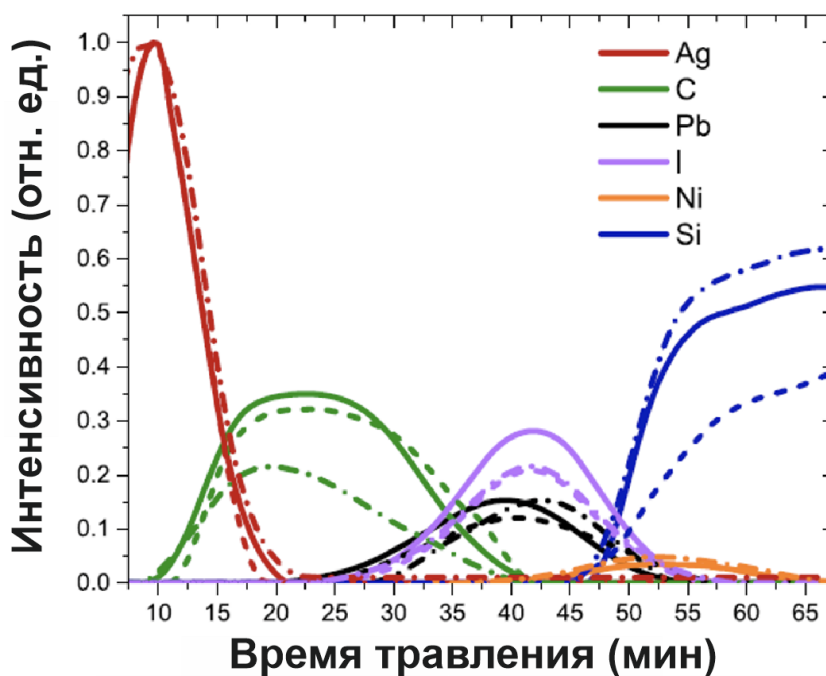


Рисунок 51 – Нормализованные профили Оже для ФЭП-А (сплошная линия), ФЭП-В (штриховая линия) и ФЭП-С (штрихпунктирная линия) с учетом распределения элементов Ag, C, Pb, I, Ni, Si вдоль структуры Ag/батокупроин/ЭТС/MAPbI₃/ДТС/Si

Для идентификации элементов в структуре использовались следующие маркеры: Ag для металлического катода, C для ЭТС (PCBM и батокупроин), Pb и I для фотоактивного слоя, Ni для ДТС (NiO) и Si для подложки. Специфические пики М-ксенов (Ti₃C₂Tx) идентифицировались по сигналам титана. В структуре ФЭП-В (М-ксены в перовските) пики титана наблюдались при энергиях 347 эВ и 411 эВ во время травления перовскитного слоя (через 35 минут травления) и отсутствовали в слое PCBM (через 15 минут травления). Низкая интенсивность сигналов титана может быть связана с низкой концентрацией М-ксенов в растворе перовскита. В структуре ФЭП-С (М-ксены в PCBM) наблюдалось обратное распределение: пики титана присутствовали в PCBM (15 минут травления) и отсутствовали в перовскитном слое (35 минут травления).

Также были зарегистрированы сигналы йода в РСВМ, вызванные его миграцией[179]. Для корректной идентификации пиков йода и титана значения специфических пиков йода (360, 370, 421, 430 эВ) были представлены на спектре Оже для РСВМ, легированного М-ксенами, что позволило различить их от пиков титана и подтвердить корректность интерпретации. Профилирование Оже с глубинным разрешением 5 нм подтвердило распределение М-ксенов по всей толщине слоёв РСВМ и перовскита. Поскольку М-ксены были обнаружены в обоих слоях для структур ФЭП-В и ФЭП-С, можно предположить аналогичное распределение и для полной конфигурации с М-ксенами (ФЭП-D).

Суммируя результаты характеристик устройств и составляющих слоёв, можно утверждать, что в полной структуре с М-ксенами (ФЭП-D):

- 1) М-ксены в перовските пассивируют как глубокие состояния ловушек в фотоактивном слое, так и дефекты на интерфейсе перовскит/РСВМ;
- 2) М-ксены в РСВМ улучшают подвижность электронов.

Эти факторы обеспечивают эффективный сбор зарядов, даже сгенерированных менее энергетическими фотонами в ближнем инфракрасном диапазоне (NIR), как показано на спектре ВКЭ. В данном разделе работы была продемонстрирована возможность настройки оптоэлектронных свойств инвертированных р-і-п перовскитных устройств путем использования М-ксенов в качестве легирующего агента для гетероструктуры перовскит/фуллерен. Устройства на основе М-ксенов показали максимальный КПД, превышающий 19%, с увеличением в среднем на +8% по сравнению с опорными элементами, что является значительным результатом для р-і-п ячеек на основе MAPbI₃ с применением NiO. В частности, легирование перовскитной поглощающей пленки и электронно-транспортного слоя (ЭТС) на основе РСВМ М-ксенами привело к:

- реконфигурации работы выхода (WF) слоев и, как следствие, к правильному выравниванию уровней энергии на интерфейсах перовскит/ЭТС,
- улучшению транспортных свойств заряда в РСВМ,
- снижению вклада рекомбинации, связанной с ловушками, в перовските, что было выявлено электрооптическими характеристиками и подтверждено расчетами дрейфа-диффузии (DD).

Учитывая, что работа выхода М-ксенов может быть тонко настроена в широком диапазоне (от 1,6 эВ для ОН-функционализации до 6,25 эВ для О-функционализации) в процессе их синтеза, интерфейсы ФЭП могут быть корректно оптимизированы с точки зрения выравнивания уровней энергии и формирования межфазных диполей. На этой основе использование М-ксенов в качестве легирующей добавки для ДТС р-типа на основе NiO или

в качестве ультратонкой прослойки на интерфейсе ДТС/перовскит может в ближайшем будущем стать способом дальнейшего повышения эффективности р-і-n ФЭП и их стабильности на интерфейсе, превосходя текущее состояние науки. Предложенный подход может быть легко масштабирован до крупных модулей и панелей, поскольку легирование М-ксе-нами затрагивает только прекурсорные растворы и не влияет на процесс нанесения слоев и их конечную морфологию.

2.5 Задачи стабилизации интерфейсов перовскитного слоя, гетероструктур р-р⁺ и п-п⁺

Тонкопленочные галогенидные перовскиты структурно нестабильны под воздействием внешних факторов, таких как тепло и влажность[180]. На первых этапах исследований в рамках диссертационной работы по разработке опорных конфигураций ФЭП, основной композицией являлась MAPbI₃. Это позволяло получать релевантно высокие фотоэлектрические характеристики устройств и подтвердить гипотезы выбора/модификации ЗТС и их легирования. Однако долговременная стабильность ФЭП на основе MAPbI₃ снижается из-за фазовых переходов из тетрагональной в кубическую фазу при температурах выше 55 °C[181,182], разложения с образованием летучих продуктов[183,184] и миграции ионных дефектов[185]. Морфология однокатионных составов ГП исследована в работе Д.С. Саранина и соавторов[186]

Использование составов со смешанными катионами MA⁺, FA⁺ и Cs⁺ показало себя как эффективная стратегия для структурной стабилизации перовскитных поглощающих слоёв[187]. Такие многокатионные перовскиты также препятствуют образованию гексагональной δ-фазы при комнатной температуре для чистых FAPbI₃ и CsPbI₃[188]. Анионный состав также играет ключевую роль в стабильности перовскитных пленок и в эффективности солнечных элементов. В то время как йод используется для захвата большей части солнечного спектра вплоть до ближнего инфракрасного диапазона (для FAPbI₃ ширина запрещенной зоны составляет 1,43 эВ), бром и хлор используются для увеличения ширины запрещенной зоны и оптимизации морфологии перовскитной пленки. Смесь I–Br применяется в многослойных каскадах перовскит/кремний для подъячеек с широкой запрещенной зоной (1,65–1,85 эВ)[189–191]. В то же время, перовскитные поглощающие слои с I–Br анионами склонны к фазовой сегрегации от смешанных композиций к чистым однофазным, которые формируются под воздействием фотоинжекции[192]. Особое внимание следует уделить роли хлора в перовскитных поглощающих пленках. Добавки на основе Cl[–] являются эффективными легирующими агентами для подавления процессов безызлучательной

рекомбинации,[193–195] увеличения длины диффузии носителей заряда,[195–197] и в целом для улучшения эффективности переноса заряда. Также сообщалось, добавка MASCi может действовать как стабилизирующий агент, который предотвращает образование нефотоактивной фазы в FA -перовските и подавляет испарение летучих компонентов FA из поглощающей плёнки[198,199].

Использование методов кристаллизации на основе растворов при относительно низких температурах приводит к образованию различных заряженных дефектов в микрокристаллических перовскитных поглощающих слоях. В тонких плёнках перовскита такие дефекты связаны с вакансиями X -анионов, катионами на междоузельных положениях A - и B -катионов, а также с продуктами разложения перовскита, такими как летучие MA^+ или FA^+ , металлический свинец (Pb^0), йод (I_2), йодоводород (HI) и др.[25,200,201]. Эти дефекты могут формировать «мелкие» состояния (например, вакансии йода) с малой энергетикой (менее 0.2 эВ) или «глубокие» состояния (например, междоузельные MA или свободные MA^+ ионы), которые выступают в роли ловушек или рекомбинационных центров. Следствием этого является метастабильность интерфейсов гетероструктур в перовскитных ФЭП. Ионные дефекты в перовскитных тонких плёнках могут вызывать электрохимические взаимодействия на границах раздела с зарядо-транспортными слоями в перовскитных ФЭП, инициировать разложение при наличии кислорода и влаги на границах зерен и способствовать накоплению или истощению заряда в устройствах. Присутствие заряженных ионных дефектов, таких как йодиды и органические катионы (CH_3NH_3^+ , $\text{CH}_3(\text{NH}_2)_2^+$ и др.), может вызывать их миграцию к металлическому катоду, что запускает коррозионные процессы, ускоряемые воздействием света и тепла.

Комплексным решением данной проблемы является использование смешано-катионных составов галогенидных перовскитов, которое может стабилизировать фазу и подавить динамику разложения пленок. Также сообщалось о разработке буферных слоев для улучшения сбора зарядов, повышения эффективности и общей стабильности интерфейса между ЭТС и тыльными электродами. Потенциально, металлический электрод можно заменить более стабильным оксидным материалом, таким ИТО (Д.С. Сараниным и соавторами опубликована соответствующая статья[202]). Однако применение подобные способы сильно снижают эффективность сбора электронов. Подходы по модификации включают использование полиэлектролитов, таких как полиэтиленимин (PEIE)[203] и поли[(9,9-бис(3'-(N,N -диметиламино)пропил)-2,7-флуорен)-алт-2,7-(9,9-диоктилфлуорен)] (PFN)[204], многослойных металлических плёнок [205] и неорганических материалов, преимущественно оксидов. Однако до настоящего времени ни одна из разработанных стратегий внедрения новых материалов для пассивации интерфейсов не привела к полной

стабилизации перовскитных ФЭП.

2.6 Модификация контакта металл/полупроводник карбидами титана

В предыдущих разделах использование М-ксенов в перовскитных ФЭП было изучено с целью определения их влияния на перенос заряда, хотя поверхностные свойства М-ксенов также могут способствовать пассивации заряженных дефектов и повышению стабильности устройств. В данном разделе представлены результаты исследований по стабилизации работы ФЭП с архитектурой р-і-n за счёт добавления Ti_3C_2 М-ксенов на контакт металл/полупроводник со стороны тыльного электрода, а также обсуждается возможный механизм этого эффекта. Результаты по данному разделу работы опубликованы в работе [206].

На основе подходов, разработанных для MAPbI_3 ФЭП были доработаны подходы для электронно-транспортных стеков органических полупроводников. Мы разработали тонкопленочный р-блокирующий слой на основе батocupроина (BCP) и М-ксенов, который используется как композитная плёнка на интерфейсе с металлическим катодом в ФЭП с архитектурой $\text{ITO}/\text{NiO}/\text{CsFAPbI}_3/\text{C}_{60}/\text{батocupроин} : \text{М-ксены}/\text{Cu}$. Исследование показало, что использование буферной прослойки на основе батocupроин : М-ксены привело к небольшому улучшению КПД (с 16,5% для опорного образца до 17,5% для устройства с батocupроином (BCP) и М-ксенами, но значительно повысило стабильность устройства при фотонасыщении.

Мы проанализировали морфологию и электронные дифракционные изображения Ti_3C_2 М-ксенов с использованием просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 52). В высушенном состоянии на медной сетке М-ксены формируют агломераты с пластинчатой структурой, размер которых варьируется от 400 нм до 1 мкм, при этом толщина также разная, что видно по изменению контраста на изображении в ТЭМ. Электронные дифракционные изображения (SAED) для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ демонстрируют гексагональную структуру, унаследованную от исходной MAX фазы.

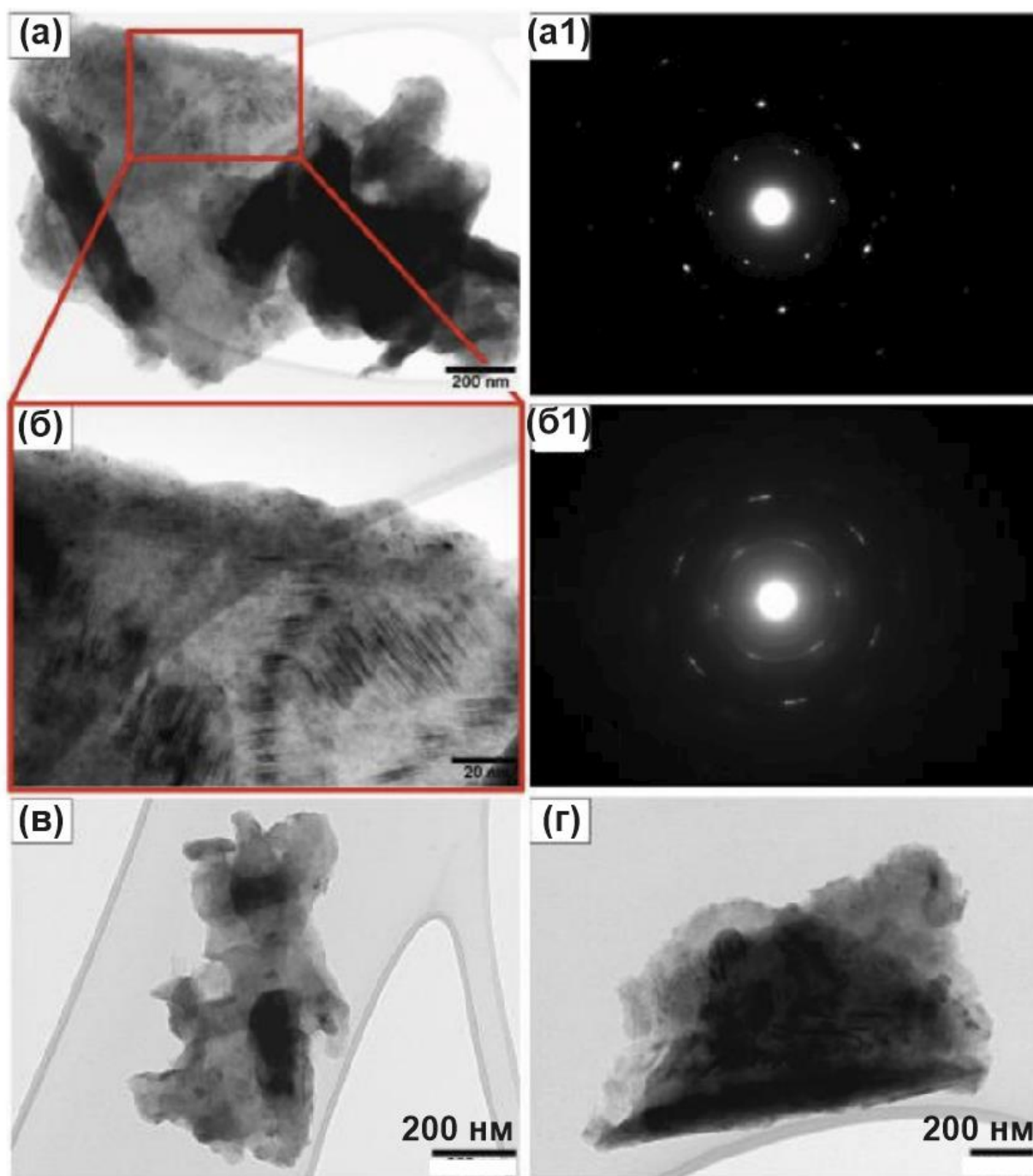


Рисунок 52 – Изображение агломерата М-ксена в порошке, полученное с помощью ТЭМ. Контрастное изображение в светлом поле отдельных микрочешуек $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (а, б, в). Изображение с более высоким увеличением отмеченной области б. Электронная дифракционная картина для толстой области микрочешуйки М-ксена (а1). Электронная дифракционная картина для тонкой области микрочешуйки М-ксена (б1)

Поверхностные свойства М-ксенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ были исследованы с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) (представлены в оригинале научной статьи[206]). Увеличение межслоевого расстояния между слоями $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (с 13,49 до 14,45 Å) при интеркаляции органических молекул батокупроина (BCP) и образовании гетеро-структуры $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-BCP}$ подтверждает успешное взаимодействие (Рисунок 53). Это возможно

благодаря тому, что полностью терминированная отрицательно заряженная поверхность Ti_3C_2 легко взаимодействует с полярными функциональными группами молекул ВСР, обеспечивая равномерное распределение Ti_3C_2 в органике и формирование однородного композитного слоя.

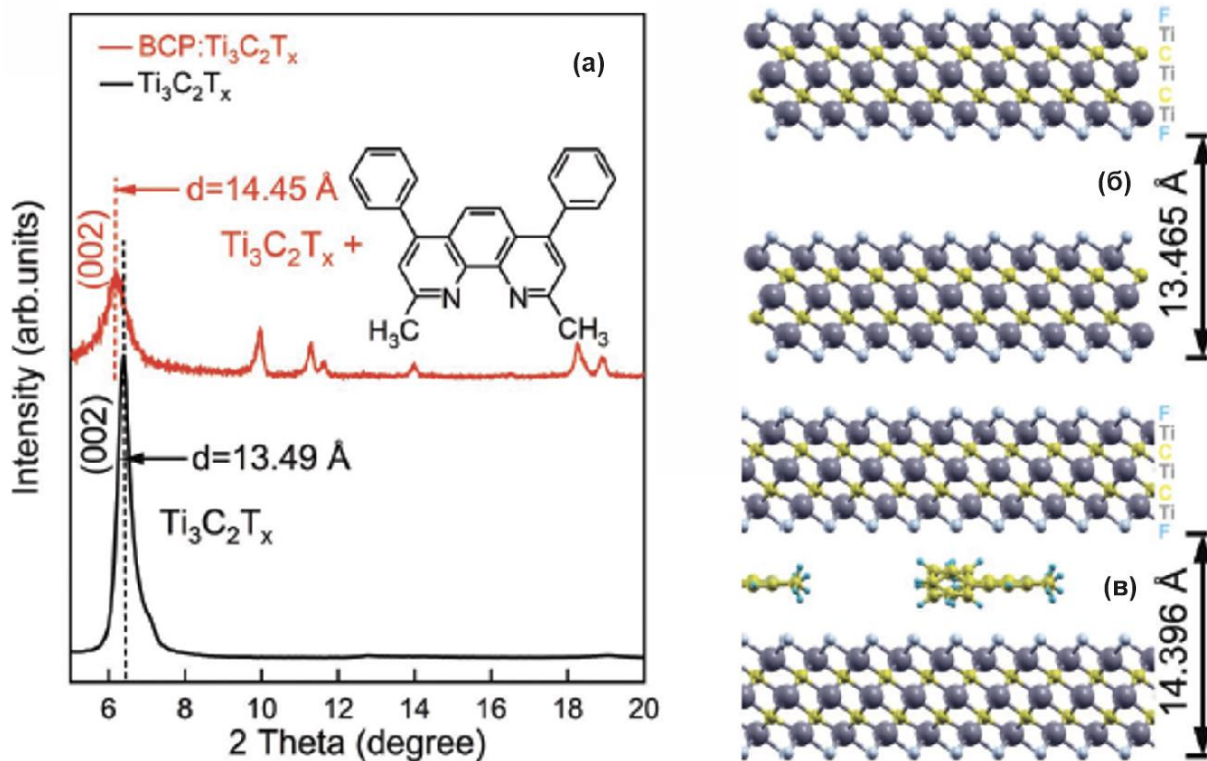


Рисунок 53 – а) Дифрактограммы гетероструктуры $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -BCP в сравнении с слоями $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; результаты DFT моделирования для межслоевого расстояния в б) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}$ и в) BCP: $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}$

Для подтверждения влияния молекул ВСР на межслоевые расстояния были выполнены расчёты по теории функционала плотности (DFT) для чистых М-кенов и М-кенов с интеркалированными молекулами ВСР. Результаты расчётов оказались в хорошем согласии с экспериментальными данными: расчётное межслоевое расстояние для чистых М-кенов составляет 13,465 Å, а при интеркаляции ВСР оно увеличивается до 14,396 Å. Это подтверждает, что структурные свойства, полученные с помощью DFT, соответствуют экспериментальным наблюдениям с точностью около 1% (данные подробно описаны в опубликованной работе [206]. В нашем случае молекулы ВСР взаимодействуют с функциональными группами М-кенов, в частности с атомами F на поверхности $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Это взаимодействие достаточно сильное и вызывает наклон фенильных колец ВСР, что приводит к финальной конфигурации молекулы, которая не лежит полностью плоско.

Изначальная гипотеза и мотивация использования М-кенов на интерфейсе с металлическим электродом заключалась в снижении химического взаимодействия между

электродом и подвижными ионными дефектами, образующимися в перовскитных плёнках и диффундирующими к катоду через электронно-транспортный слой (ЭТС). Инвертированная планарная архитектура (p-i-n, см. Рисунок 54) была реализована с использованием перовскита $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_3$ в качестве абсорбционного слоя (FA - формамидиний), NiO в качестве буферной прослойки (ДТС), C_{60} в качестве ЭТС, композита батокупроин:М-ксены в качестве межслойного барьера для блокировки дырок и медного катода. Схематическая энергетическая диаграмма устройства представлена на Рисунке 54.

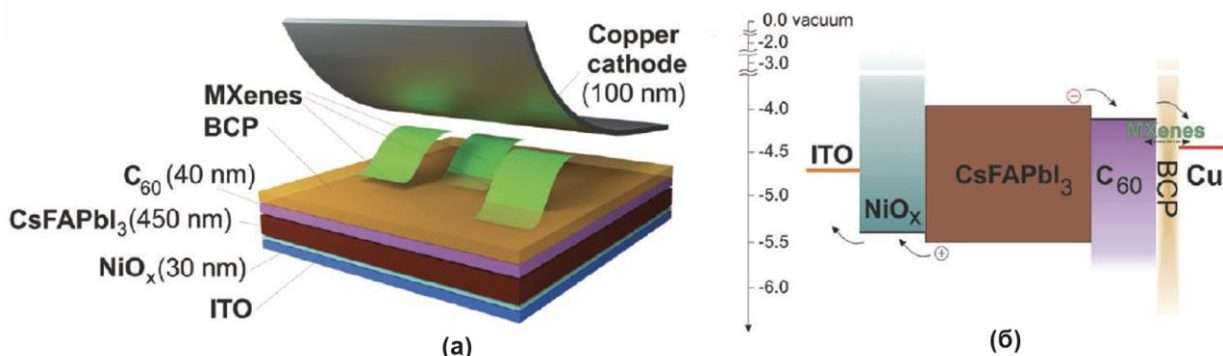


Рисунок 54 – а) Схематическое изображение устройства с межслойной плёнкой батокупроин:М-ксены, б) схематическая энергетическая диаграмма исследуемых перовскитных солнечных элементов (ФЭП)

Прекурсор для композитной межслойной плёнки был получен с помощью ультразвуковой дисперсии порошка М-ксенов в растворе батокупроина (ВСР) в изопропиловом спирте (ИПС). ФЭП, изготовленные с использованием чистого ВСР, использовались в качестве образца сравнения. Были использованы различные концентрации М-ксенов в диапазоне от 0,5 до 5,0 мг/мл (дисперсия) в растворе ВСР (0,5 мг/мл в ИПС). В дальнейшем ФЭП с различными концентрациями М-ксенов обозначаются как МХ (0.50) для 0,50 мг/мл, МХ (0.75) для 0,75 мг/мл и так далее.

Для оценки изменений толщины композитных плёнок буферной прослойки была применена стилусная профилометрия. Статистический анализ показал, что средняя толщина прослойки увеличивается с добавлением М-ксенов: от 9,1 нм для МХ (0,50) до 10,9 нм для МХ (5,00). Полученные толщины композитных плёнок сопоставимы с опорной ВСР-плёнкой (8,6 нм) и находятся в пределах опубликованных значений для ВСР (8–11 нм). Анализ снимков, выполненных атомно-силовой микроскопией (AFM, рисунок 55), показал, что МХ (0,75) обеспечивает более равномерное покрытие поверхности C_{60} .

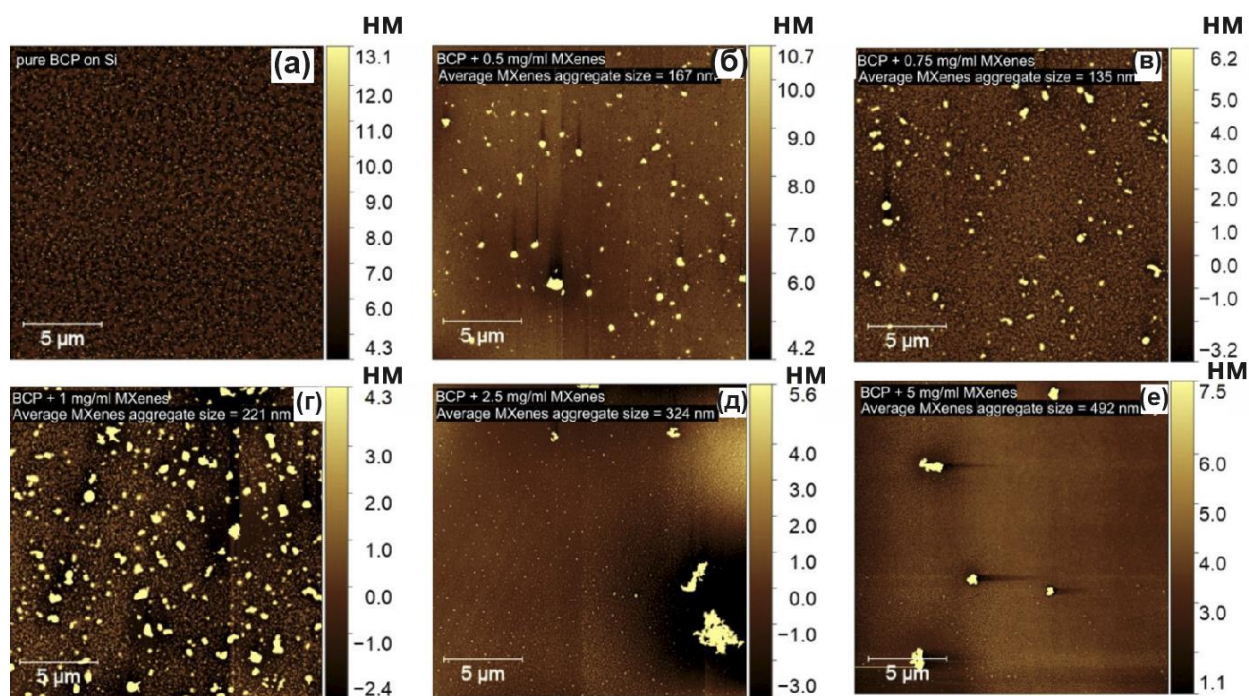


Рисунок 55 – Анализ пленок методом атомно-силовой микроскопии: батокупроин (а); MX(0.50) (б); MX(0.75) (в); MX(1.00) (г); MX(2.50) (д); MX(5.00) (е)

Параметры ФЭП, такие как напряжение холостого хода (V_{xx}), плотность тока короткого замыкания ($J_{кз}$), коэффициент заполнения (Φ_3) и КПД, были рассчитаны и статистически проанализированы на основе вольтамперных характеристик, измеренных в стандартных условиях (1.5 АМ G, плотность потока излучения 100 мВт/см²). Опорные устройства продемонстрировали средний КПД $15,1 \pm 0,66\%$ с $V_{xx} = 1,01 \pm 0,01$ В, $J_{кз} = 20,60 \pm 0,87$ мА/см² и $\Phi_3 = 69 \pm 3\%$. Улучшение выходной мощности ФЭП с промежуточным слоем батокупроин:М-ксены было достигнуто при низких концентрациях М-ксенов ($\leq 0,75$ мг/мл). Конфигурация MX (0.75) показала лучшие характеристики: $V_{xx} = 1,04 \pm 0,01$ В (+0,03 В), $J_{кз} = 22,22 \pm 0,65$ мА/см² (+1,05 мА/см²), $\Phi_3 = 77 \pm 3\%$ (+0,8%) и КПД = $16,2 \pm 0,63\%$ (+0,9%). Опорное устройство достигло КПД 16,45%, тогда как устройство с батокупроин:М-ксены (0,75 мг/мл) — 17,46%. Увеличение концентрации М-ксенов выше 0,75 мг/мл приводило к снижению выходной мощности, в основном за счёт потерь $J_{кз}$ и V_{xx} . Все устройства продемонстрировали незначительный гистерезис ВАХ. На рисунке 56 показана сильная зависимость $J_{кз}$ и Φ_3 от концентрации М-ксенов. При концентрации MX (5.00) проявился шунтирующий эффект, связанный с увеличением серийного и снижением шунтирующего сопротивления. Агломерация М-ксенов при высоких концентрациях, как показано на AFM-изображениях, привела к снижению их дисперсности в батокупроине, что увеличило контактное сопротивление ФЭП. ФЭП со слоем М-ксенов без батокупроина продемонстрировали КПД ниже 10% из-за потерь Φ_3 и V_{xx} , вызванных нерекombинационными процессами и шунтированием катода на ЗТС. AFM-анализ показал, что М-ксены не

формируют сплошную плёнку, что подтверждает необходимость использования батocupроина для создания композитного слоя. Чистый слой М-ксенов был признан нецелесообразным для дальнейших экспериментов.

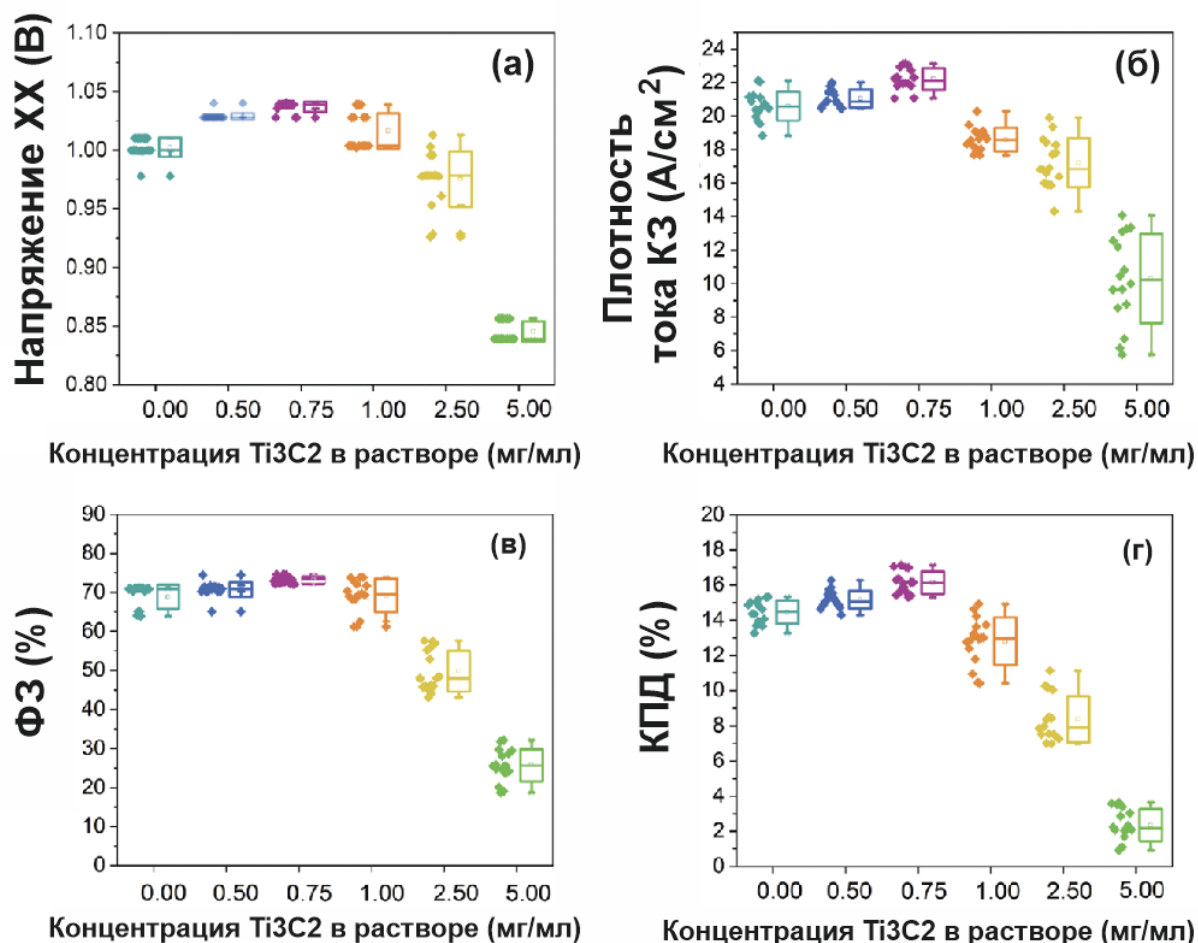


Рисунок 56 – Диаграммы в виде бокс-чартов для выходных параметров IV характеристик ФЭП, изготовленных с различными концентрациями М-ксенов в растворе батocupроина: а) Напряжение холостого хода, б) Плотность тока короткого замыкания, в) Коэффициент заполнения, г) КПД

Разделение квазиуровней Ферми (QFL) в поглощающем слое перовскита и на границах транспортных слоев зарядов (CBF) играет важную роль в определении значения напряжения холостого хода (V_{xx}). Для достижения оптимального V_{xx} требуется баланс между поглощением фотонов и рекомбинацией зарядов. В рамках данного исследования мы улучшили V_{xx} на 4% по сравнению с опорными устройствами для конфигурации MX (0.75). Как показано в предыдущих работах, М-ксены со стороны электронно-транспортного слоя (ЭТС) снижают интерфейсную рекомбинацию и способствуют выравниванию энергетических уровней с металлическим электродом. Измерения внешней квантовой эффективности, представленные на Рисунке 57, показывают общее увеличение по всем спектральным

диапазонам, что связано с повышенной эффективностью сбора электронов. Это также может быть результатом улучшенной проводимости буферного слоя.

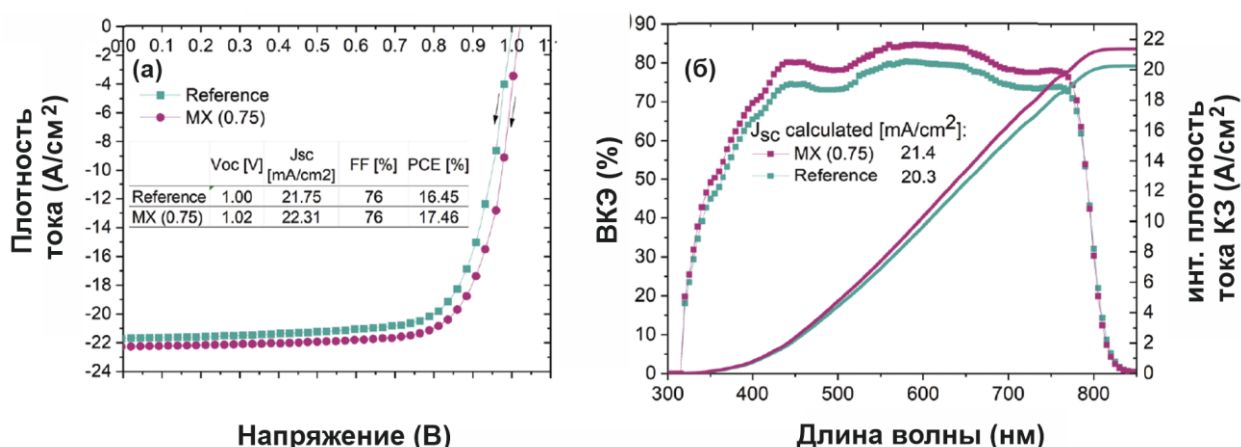


Рисунок 57 – а) ВАХ для наиболее эффективных образцов ФЭП с прослойкой М-ксены: батокупроин, б) спектры внешней квантовой эффективности для опорных конфигураций и ФЭП с прослойкой батокупроин: М-ксены

Для оценки влияния легирования батокупроина М-ксенами на сопротивление слоя мы измерили IV-кривые для структуры резистора ИТО/ЭТС/буфер/Си. Удельное сопротивление (ρ) опорного стека C_{60}/VSP между электродами ИТО и Си составило $1,9 \times 10^5$ ($\pm 0,06 \times 10^5$) Ом·см⁻¹. Добавление М-ксенов значительно снизило сопротивление слоя C_{60}/VSP : М-ксены до $6,0 \times 10^4$ ($\pm 0,25 \times 10^4$) Ом·см⁻¹ для MX (0.75), что более чем в три раза меньше по сравнению с опорным устройством. Однако при высоких концентрациях М-ксенов удельное сопротивление увеличилось до $7,21 \times 10^4$ ($\pm 0,47 \times 10^4$) и $2,59 \times 10^5$ ($\pm 0,67 \times 10^4$) Ом·см⁻¹, что связано с эффектом кластеризации наноматериала.

Основным преимуществом использования композита батокупроин: М-ксены, помимо улучшения выходных характеристик перовскитных солнечных элементов (ФЭП), является повышенная стабильность работы устройств при воздействии фото- и термического стресса по сравнению с опорными устройствами. Тесты стабильности ФЭП проводились в условиях воздушной среды с инкапсулированными стекло-стекло устройствами в соответствии с протоколом ISOS[61]. Параметр T80 (время, за которое производительность устройства падает до 80% от начального уровня) использовался для оценки времени стабильной работы. Термостабильность исследовалась по протоколу ISOS-T-1 при хранении устройств в темноте в печи, нагретой до 80 °C, с периодическими измерениями IV-характеристик в стандартных условиях (1,5 AM G). Использование более высокой концентрации М-ксенов для создания буферной прослойки показало значительное улучшение термической стабильности и увеличило время T80, как это видно на рисунке 58 для КПД устройств. Для опорного образца T80 составило 330 ч, в то время как для устройства с батокупроин:М-ксены с концентрацией М-ксенов MX (1.0) это значение увеличилось до 1080 ч. Устройства с MX

(0.75) показали T80 в 790 ч. Эти данные указывают на прямую зависимость стабильности от концентрации М-ксенов в буферной прослойке, что также уменьшает динамику деградации под термическим стрессом. Снижение КПД происходило в основном за счет уменьшения $J_{кз}$ и Φ_3 , тогда как $V_{хх}$ оставалось стабильным для всех конфигураций устройств, снижаясь всего на 4–8% после 1300 ч стресса. Для опорных устройств T80 по $J_{кз}$ составило 1100 ч, в то время как MX (1.0) продемонстрировал улучшение с уменьшением $J_{кз}$ на 14% после 1300 ч термического стресса. При этом концентрация М-ксенов явно влияла на стабильность Φ_3 , где опорные устройства показали T80, равное 760 ч, а устройства с MX (0.50), MX (0.75) и MX (1.0) — 1050, 1200 и более 1300 ч соответственно. Изображения AFM подтвердили, что более плотное покрытие поверхности ETL обеспечивается при использовании MX (1.00), где максимальный размер агломерата микрочешуек М-ксенов увеличился до 221 нм (по сравнению с 135 нм для MX (0.75)). Несмотря на возможное влияние агломерации М-ксенов на сопротивление ячейки, лучшее покрытие поверхности ETL с использованием батокупроин:М-ксены обеспечило более высокую защиту от диффузии ионов при нагреве. Это указывает на необходимость дальнейшей оптимизации методов нанесения для равномерного распределения 2D микрочешуек М-ксенов, чтобы избежать агломератов и дефектов. Стабильность при фотонасыщении (по протоколу ISOS-L-2) оценивалась с использованием MPPT под LED-освещением. Для конфигурации устройства MX (0.75) наблюдалось значительно меньшее снижение мощности — всего на 4% после 2300 ч стресс-теста, что подтверждает превосходную фотостабильность этих устройств, по сравнению с опорными, для которых T80 составило 430 ч.

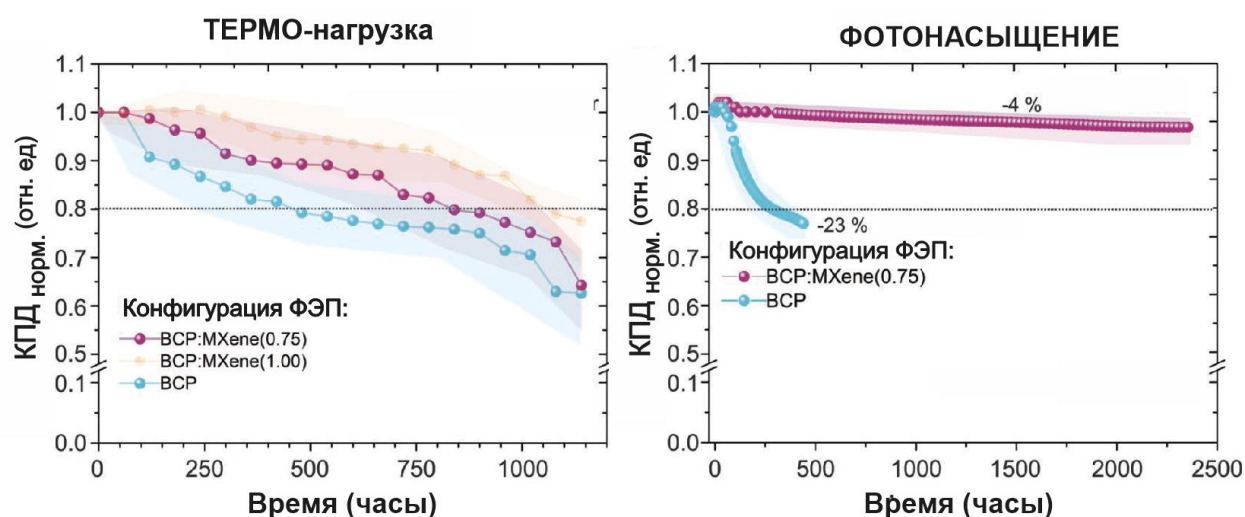


Рисунок 58 – Зависимость КПД от времени: а) термический стресс (ISOS-T-1 для инкапсулированных устройств) в зависимости от концентрации М-ксенов; б) MPPT для лучшей конфигурации ФЭП, легированных М-ксенами — MX (0.75), в сравнении с опорной конфигурацией устройства (ISOS-L-2). Линии и символы представляют производительность наиболее стабильных устройств; полупрозрачные облачные области показывают стандартное отклонение параметров для тестируемых ФЭП

Добавление М-ксенов в буферную прослойку (BCF) батокупроин (BCP) значительно улучшило стабильность перовскитных солнечных элементов (ФЭП) за счет снижения скорости деградации, связанной с рекомбинацией и миграцией ионных дефектов. В измерениях темновых IV-характеристик (рисунок 59) при термическом и световом стрессе (рисунок 60) для опорных и МХ (0.75) ФЭП было выявлено, что добавление М-ксенов уменьшает рост тока насыщения (J_0) по сравнению с устройствами без М-ксенов, что указывает на меньшую рекомбинацию зарядов в устройствах МХ (0.75).

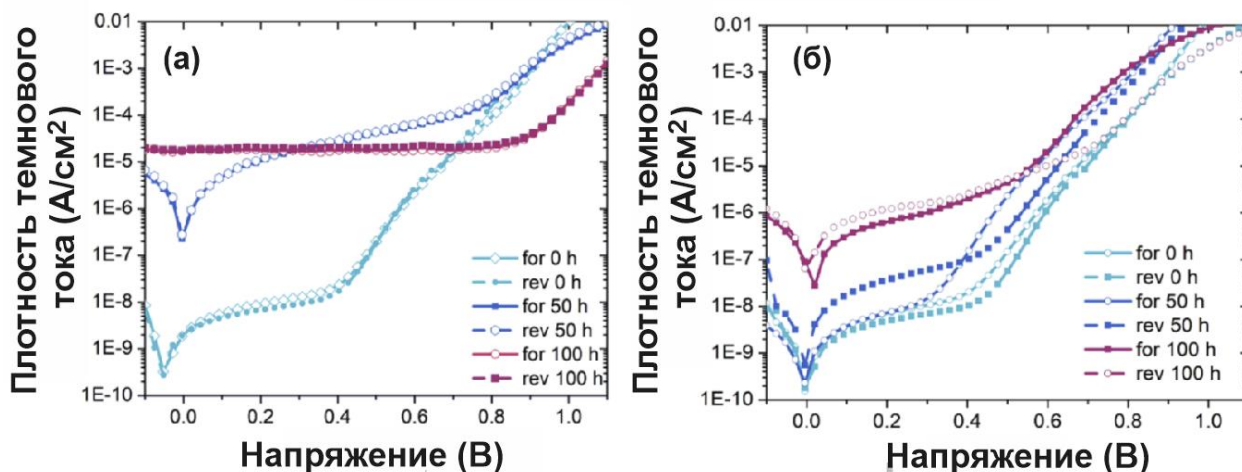


Рисунок 59 – Эволюция темновых ВАХ для опорных ФЭП (а) и устройства с промежуточным слоем ВСР-М-ксены (МХ 0.75) (б) после термообработки

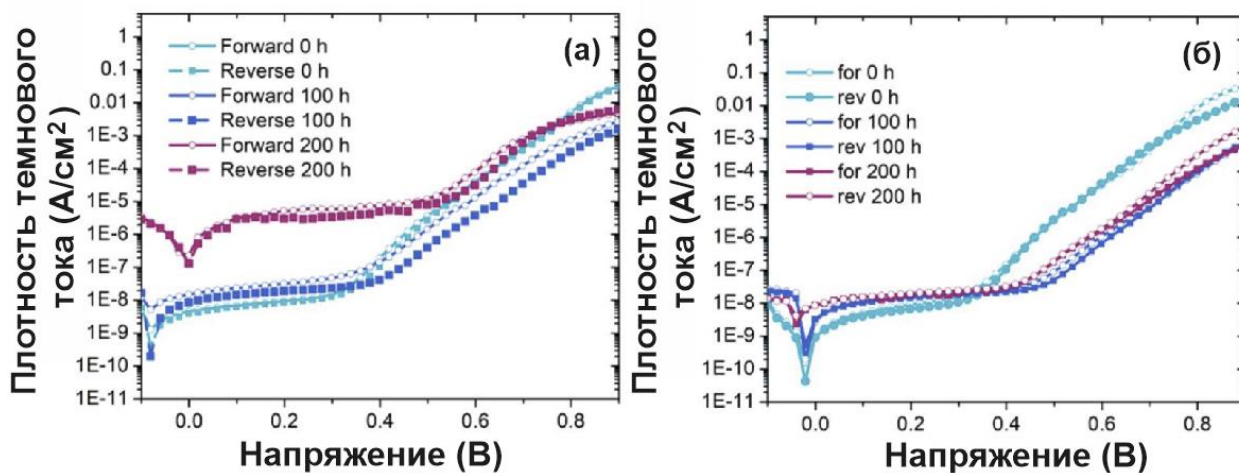


Рисунок 60 – Эволюция темновых ВАХ для опорных ФЭП (а) и устройства с промежуточным слоем ВСР-М-ксены (МХ 0.75) (б) после фотонасыщения

Миграция йода и образование дефектов, таких как PbI_2 , являются основными факторами деградации перовскитных солнечных элементов. Добавление М-ксенов в ВСР предотвращает эти процессы, снижая образование новых центров рекомбинации и улучшая химическую стабильность интерфейсов. Высокая плотность ионных дефектов в перовскитах

может инициировать электрохимическую коррозию ЗТС и электродов, но добавление М-ксенов улучшает проводимость буферной прослойки и уменьшает накопление зарядов на интерфейсе перовскит/ЭТС, что снижает деградацию.

Импедансная спектроскопия (EIS, рисунок 61) также подтвердила увеличение рекомбинационного сопротивления (R_{rec}) при добавлении М-ксенов в ВСП. Это указывает на улучшенное извлечение зарядов и уменьшение рекомбинации благодаря повышенной проводимости буферной прослойки, что способствует повышению стабильности и производительности ФЭП.

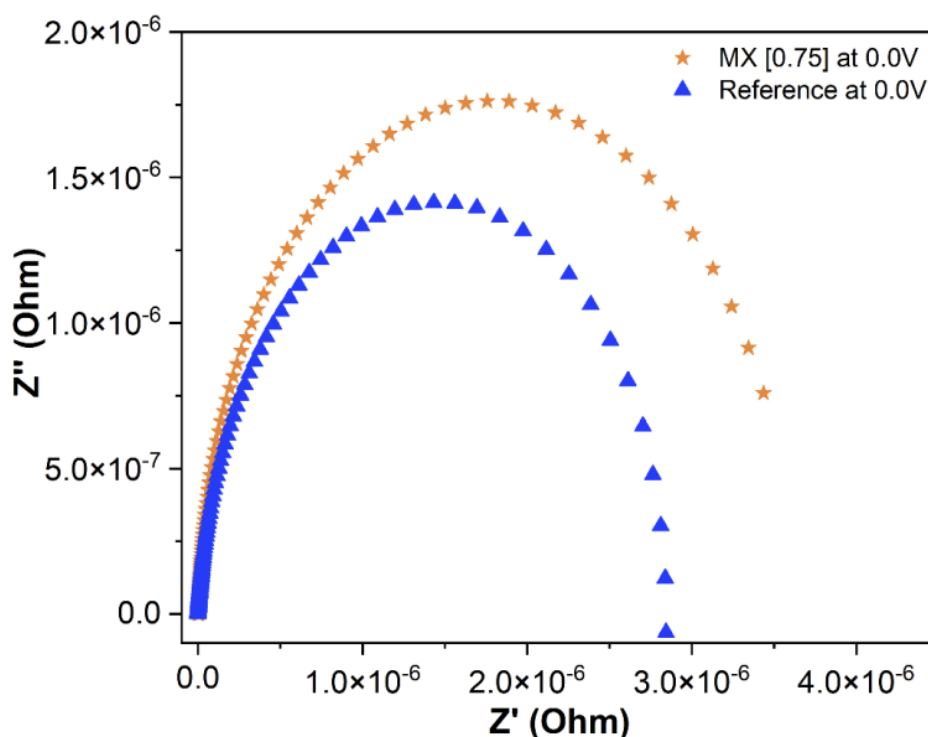


Рисунок 61 – Электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS): диаграмма Нюквиста для опорной конфигурации ФЭП и устройства с MX(0.75)

Диаметр полукруга на Z-импедансной диаграмме действительно отражает совокупное влияние различных факторов, таких как сопротивление на интерфейсах, накопление зарядов, диффузия ионов и рекомбинация, связанная с ловушками в солнечных элементах. Увеличение диаметра полукруга при использовании MX (0.75) указывает на возросшее сопротивление рекомбинации зарядов, что свидетельствует об улучшенной работе устройства. Добавление М-ксенов в буферную прослойку улучшает проводимость этой прослойки, снижая вероятность захвата зарядов на интерфейсе электронно-транспортного слоя. Как следствие, уменьшение концентрации ловушек, как в объеме, так и на интерфейсах, приводит к увеличению сопротивления рекомбинации. Измерения EIS для устройств с MX (0.75) показали большее значение площади импедансного полукруга, что, вероятно,

связано со снижением концентрации ловушек и улучшением транспортных свойств, обеспечивая более стабильную и эффективную работу солнечных элементов.

Химическая активность на интерфейсах является одной из ключевых причин деградации перовскитных солнечных элементов (ФЭП) и ухудшения их характеристик. Миграция некоординированных и летучих йодсодержащих соединений, таких как I⁻ и I₂, вызывает необратимое разложение перовскитного поглотителя с образованием побочных продуктов, таких как оксиды свинца, гидроксиды и PbI₂. Этот процесс обычно происходит под воздействием света и тепла, что приводит к структурной и интерфейсной деградации перовскитных пленок. Высокая плотность ионных дефектов инициирует электрохимическую коррозию зарядно-транспортных слоев, электродов и их интерфейсов.

Органические полупроводники на основе C₆₀ (n-типа) обеспечивают транспорт зарядов в ФЭП и пассивируют поверхностные дефекты перовскитного поглотителя, однако они не создают барьера для диффузии дефектов йода, которые могут мигрировать к металлическому электроду, вызывая его деградацию. Для изучения влияния композитного слоя батокупроин:М-ксены, блокирующего дырки, на диффузию ионов, было проведено профилирование элементов методом Оже спектроскопии для опорных структур (без эффектов воздействия устаревания и окисления) и структур после термического воздействия.

Результаты показали, что профили элементов (Ag, Pb, I, Si) в образцах батокупроин:М-ксены и опорных устройствах практически идентичны (рисунок 62). Однако в термически нагруженных образцах наблюдалось значительное расширение профиля йода в опорных устройствах, в то время как структура батокупроин:М-ксены показала значительно меньшую миграцию йода. Эти данные свидетельствуют о том, что композит батокупроин:М-ксены эффективно замедляет деградацию интерфейса, ограничивая диффузию йода и, таким образом, повышая долговечность и стабильность ФЭП.

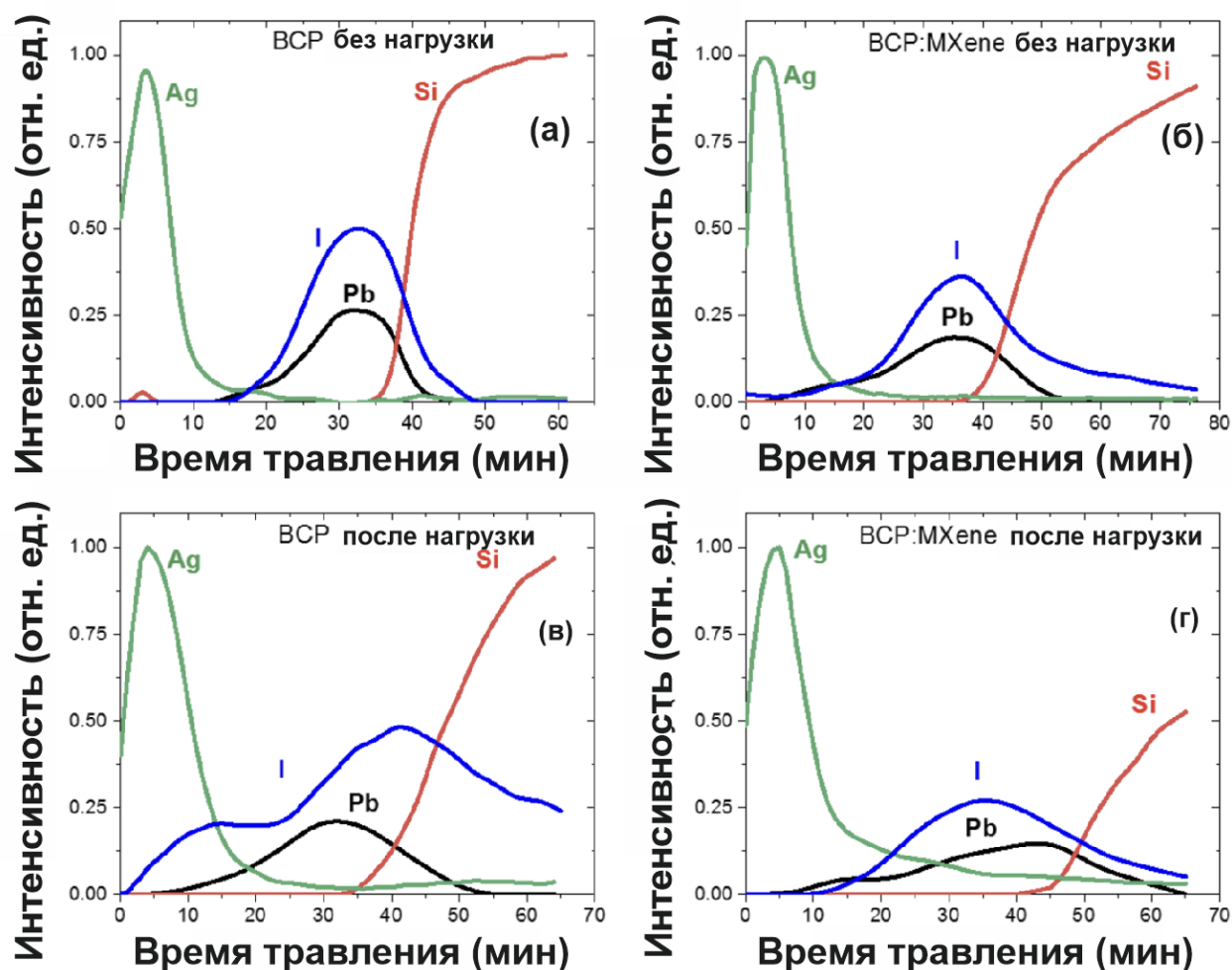


Рисунок 62 – Профиль по Оже спектроскопии в зависимости от времени травления для устройств до внешнего воздействия и после термостресса: а) устройства с батокупроином; б) устройства с батокупроином:М-ксенами; в) устройства с батокупроином после внешнего воздействия г) устройства с буфером батокупроин: М-ксены после термостресса

Мы обнаружили, что роль батокупроина в сочетании с М-ксенами критична для обеспечения равномерного распределения $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ и формирования однородного поверхностного слоя. Оптимальная концентрация М-ксенов составила 0,75 мг/мл, что позволило незначительно улучшить выходные параметры для ФЭП на основе CsFAPbI_3 , увеличив КПД с 16,45% для опорного устройства до 17,46% для устройства с батокупроин:М-ксены. Это улучшение связано с более высокой эффективностью сбора электронов и улучшенной проводимостью ЭТС. Однако основное преимущество использования слоя батокупроин:М-ксены заключалось в стабилизации устройства. Тест на термическую стабильность при 80 °C (по процедуре ISOS-T-1) показал значительное увеличение времени до 80% (T80) с 330 часов для опорного устройства до 1080 часов для устройства с батокупроин:М-ксены. Это улучшение было особенно заметно при тестировании стабильности под воздействием света при MPPT (Maximum Power Point Tracking) в воздушной среде: ФЭП с батокупроин:М-ксены показали снижение выходной мощности всего на 4% после 2300 часов непрерывного

освещения, тогда как опорные устройства достигли Т80 за 430 часов. Анализ темновых ВАХ показал, что композит батокупроин:М-ксены стабилизирует шунтирующие свойства и ректификацию под воздействием стрессовых факторов. Причиной такой стабилизации является химическое взаимодействие между низкоразмерными материалами, малыми органическими молекулами и ионными дефектами перовскита. Взаимодействие между батокупроин:М-ксены, С60 и слоями перовскита пассивирует поверхностные состояния, что препятствует долгосрочной деградации структуры. Улучшенная проводимость многослойного ЭТС при использовании батокупроин:М-ксены также уменьшает накопление зарядов на интерфейсе перовскит/ЭТС, снижая влияние деградации. Кроме того, анализ профиля по Оже спектроскопии показал, что для термически нагруженных устройств миграция йода была уменьшена в структурах с батокупроин:М-ксены по сравнению с опорными конфигурациями.

2.7 Анионное легирование для повышения стабильности перовскитных ФЭП

В данном разделе представлены результаты работы, по стабилизации фотоэлектрических перовскитных ФЭП при использовании двухкатионного состава перовскита и анионном легировании. Введение хлорида цезия (CsCl) в раствор перовскита для ЖФ кристаллизации играет комплексную роль в химической стабильности многослойной структуры устройства при фотоинжекции и внешнем тепловом воздействии.

Результаты по данному разделу работ опубликованы в работе Д.С. Саранина и соавторов [207]. Технически тонкие пленки выполнялись следующим образом. Для приготовления раствора CsFAPbI_3 использовали порошки CsI , FAI и PbI_2 в молярном соотношении 0.2:0.8:1 [207]. Для создания состава с добавлением хлора ($\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) хлор вводили путём частичной замены CsI на CsCl , при этом конечные молярные пропорции CsCl , CsI , FAI и PbI_2 составляли 0.07:0.13:0.2:1 [207]. Полученную смесь растворяли в ДМФ (в соотношении 640:360) с концентрацией 1.35 М и перемешивали при 50 °С в течение одного часа. Характеристики использованных материалов [207]:

- диметилформамид (ДМФ) — 99.80%, безводный;
- N-метилпирролидон (NMP) — 99.80%, безводный;
- этилацетат (ЕАС) — 99,0%;
- иодид свинца — 99,90%;
- иодид цезия — 99,99%;
- хлорид цезия — 99,99%;
- иодид формамидиния (FAI) — 98,0%.

Для состава перовскита $\text{CsFAPbI}_3\text{-xCl}_x$ использовалась добавка CsCl в концентрации 0.07 М, при этом концентрация CsI снижалась до 0.13 М [207]. В первую очередь, мы исследовали морфологические и оптические свойства полученных жидкостными методами CsFAPbI_3 и $\text{CsFAPbI}_3\text{-xCl}_x$ фотоактивных слоев [207]. Для оценки морфологии поверхности перовскитных пленок была применена сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (рисунок 63) [207]. В опорной конфигурации CsFAPbI_3 средний размер зерен составил 120 нм, тогда как для пленок $\text{CsFAPbI}_3\text{-xCl}_x$ он увеличился до 190 нм (рисунок 64) [207]. Добавление хлора оказалось эффективным для улучшения морфологии перовскитных слоев, что связано с образованием межфазных комплексов, замедляющих нуклеацию [207].

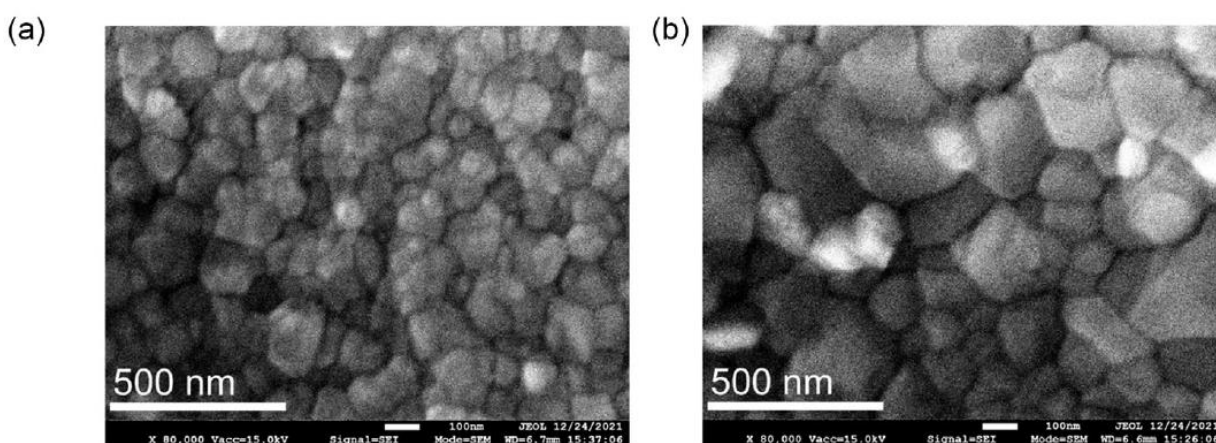


Рисунок 63 – Снимки СЭМ для тонких пленок перовскита с использованием Cl анионного легирования при введении CsCl в ЖФ цикл получения [207]

Качество нанокристаллических тонких пленок зависит от равномерного распределения центров нуклеации [207]. Использование хлорсодержащих добавок уменьшает количество центров кристаллизации благодаря замедленной нуклеации, что позволяет кристаллам расти до большего размера (рисунок 64) [207].

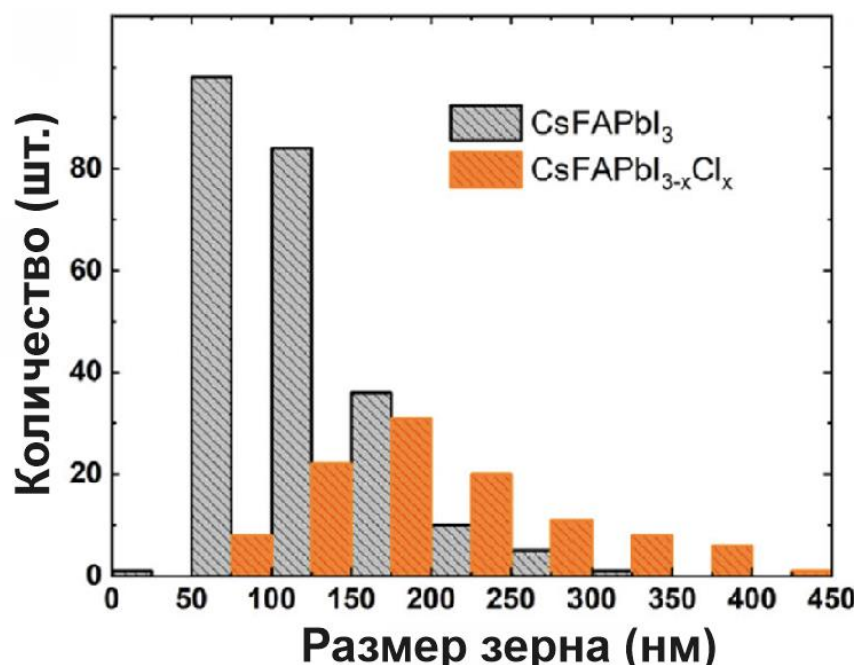


Рисунок 64 – Статистическое распределение размера зерен для тонких пленок перовскита с использованием Cl анионного легирования при введении CsCl в ЖФ цикл получения [207]

Структурный анализ изготовленных тонких плёнок показал, что добавление хлора в перовскит уменьшает параметры решётки (вычисленные методом Ритвельда) [207]: параметр решётки “а” изменился с $8.969 \pm 0.0291 \text{ \AA}$ для CsFAPbI₃ до $8.919 \pm 0.0295 \text{ \AA}$ для CsFAPbI_{3-x}Cl_x, а параметр “с” — с $11.027 \pm 0.066 \text{ \AA}$ до $10.949 \pm 0.072 \text{ \AA}$ (Таблица 5) [207]. Эти значения меньше, чем для α-фазы формамидиния йодида свинца, который использовался как опорная структура для расчётов и ожидаемого состава CsFAPbI₃ [207].

Таблица 5 – Параметры кристаллической решётки для тонких пленок перовскита CsFA [207]

Параметры ячейки	a, Å	c, Å
COD id 96-4335632	8.98	11.00
CsFAPbI ₃	8.95	11.01
CsFAPbI _{3-x} Cl _x	8.93	10.97

Различия в относительной интенсивности пиков перовскита и ИТО на рентгенограммах объясняются различиями в толщине плёнок и размере зерен [207]. Плёнка с добавлением хлора демонстрировала меньшую ширину на полувысоте (FWHM) пиков по сравнению с нелегированной плёнкой, что указывает на больший размер зерен, также подтверждённый СЭМ-изображениями [207]. Расчёты по методу Шеррера для Cs_{0.2}FA_{0.8}PbI₃ и хлорсодержащих перовскитов приведены в таблицах 6,7 [207].

Таблица 6 - Расчеты по методу Шеррера для пленок Cs_{0.2}FA_{0.8}PbI₃ [207]

Пик 2θ [°]	FWHM	k	l	D [нм]	Среднее D [нм]
13.99	0.17716	1	0	49.2256	56.93±6.55
19.86	0.1534	1	0	72.4547	
24.37	0.1917	2	0	58.4276	
28.24	0.19138	2	0	46.6371	
31.63	0.16533	2	1	62.8324	
40.35	0.22424	2	0	52.0156	

Таблица 7 - Расчеты по методу Шеррера для пленок Cs_{0.2}FA_{0.8}PbI_(3-x)Cl_x [207]

Пик 2θ [°]	FWHM	k	l	D [нм]	Среднее D [нм]	Пик 2θ [°]
14.014	0.1084	1	0	1	80.4502	72.93±7.18
19.8758	0.12779	1	0	2	86.975	
24.398	0.13669	2	0	1	81.9436	
28.2411	0.1473	2	0	2	60.5956	
31.6631	0.1501	2	1	1	69.213	
40.372	0.19972	2	0	4	58.4056	

Данные по элементному распределению представлены в таблице 8. [207]

Таблица 8 - Относительный элементный состав перовскитных пленок на основе CsFAPbI₃ и CsFAPbI_{3-x}Cl_x [207]

		N, at%	I, at%	Pb, at%	Cs, at%	Cl, at%
CsFAPbI ₃	Измерено	43.78	38.63	14.59	2.58	0.43
	Рассчитано	27.53	51.76	17.29	3.41	0.00
CsFAPbI _{3-x} Cl _x	Измерено	43.66	37.88	14.46	2.75	1.24
	Рассчитано	27.53	50.51	17.29	3.41	1.25

Для оценки влияния замещения анионов на оптические свойства перовскитных плёнок были измерены спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) [207]. Значения ширины запрещённой зоны для плёнок CsFAPbI₃ и 1.2%Cl-CsFAPbI₃, полученные из графиков Таус, составили $1,562 \pm 0,007$ эВ и $1,580 \pm 0,004$ эВ соответственно (см. рисунок 65) [207].

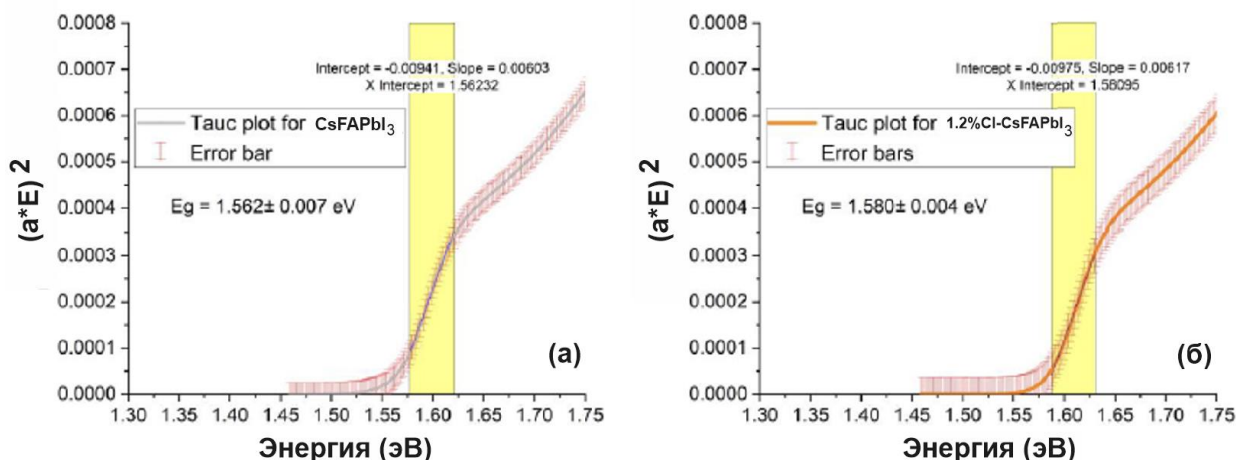


Рисунок 65 – График Таус[208] для перовскитных пленок на основе CsFAPbI₃ (а) и 1.2%Cl-CsFAPbI₃ (б) [207]

Таким образом, замена анионов при добавлении CsCl привела к небольшому синему сдвигу края поглощения ($\sim 0,018$ эВ) для перовскита CsFAPbI₃ [207]. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) показали одиночные симметричные пики для обеих конфигураций перовскитов, при этом 1.2%Cl-CsFAPbI₃ продемонстрировал синий сдвиг ($\sim 0,015$ эВ) по сравнению с CsFAPbI₃ (рисунок 66) [207]. Это увеличение ширины запрещённой зоны при добавлении CsCl указывает на включение хлора в кристаллическую структуру перовскита [207].

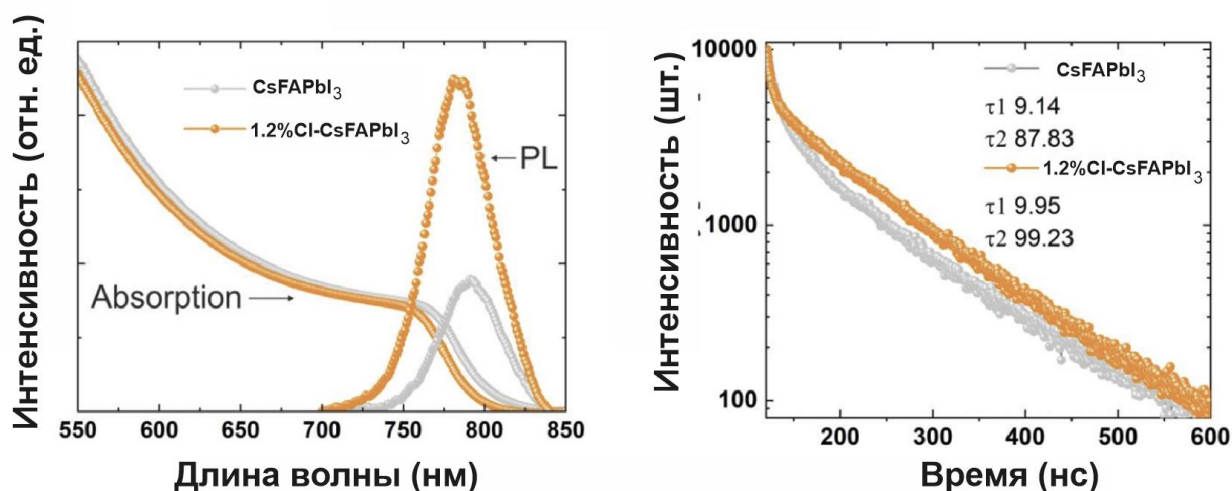


Рисунок 66 – Спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) (а), а также спектры фотолюминесценции с разрешением по времени (TRPL) для перовскитных плёнок CsFAPbI₃ и 1.2%Cl-CsFAPbI₃ (б) [207]

Роль хлора в изменении оптоэлектронных и морфологических свойств перовскитных плёнок обсуждается с начала исследований галогенидных перовскитных устройств[124,197,209,210]. В ряде исследований поднимался вопрос о неопределённости присутствия хлорида в перовскитах[196] из-за образования летучих продуктов во время кристаллизации. Для дальнейшего подтверждения наличия хлора в плёнках Cl-CsFAPbI₃ был проведён анализ с помощью энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии

(EDX) [207]. Измерения (см. таблицу 8) показали явное присутствие хлора в перовските Cl-CsFAPbI_3 с относительной концентрацией 1,2 ат. %, что подтверждает данные оптических измерений о включении хлора в структуру кристалла. В соответствии с этим дальнейшее обозначение Cl легированного перовскита будет приниматься, как $1.2\%\text{Cl-CsFAPbI}_3$ [207].

Интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) плёнок $1.2\%\text{Cl-CsFAPbI}_3$ выросла более, чем на 50% в сравнении с исходными плёнками [207]. Это связано с уменьшением поверхности межзерновых границ в плёнках $1.2\%\text{Cl-CsFAPbI}_3$ благодаря большему среднему размеру зерен по сравнению с CsFAPbI_3 [207]. В результате снижается влияние безызлучательной рекомбинации, вызванной точечными дефектами. Для изучения динамики рекомбинации носителей были проведены измерения ФЛ с временным разрешением (TRPL) [207]. Кривые затухания ФД анализировались при низкой интенсивности возбуждения (эквивалентной 1 солнечному излучению) [207]. Кривая затухания ФК демонстрирует две области, соответствующие бимолекулярной рекомбинации (короткие времена) и мономолекулярной (дефект-ассоциированной) рекомбинации (длительные времена) [207]. Динамика носителей заряда описывается уравнением (2) [207]:

$$\frac{dn}{dt} = A \cdot n - B \cdot n^2 - C \cdot n^3 \quad (2)$$

где A , B и C — это коэффициенты скорости мономолекулярной, радиационной и

Оже-рекомбинации соответственно,

n — плотность носителей заряда,

t — время

Мономолекулярная рекомбинация связана с дефектами в перовските; чем больше дефектов, тем быстрее затухание [207]. Значения, полученные из данных TRPL, показали увеличение времени затухания с 81,83 нс для CsFAPbI_3 до 99,23 нс для $1.2\%\text{Cl-CsFAPbI}_3$ (+13%) [207]. Это свидетельствует о том, что замещение анионов хлором эффективно подавляет ловушки, связанные с безызлучательной рекомбинацией, снижая плотность дефектов. Согласно данным РФА и оптическим измерениям, можно предположить, что легирование хлором приводит к включению Cl^- в кристаллическую структуру FAPbI_3 с равномерным распределением атомов в объёме [207]. Как показали исследования Ларини и соавторов [194], хлориды диффундируют в объём перовскита, повышая совершенство кристаллов и пассивируя дефекты, такие как междоузлия и антиструктурные дефекты, связанные с йодом.

ФЭП с р-і-п архитектурой были изготовлены в следующей послойной ориентацией: стекло/ITO/NiO/перовскитный поглощающий слой/C60/батокупроин/Cu [207]. Для исследования приборных параметров ФЭП на основе CsFAPbI_3 (опорный) и $1.2\%\text{Cl-CsFAPbI}_3$

(легированный хлором) мы провели вольтамперные измерения в стандартных условиях (1.5 АМ G, 100 мВт/см²) с освещением солнечным симулятором (класс AAA, источник с ксеноновой лампой) [207]. Были изготовлены ФЭП с добавлением CsCl в концентрациях 3,5; 7,0 и 10,5 мол. %, и наилучшие показатели КПД были достигнуты при концентрации 7%, как показано на диаграммах в виде бокс-чартов на рисунке 67 [207]. Учитывая оптимальное значение, в дальнейших обсуждениях мы будем ссылаться на концентрацию 7% [207].

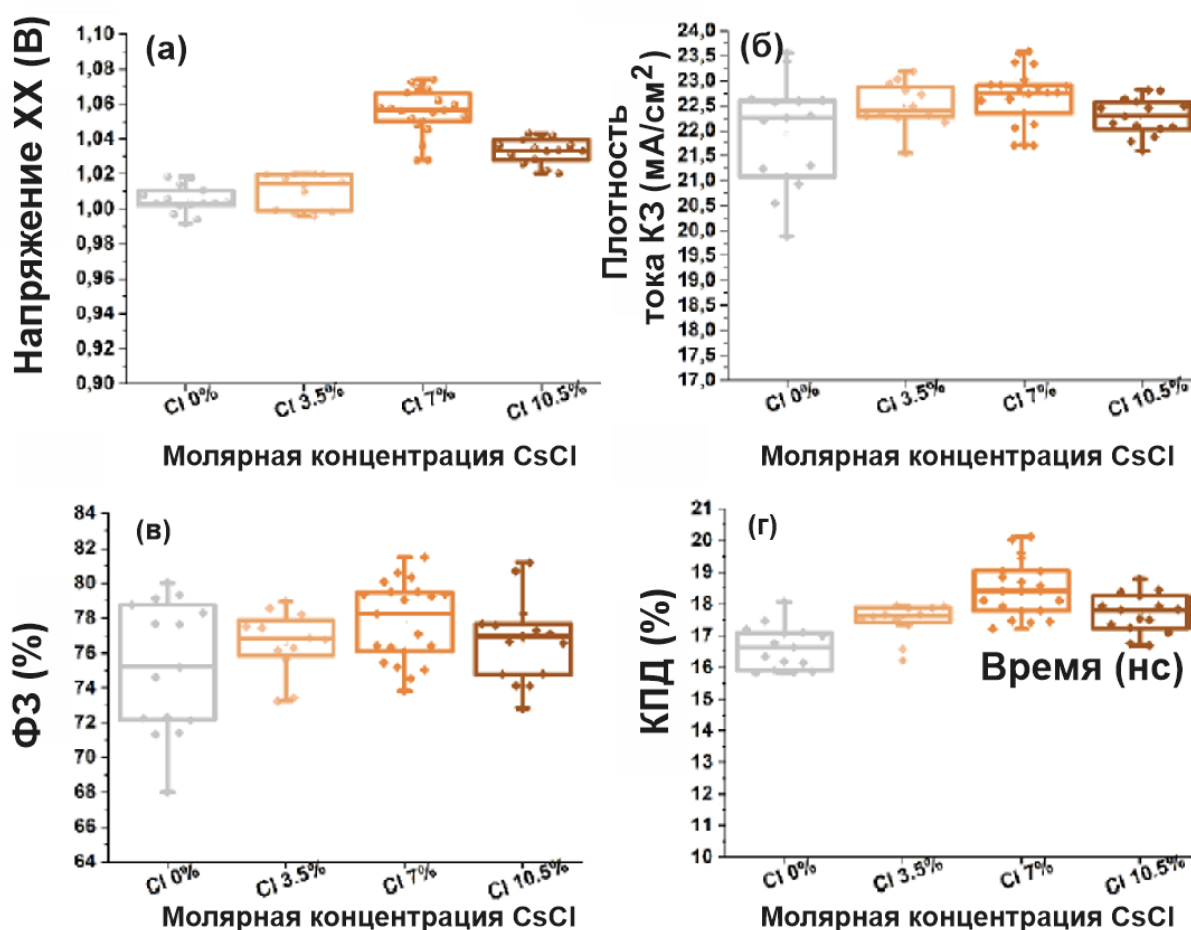


Рисунок 67 – Диаграмма размаха фотоэлектрических параметров: а) V_{xx} , б) $J_{кз}$, в) ФЗ, и г) КПД, для малых по площади (0,14 см²) ФЭП на основе CsFAPbI₃ и 1.2%Cl-CsFAPbI₃ с концентрацией Cl 0%, 3,5%, 7%, 10,5% [207]

Средние значения напряжения холостого хода (V_{xx}) увеличились с 1.006 ± 0.007 В для опорных устройств до 1.057 ± 0.013 В для устройств, легированных хлором [207]. Используемый подход позволил увеличить средние значения плотности тока короткого замыкания ($J_{кз}$) и коэффициента заполнения (ФЗ) ВАХ. В результате КПД лучшего (среднего) устройства выросло с 18,06% (16,7%) для опорного ФЭП до 20,13% (18,5%) для ФЭП, легированных хлором. ВАХ для ФЭП с наивысшим показателем КПД среди серии образцов представлены на рисунке 68. Анализ спектров внешней квантовой эффективности для изготовленных ФЭП [207]. Рисунок 68 показывает более высокие значения для устройств на

основе 1.2%Cl-CsFAPbI₃, с пиковым значением 88% при 570 нм, по сравнению с опорными ФЭП. Внимательное изучение спектров ВКЭ показывает смещение края в длинноволновой области. Для ФЭП, легированных хлором, наблюдалось смещение в синюю область на примерно 7 нм (~0,005 эВ) по сравнению с опорными устройствами. Оценка величины смещения выполнена с помощью линейной аппроксимации затухания ВКЭ в длинноволновой области и представлена на рисунке 68(в) [207]. Это коррелирует со сдвигом в синюю область для поглощения и фотолюминесценции. Интегрирование спектров ВКЭ дало значения $J_{\text{кз}}$ 22,1 мА/см² для 1.2%Cl-CsFAPbI₃ ФЭП и 21,2 мА/см² для CsFAPbI₃, что хорошо согласуется с данными по IV-характеристикам [207]. Стабилизация максимальной плотности мощности для обеих конфигураций ФЭП показала отсутствие эффектов пропитывания светом (рисунок 68(г)) [207].

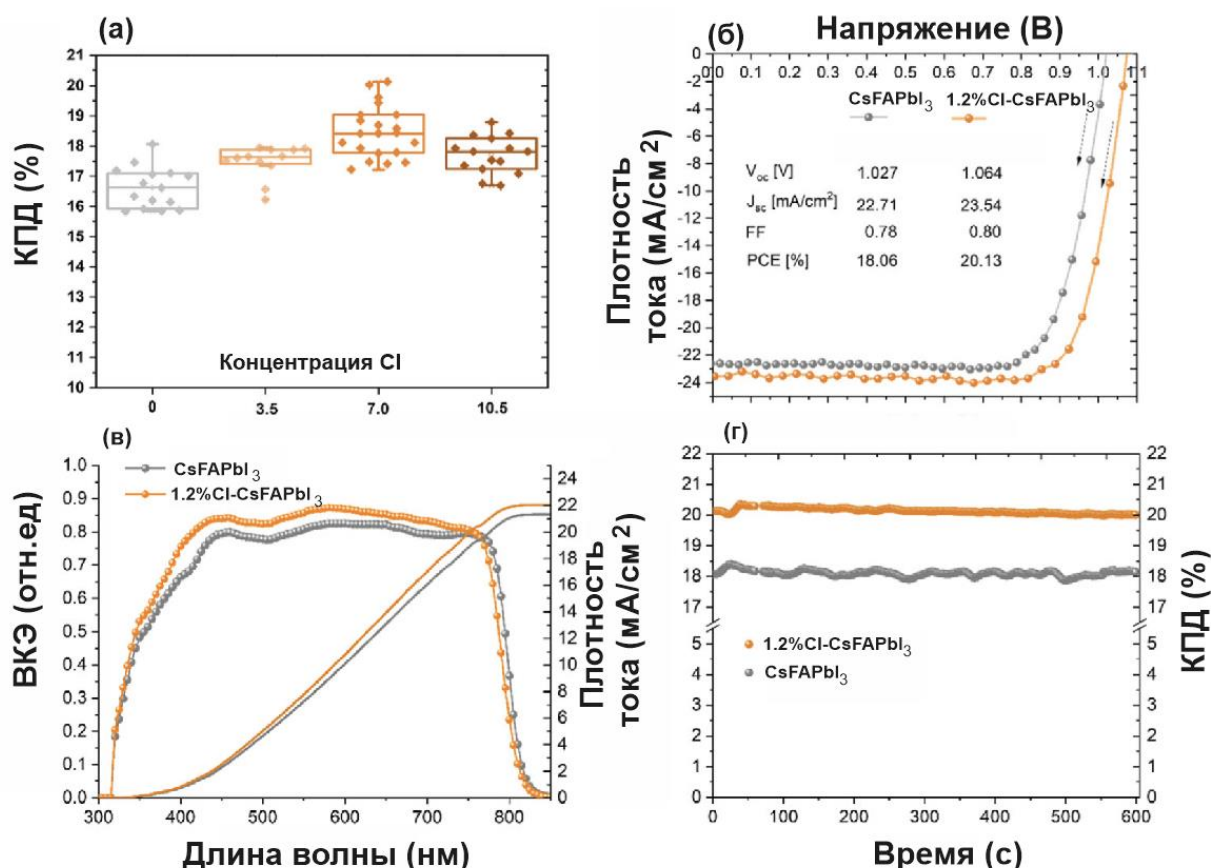


Рисунок 68 – а) Приборные характеристики малых ФЭП (0,14 см²) на основе CsFAPbI₃ и 1.2%Cl-CsFAPbI₃ статистический график для ФЭП, изготовленных с различной молярной концентрацией CsCl в прекурсорном растворе, б) ВАХ для лучших устройств, в) спектры внешней квантовой эффективности, и г) стабилизация значений максимальной мощности под воздействием света [207]

Основным фактором увеличения КПД для 1.2%Cl-CsFAPbI₃ ФЭП является повышение $V_{\text{хх}}$. Теоретически, значение $V_{\text{хх}}$ определяется шириной запрещённой зоны поглопителя и разностью между квазиуровнями Ферми для электронов и дырок (E_{fn} и E_{fp}) под

освещением, что связано с безызлучательной рекомбинацией. В данном случае увеличение V_{xx} связано с увеличением ширины запрещённой зоны (E_g) для 1.2%Cl-CsFAPbI₃ (с 1.538 эВ у опорного перовскита до 1.555 эВ у легированного хлором) и снижением безызлучательной рекомбинации, что подтверждается измерениями TRPL.

Были проведены измерения стабильности в атмосферных условиях для инкапсулированных устройств (см. рисунок 69), следуя протоколу ISOS-L-2 [207]. Была оценена стабильность работы устройств при непрерывном освещении на условиях работы при максимальной мощности, температура образцов составляла $63 \pm 1,5$ °C [207]. Тесты на фотонагрузку проводились до достижения T_{80} , что означает время достижения 80% от первоначальной максимальной мощности [207]. Относительные изменения P_{max} для тестируемых малых ячеек представлены на Рисунке 69 [207]. Тесты на стабильность проводились для партий ФЭП и модулей [207]. Мы измерили стабильность 12 устройств для малых ФЭП (0,14 см²). Опорные ФЭП показали $T_{80} = 1128$ ч, тогда как устройства на основе 1.2%Cl-CsFAPbI₃ продемонстрировали значительное увеличение стабильности с $T_{80} > 3479$ ч, что более чем в 3 раза превышает показатель для опорных образцов [207].

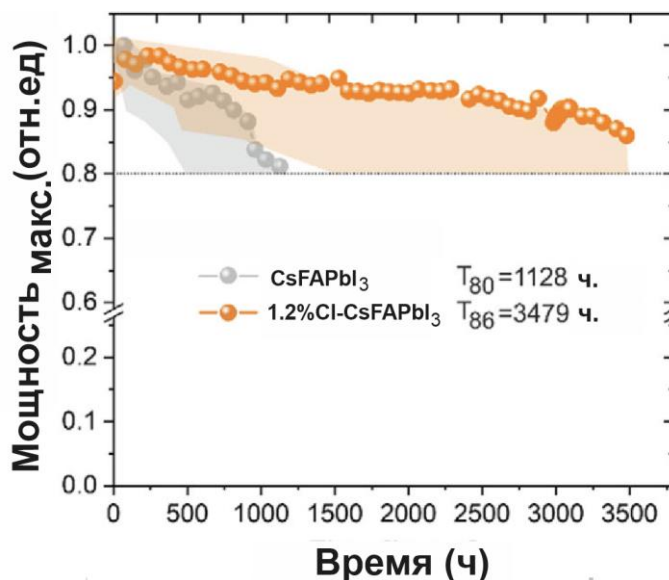


Рисунок 69 – Отслеживание максимальной мощности для ФЭП малой площади— 0,14 см² [207]

Чтобы исследовать причины стабилизации для Cl-легированных ФЭП, мы изучили изменения структурных свойств и возможные химические взаимодействия в многослойной структуре устройства при непрерывном воздействии света и тепла [207]. Разложение галогенидных перовскитных абсорберов с образованием летучих продуктов и ионных дефектов является значительным фактором нестабильности [207]. Перовскитные композиции с высоким содержанием формамидиниевого катиона считались перспективным решением для повышения термической стабильности по сравнению со стандартными составами на основе

метиламмония [207]. Тепловое разложение с образованием формамида и HCN также наблюдалось для этих композиций [211,212]. Мы проанализировали данные РФА как для CsFAPbI₃, так и для 1.2%Cl-CsFAPbI₃ (показаны на Рисунке 70) [207], которые были измерены после 350 и 700 часов облучения [207]. Исходные устройства без хлора, несмотря на наличие пиков ITO и перовскита на дифрактограмме, также показывают небольшое количество фазы PbI₂ [207].

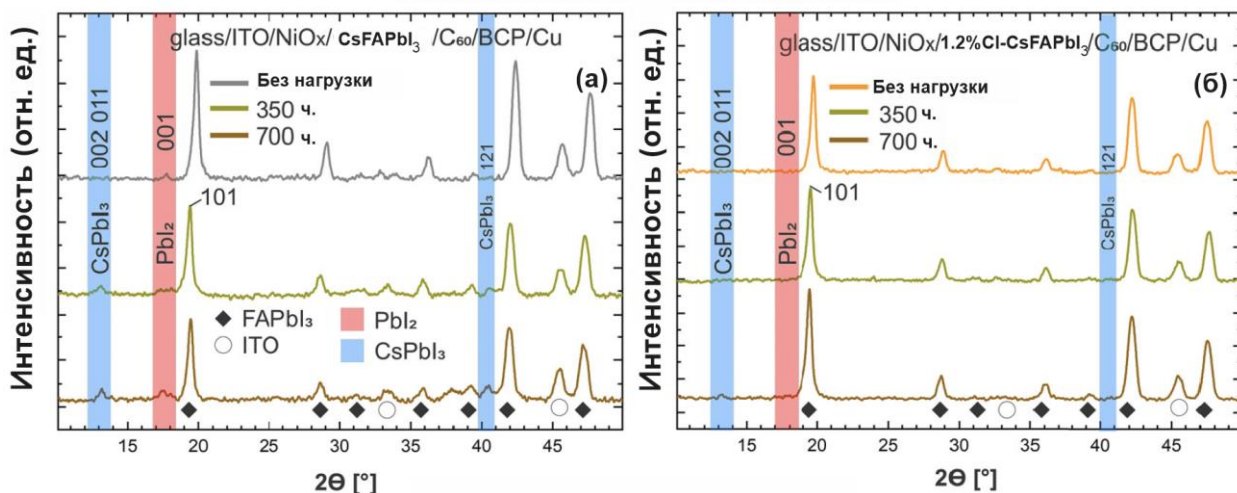


Рисунок 70 – Сравнение фазового состава ФЭП до и после 350 и 700 часов облучения светом для а) перовскита CsFAPbI₃ и б) Cl-легированного перовскита 1.2%Cl-CsFAPbI₃ [207]

Устройства с добавлением хлора не имели этого пика до облучения. После 350 часов облучения мы наблюдали образование фазы CsPbI₃ в устройствах без добавки хлора, тогда как устройства с 1.2%Cl-CsFAPbI₃ показывали очень низкоинтенсивный пик фазы CsPbI₃ [207]. Также был выявлен другой путь деградации устройства по спектрам ИК-Фурье для устройств без тыльного металлического электрода, как показано на рисунке 71 [207].

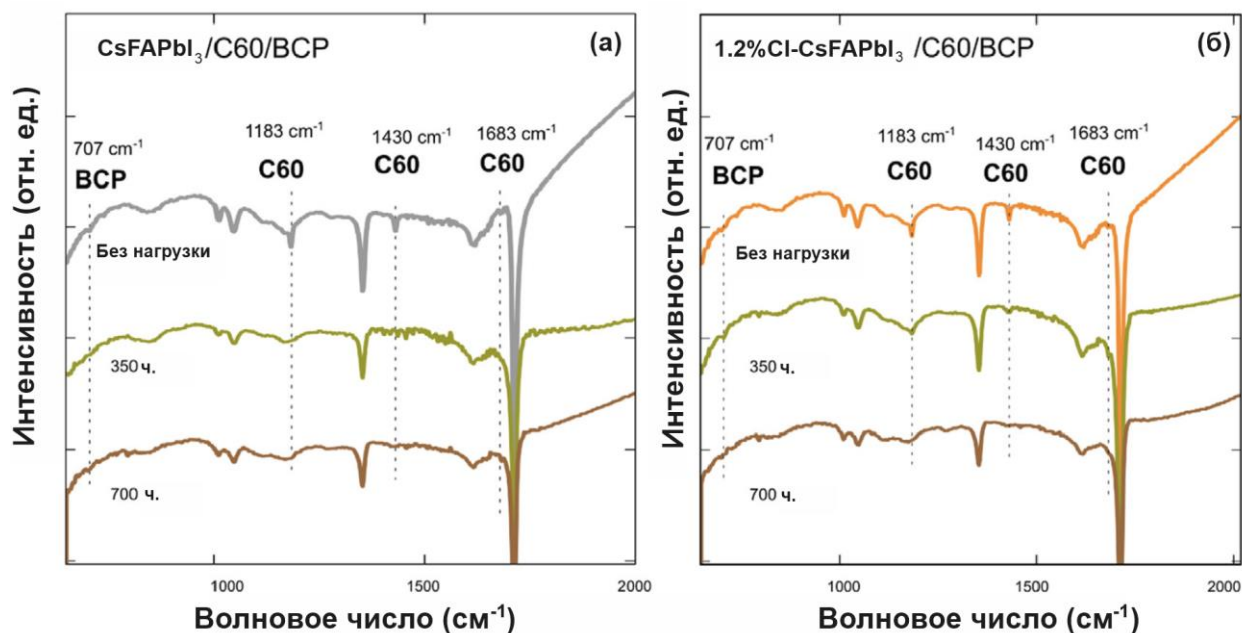


Рисунок 71 – Сравнение ИК-Фурье спектров перовскитных ФЭП до и после 350 и 700 часов светового облучения для а) перовскита CsFAPbI₃ и б) легированного хлором перовскита 1.2%Cl-CsFAPbI₃ [207]

Полосы, связанные с C₆₀, при 1183, 1430 и 1683 см⁻¹, а также одиночная низкоинтенсивная полоса ВСР при 707 см⁻¹ четко обнаруживаются на подготовленных устройствах с и без добавления хлора [207]. Однако после 350 часов светового облучения эти полосы исчезают на устройствах без хлора. На устройствах с хлором наблюдается уменьшение интенсивности этих полос, но присутствие C₆₀ все еще заметно [207]. Следовательно, можно сделать вывод, что C₆₀ вступает в реакцию либо с продуктами деградации перовскита (HI, I₂), либо с ВСР [207]. Есть сообщения о различных реакционных путях для C₆₀ с ароматическими аминами, такими как ВСР, но почти все они требуют начального шага с галогенированием [207]. Наиболее описанный путь связан с реакцией с бромом; однако реакция между C₆₀ и хлором также возможна, как и реакция с йодом в присутствии монохлорида йода (ICl) [207]. Это соединение может образоваться из молекулярного йода и хлора при температуре 45 °С, что может происходить в условиях светового облучения [213]. Мы можем предположить, что в случае CsFAPbI₃ деградация идет через образование CsPbI₃, тогда как в случае легированного хлором перовскита C₆₀ реагирует с ICl и затем может взаимодействовать с ВСР [213]. Пока неясно, что происходит с C₆₀ в нелегированном хлором перовските, но некоторые поверхностные частицы могут проникать в перовскит со временем и становиться недетектируемыми методом FTIR, который мы использовали [207]. Более того, можно предположить, что галогенированный C₆₀ может иметь повышенную плотность межфазных дефектов из-за различного или неравномерного распределения

поверхностного заряда по сравнению с исходной пленкой C_{60} , что может повлиять на транспорт заряда [207].

Таким образом, было исследовано влияние хлоридной анионной инженерии на оптические и структурные свойства двойного катионного перовскита, а также на стабильность и производительность перовскитных солнечных элементов (ФЭП) и модулей. Анализ РФА показал, что добавление хлора уменьшает параметры решётки и улучшает полуширину (FWHM) дифракционных пиков за счёт увеличения среднего размера зерен. Эти изменения в тонких плёнках $1.2\%\text{Cl-CsfAPbI}_3$ привели к увеличению ширины запрещённой зоны с 1.561 эВ (для опорного образца) до 1.578 эВ. Данные ФЛ и измерения времени жизни носителей заряда продемонстрировали улучшение качества кристаллов в хлорсодержащих перовскитных плёнках. Мы предполагаем, что распределение атомов хлора в объёме поглощающих плёнок также положительно влияет на качество интерфейсов, заполняя ловушки, такие как междоузлия и антиструктурные дефекты, связанные с анионами перовскита. Эти улучшения привели к повышению производительности и стабильности ФЭП на основе $1.2\%\text{Cl-CsfAPbI}_3$. Легированные хлором устройства достигли максимального КПД более 20%, что на 11% больше, чем у опорных ФЭП на основе CsfAPbI_3 . Легирование хлором незначительно увеличило ширину запрещённой зоны, что способствовало росту V_{xx} и улучшению сбора заряда, что отразилось на увеличении $J_{\text{кз}}$. Основное преимущество хлоридной анионной инженерии заключается в стабилизации работы устройства при длительном световом облучении. Инкапсулированные ФЭП с легированным хлором поглотителем сохраняли 80% от начальной производительности более 3479 часов при непрерывном световом облучении в воздушной среде, тогда как для опорных устройств этот показатель составил 1180 часов.

Результаты рентгеновской и ИК-спектроскопии дали новые данные о роли хлоридной анионной инженерии в стабилизации работы устройств. Мы установили, что легирование хлором препятствует образованию фаз PbI_2 и CsPbI_3 после световой обработки и подавляет процесс галогенирования электронно-транспортного слоя на основе C_{60} .

2.8 Жидкофазная модификация гетероструктуры p-p⁺ с использованием органических полупроводников

Поглощающие пленки на основе галогенидных перовскитов подвергаются процессам разложения при воздействии тепла и света, что приводит к образованию летучих соединений (ФА или МА), йода и других побочных продуктов. Это может вызывать интенсивные процессы коррозии и окисления, что дополнительно влияет на стабильность ФЭП.

Антиструктурные дефекты (I–Pb), междоузельные атомы йода и металлические (свинцовые) кластеры могут создавать глубокие дефектные состояния[214]. Накопление дефектов на интерфейсах приводит к потерям энергии из-за безызлучательной рекомбинации и иницирует электрохимические взаимодействия в структуре устройства. Для снижения активности дефектов на интерфейсах перовскитных солнечных элементов критически важно разрабатывать методы пассивации[215]. Интерфейсная инженерия является важной стратегией для повышения характеристик перовскитных солнечных элементов (ФЭП), и недавно было показано, что органические молекулы самособирающихся мономолекулярных слоёв (О-СМС) являются эффективными для этих целей. О-СМС представляют собой упорядоченные молекулярные структуры толщиной в одну или несколько молекул, образованные при адсорбции активных поверхностно-активных веществ на твердой поверхности[216]. О-СМС используются в качестве материалов транспорта дырок в $p\text{-}p^+$ гетероструктурах перовскитных ФЭП. О-СМС снижают темпы поверхностной рекомбинации дефектов перовскита и влияют на дипольный момент на границе раздела, что приводит к изменению работы выхода (WF) поверхности[217–219]. Один из способов использования О-СМС в ФЭП — это модификация дырочных транспортных слоев (ДТС) на основе NiO для улучшения переноса дырок от фотоактивного слоя к аноду. Это также создает энергетический барьер, предотвращающий перенос электронов и рекомбинацию зарядов. Свойства О-СМС определяются специфическими взаимодействиями между реактивными группами, известными как якорные группы функциональной молекулы, и материалом подложки, которым может быть NiO или поверхность электрода[220]. В общем, молекулы, используемые для О-СМС, состоят из трех основных структурных частей[221]: (1) якорная группа, которая соединяется через (2) промежуточную группу с (3) терминальной единицей, ответственной за перенос зарядов и энергетические уровни. Часто используемые якорные группы — это остатки органических и органофосфорных кислот, так как они образуют достаточно прочные связи с оксидами металлов. Производные трифениламина (ТРА) и карбазола часто используются в качестве терминальных групп в О-СМС благодаря их подходящим уровням НОМО для переноса дырок[222–224].

Однопереходные ФЭП с ДТС на основе О-СМС, достигли эффективности преобразования энергии (КПД) более 24%[225]. О-СМС могут быть тонко настроены путем изменения размеров молекул и оптимизированы за счет модуляции уровня энергии, смачиваемости и взаимодействия с поверхностью. Между тем роль О-СМС в стабилизации интерфейсов и изменении параметров дефектов в перовскитных солнечных элементах еще недостаточно изучена. Применение материалов О-СМС является перспективным для инженерии интерфейсов между перовскитными поглотителями и неорганическими

транспортными слоями зарядов. Тонкие пленки оксида никеля являются стандартными материалами для р-і-п перовскитных солнечных элементов. NiO — это материал с широкой запрещенной зоной ($E_g > 3,5$ эВ), имеет большое значение потенциала ионизации ($> 5,0$ эВ) и относительно высокую подвижность дырок для нанокристаллических слоев. Однако наличие поверхностных состояний и заряженных дефектов не обеспечивает пассивацию интерфейса с перовскитными поглотителями, что приводит к электрохимическим взаимодействиям.

В данном разделе представлено комплексное исследование применения О-СМС для улучшения стабильности и производительности перовскитных ФЭП на основе NiO. Синтез новых органических материалов и исследование свойств новых материалов проводилось в интенсивном взаимодействии с группой под руководством д.х.н. Юрия Николаевича Лупоносова (Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН). Под руководством автора данной диссертации проводились работы интеграции О-СМС в перовскитные ФЭП и исследование режимов работы, эффектов пассивации и изменений стабильности устройств. Результаты работы представлены в публикации [226].

Для получения релевантных материалов для транспорта дырок необходимо выполнить определенные общие требования. Эти требования включают термическую, фото- и электрохимическую стабильность, высокую подвижность дырок и подходящий уровень НОМО для переноса дырок из перовскита к электроду. Важно избегать «паразитного» поглощения в спектральной области поглощения перовскита для р-і-п архитектуры.

Чтобы удовлетворить вышеуказанные требования был синтез 5-[4-(дифениламин)фенил]тиофен-2-карбоновой кислоты (ТРАТС). Терминальная единица ТРАТС основана на трифениламин — материале с подходящим уровнем НОМО (высшая заполненная молекулярная орбиталь - ВЗМО) и хорошей подвижностью дырок в нелегированном виде. Карбоксильная группа служит якорной группой, потенциально создавая лучшее контактное взаимодействие с электродом [227]. Молекула трифениламина соединена с якорной группой через тиофеновый π -мостик, где фрагмент тиофенового разделителя важен для регулировки уровня НОМО и улучшения свойств переноса дырок [228]. В то же время основной тренд в синтезе материалов оставался направленным на разработку самых простых и потенциально коммерчески применимых синтетических маршрутов с наименьшим числом шагов, так что ТРАТС может считаться одним из самых простых материалов О-СМС с точки зрения синтеза.

Подробное описание синтеза представлено в оригинале публикации. В текущем разделе будет проведено описание и анализ изменения режимов работы устройств и верификации эффектов пассивации фронтальной гетероструктуры для сбора фотоносителей р-

типа. Схематичное изображение О-СМС – ТРАТС представлено на рисунке 72.

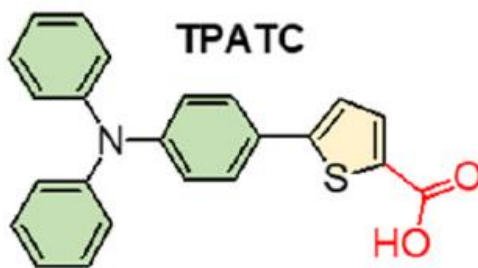


Рисунок 72 – Схематичное изображение молекулы О-СМС - ТРАТС

ТРАТС является кристаллическим материалом с высокой температурой плавления (240 °С) и высокой термической и термоокислительной стабильностью (выше 260 °С). Полученный О-СМС поглощает свет в диапазоне 350–450 нм, поэтому он практически не препятствует поглощению света видимого диапазона - активным слоем. Согласно данным циклической вольтамперометрии (данные ИСПМ РАН), уровень энергии НОМО у ТРАТС (-5,4 эВ) подходит для инъекции дырок из перовскита в NiO.

Для определения специфических свойств синтезированного органического самосборного мономолекулярного слоя (О-СМС) исследование было проведено последовательно на тонкопленочных структурах NiO/ТРАТС, многослойных структурах с перовскитом и приборных структурах. Для изучения поверхностных свойств тонкопленочных структур ИТО/NiO и ИТО/NiO/ТРАТС использовалась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (рисунок 73). Согласно спектрам пленок NiO, осажденных из раствора, можно обнаружить преобладание мультиплета, характерного для оксида никеля. Форма мультиплета в образцах ИТО/NiO и ИТО/NiO/ТРАТС отличается от чистого NiO увеличенным вкладом в спектр компонентов на BE = 855.6 эВ и 861.0 эВ. Отклонения от спектра чистого NiO на указанных энергиях связи часто интерпретируются как вклад связывания никеля с гидроксильными группами, образующимися при взаимодействии с атмосферой или растворителем во время обработки раствором, или как результат связывания Ni³⁺ с кислородом. На рисунке 74 показаны спектры высокого разрешения C1s для обеих конфигураций образцов. В образце ИТО/NiO присутствие основных пиков C1s с C–O, C–C, C–H и C=O связями можно отнести к поглощенным органическим загрязнениям из атмосферы. В образце ИТО/NiO/ТРАТС наблюдается значительное увеличение интенсивности сигналов C–N и C–S. Анализ спектров РФЭС показал, что атомная концентрация углерода увеличивается с 19,76% до 50,82% при наличии О-СМС покрытия на поверхности пленки NiO. В образце ИТО/NiO/ТРАТС также присутствуют связи C–N и C–S. Спектры высокого разрешения серы и азота, показанные на рисунке 78 соответственно, показывают специфические

энергии связывания S2р на 163.8 эВ и N1s на 399.2 эВ, что подтверждает природу их связывания с углеродом и отсутствие связывания с другими компонентами на поверхности NiO. Оба образца демонстрируют присутствие хлора, связанного с никелем (BE = 198.3 эВ), что указано на рисунке 74.

Предполагается, что эта особенность возникла из-за использования хлорида никеля в качестве прекурсора для изготовления пленок NiO. Позиция пика хлора 2р на 198.3 эВ обычно приписывается ионной связи хлора, однако, в ТРАТС хлор отсутствует. Интенсивность этого пика ниже в слое NiO/ТРАТС по сравнению с чистой пленкой NiO, что указывает на его происхождение с поверхности NiO. Эффективная длина аттенюации (EAL) пленки NiO для излучения с энергией 445 эВ (соответствует энергии связи In3d) составляет 1.2 нм, что контрастирует с измеренной профилометрией толщиной пленки 14 нм. Это указывает на наличие микропроколов в прослойке ТРАТС. Морфология поверхности NiO с использованием О-СМС была проанализирована с помощью атомно-силовой микроскопии (AFM).

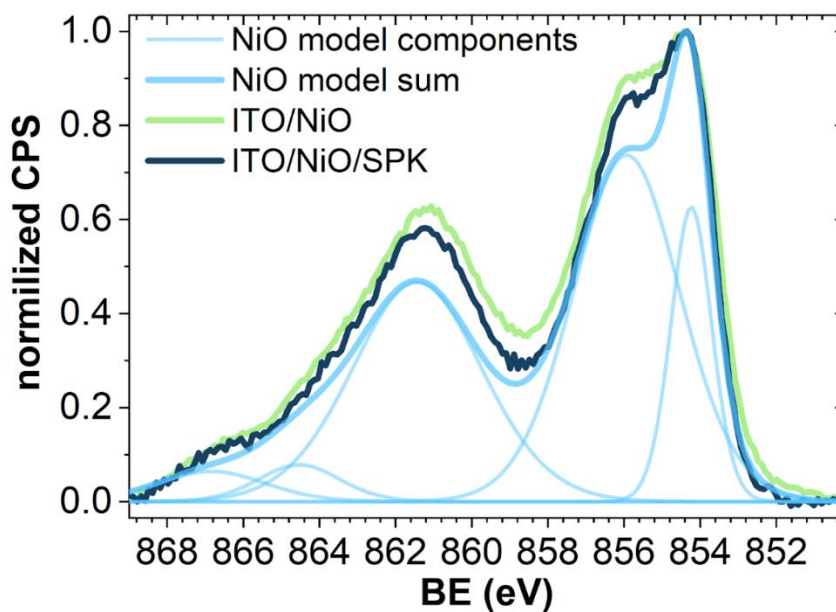


Рисунок 73 – Уровни HR Ni2р в пленках ITO/NiO и ITO/NiO/ТРАТС

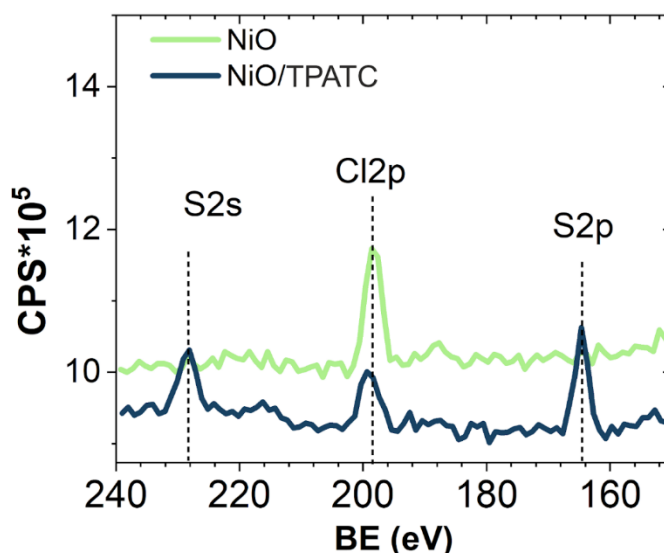


Рисунок 74 – Спектр фотоэмиссии в области Cl2p для пленок ИТО/NiO и ИТО/NiO/TPATC

Наличие тонкого слоя TPATC не продемонстрировало заметных изменений на нанокристаллической поверхности NiO, а значения средней шероховатости (R_a) оказались практически идентичными: 1.97 ± 0.17 нм для ИТО/NiO и 2.0 ± 0.25 нм для ИТО/NiO/TPATC. Измерения контактного угла воды показали, что средний угол для структуры ИТО/NiO/TPATC составил 58° , тогда как для эталонной подложки (ИТО/NiO) угол был равен 20° . Включение прослойки TPATC снизило поверхностную энергию подложки NiO за счет ориентации гидрофобного полюса TPATC на поверхности пленки. Значения работы выхода (WF) пленок NiO и NiO/TPATC были определены с помощью зондовой микроскопии (КЗМ). Для NiO/TPATC работа выхода увеличилась до 5.08 ± 0.1 эВ по сравнению с 4.86 ± 0.1 эВ для эталонной пленки NiO. Энергетические различия ($\Delta\zeta$) между уровнем Ферми (E_f) и максимумом валентной зоны (VBM) были извлечены из РФЭС спектров, и результаты показали, что для NiO $\Delta\zeta$ составило 0.552 эВ, а для NiO/TPATC — 0.329 эВ. Ширина запрещенной зоны (E_g) NiO была извлечена из графика Таус для спектров поглощения пленки и использовалась для расчета минимальной энергии проводимости (CBM). Энергетические диаграммы для NiO и NiO/TPATC ДТС структур были представлены на рисунке 75.

Фазовый состав 1.2%Cl-CsFAPbI₃, нанесенного на подложки ИТО/NiO и ИТО/NiO/TPATC, был исследован с помощью рентгеновской дифракции (рисунок 76). Оба образца показали соответствие тетрагональной фазе β -FAPbI₃. Анализ РФА не выявил значительных различий в кристаллической структуре перовскита между образцами с и без TPATC, что указывает на отсутствие влияния модификации поверхности NiO на кристаллизацию фотоактивного перовскита. Для оценки оптических свойств структуры с TPATC были проведены измерения спектров поглощения и фотолюминесценции (ФЛ). Ширина

запрещенной зоны для многослойных структур с 1.2%Cl-CsFAPbI₃, извлеченные из графика Таус, составила 1.584 эВ для NiO и 1.586 эВ для NiO/TPATC. Интенсивность сигнала ФЛ оказалась на 40% выше для перовскита, кристаллизованного на NiO/TPATC, что указывает на подавление процессов безызлучательной рекомбинации на интерфейсе NiO/перовскит при использовании О-СМС.

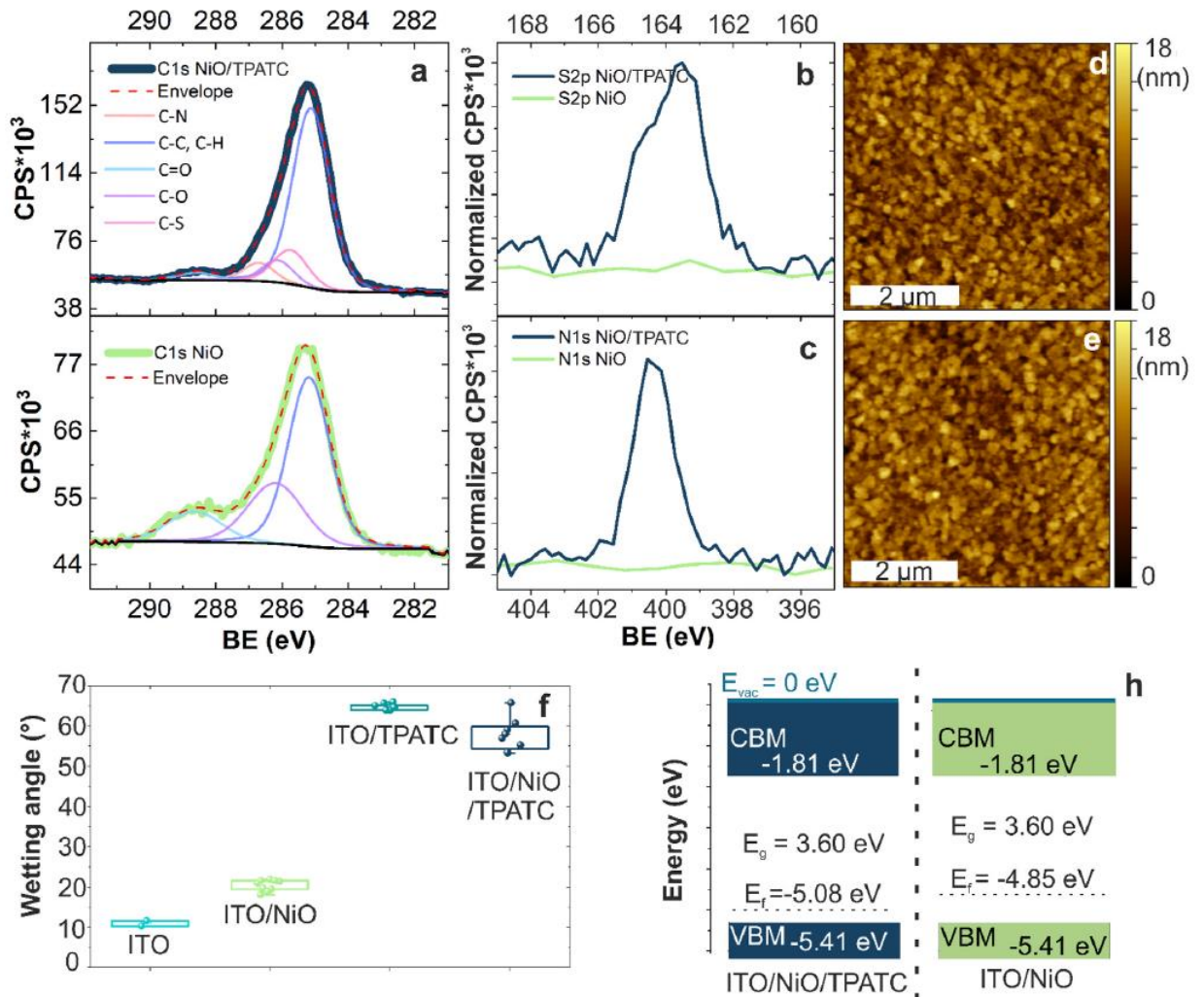


Рисунок 75 – Поверхностные структуры ITO/NiO и ITO/NiO/TPATC на подложке ITO: а) спектры основных уровней C1s XPS; б) основной уровень S2p; в) основной уровень N1s; г) морфология поверхности ITO/NiO; д) морфология поверхности ITO/NiO/TPATC; е) контактный угол воды на поверхностях пленок; ж) энергетическая диаграмма ITO/NiO и ITO/NiO/TPATC

Медианное время жизни фотолуминесценции (ФЛ) для образца с конфигурацией NiO/TPATC/перовскит составило 71,3 нс, что немного ниже по сравнению с опорным образцом NiO/перовскит (79,6 нс, рисунок 76). Промежуточный слой TPATC выполняет сложную роль в модуляции динамики фотоиндуцированного транспорта и рекомбинационных процессов на интерфейсе NiO/перовскит. С одной стороны, более высокая быстрая компонента распада для образца с TPATC ($\tau_1 = 8,1$ нс) указывает на снижение рекомбинации через ловушки, что согласуется с увеличенной интенсивностью стационарной ФЛ для

этого образца. С другой стороны, TPATC, вероятно, создает более эффективный селективный контакт для дырок и улучшает динамику переноса заряда. Это улучшение связано со снижением влияния процессов захвата на заряженных дефектные центры, такие как вакансии йода и междоузельные атомы йода, что способствует более эффективной работе устройства.

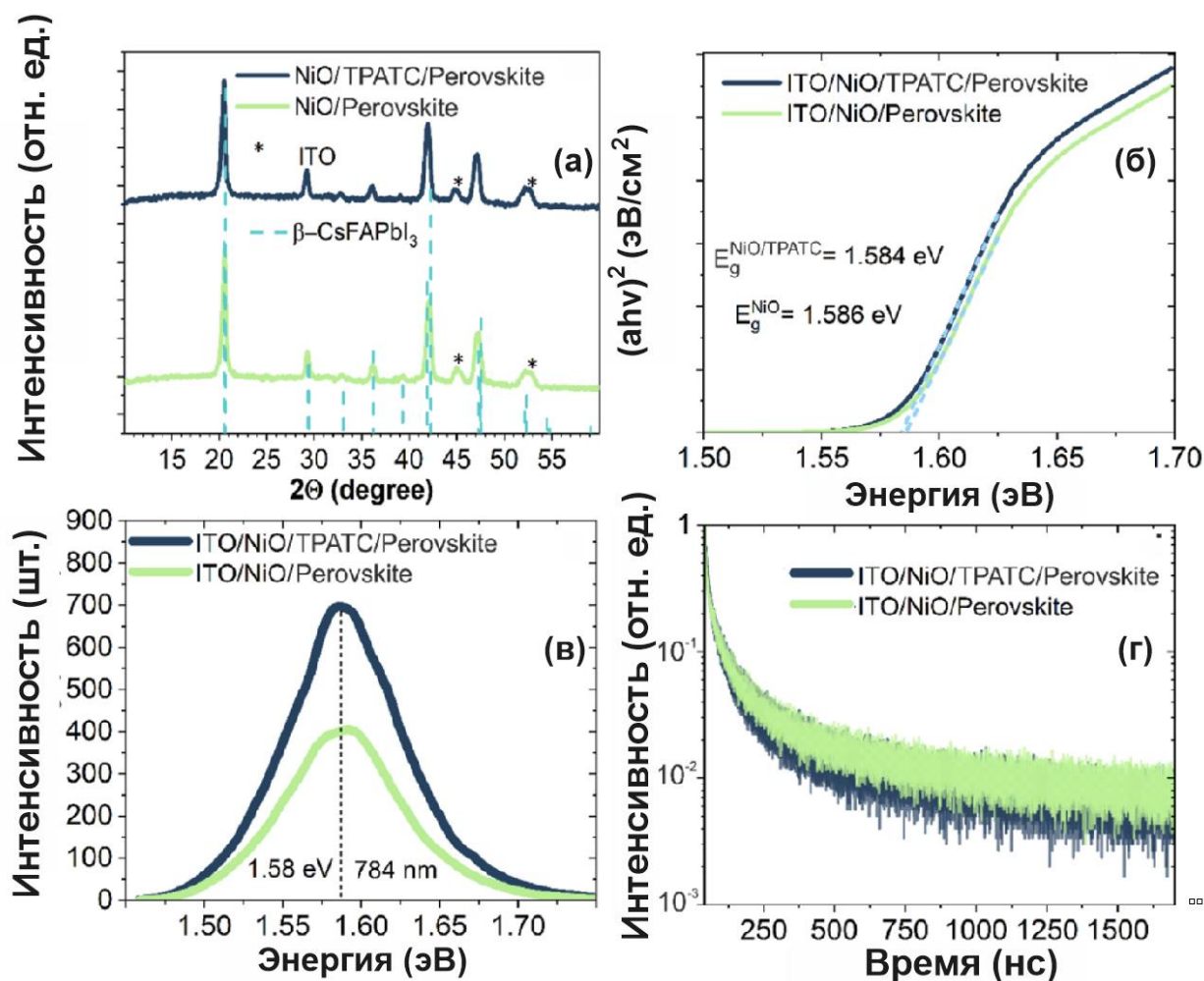


Рисунок 76 – Анализ структурных и оптических свойств перовскита 1.2%Cl-CsFAPbI₃, осажденного на ITO/NiO и ITO/NiO/TPATC буферные слои переноса дырок (ДТС); а) Рентгеновская дифракция (XRD); б) Спектры Таус; в) Фотолюминесценция (PL); г) фотолюминесценция с высоким разрешением по времени (TRPL)

Атомно силовая микроскопия (рисунок 77) показала близкое распределение размера зерен перовскита с небольшими различиями (135 нм и 140 нм для NiO и NiO/TPATC соответственно).

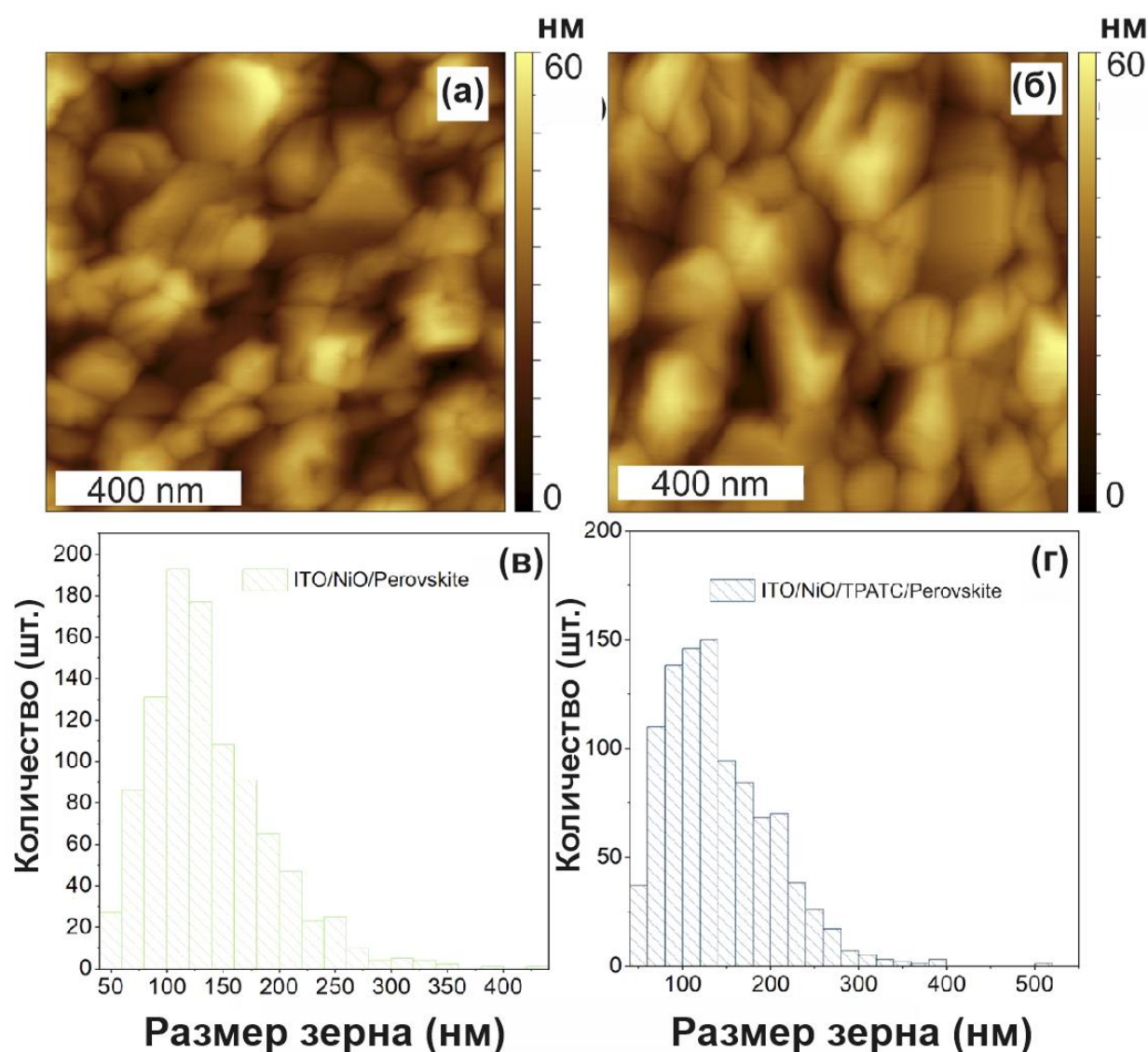


Рисунок 77 – АСМ поверхности перовскита и распределение зерен по размерам для образцов без ТРАТС (а, в) и с ТРАТС (б, г)

Мы изготовили многослойные структуры на основе стекла-ITO/NiO/TPATC/абсорбера перовскита/C60, а также опорную конфигурацию с приклеенным сверху покровным стеклом. Для изучения гетерограницы интерфейса NiO/перовскит, было удалено покровное стекло, содержащее перовскит и слой C60, и проведен анализ поверхностного потенциала скрытого интерфейса с использованием атомно-силовой микроскопии в Кельвин-зондовой моде (KPFM). На рисунке 77 показано распределение данных: средний поверхностный потенциал для опорной конфигурации составил 65 мЭВ, тогда как для скрытого интерфейса с ТРАТС он достиг 546 мЭВ, что может быть связано с эффектом сдвига уровня Ферми (FLP). Этот эффект играет ключевую роль в согласовании энергетических уровней на интерфейсах полупроводников с различными материалами и может объясняться состояниями разрешенными состояниями, возникающими из-за дефектов в полупроводниках на контактной поверхности. Полученные данные свидетельствуют о

реорганизации состояний дефектов на скрытом интерфейсе перовскитного абсорбера, что влияет на концентрацию ловушек и энергию активации. Измерения поверхностного потенциала (рисунок 78) показали, что на опорном образце наблюдалась микрокристаллическая морфология с заметными границами зерен и пустотами, тогда как интерфейс с ТРАТС продемонстрировал улучшенную однородность поверхности.

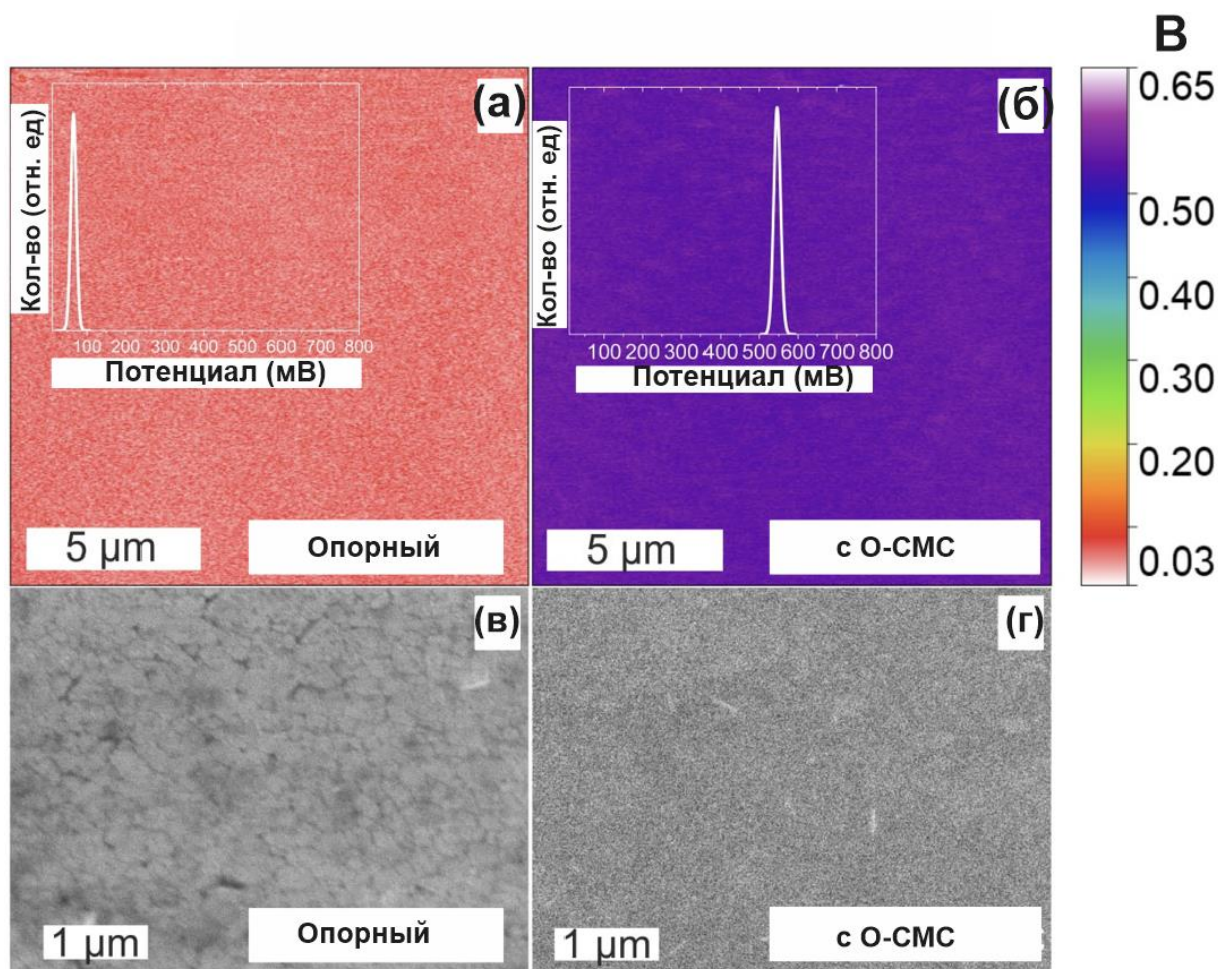


Рисунок 78 – Распределение поверхностного потенциала на фронтальной гетерогранице NiO/перовскит (а) и ТРАТС/перовскит (б), измеренные методом микроскопии силового зонда Кельвина; вставки показывают статистическое распределение потенциала. СЭМ-изображение интерфейса без модификации (в); СЭМ-изображение скрытого интерфейса с ТРАТС (г)

В исследовании были изготовлены перовскитные солнечные элементы (ФЭП) с архитектурой: ITO (300 нм)/NiO (20 нм)/ТРАТС/перовскит (450 нм)/C60 (40 нм)/батокупроин (8 нм)/медь (100 нм). Целью было изучить влияние ТРАТС в качестве промежуточного слоя между NiO и перовскитным слоев на приборные характеристики устройств по сравнению с опорными ФЭП, в которых использовался только слой NiO.

Фотоэлектрические (Рисунок 79) были измерены при стандартных условиях освещения (1000 Вт/м², АМ 1.5G), и результаты показали следующие изменения:

- напряжение холостого хода (V_{xx}) увеличилось с 1.041 В для опорных устройств до 1.092 В для устройств с NiO/ТРАТС;
- плотность тока короткого замыкания ($J_{кз}$) немного возросла с 23.2 мА/см² до 23.4 мА/см²;
- фактор заполнения (ФЗ) снизился с 77.4% для опорных устройств до 75.5% для устройств с ТРАТС, что связано с увеличением последовательного сопротивления (с 2.3 до 3.5 Ом × см²). Это может быть связано с неполным покрытием или образованием кластеров в ТРАТС, что приводит к снижению проводимости на интерфейсе;
- КПД лучших устройств увеличился с 19.43% (18.5%) у опорных ФЭП до 20.58% (19.3%) у ФЭП с NiO/ТРАТС.

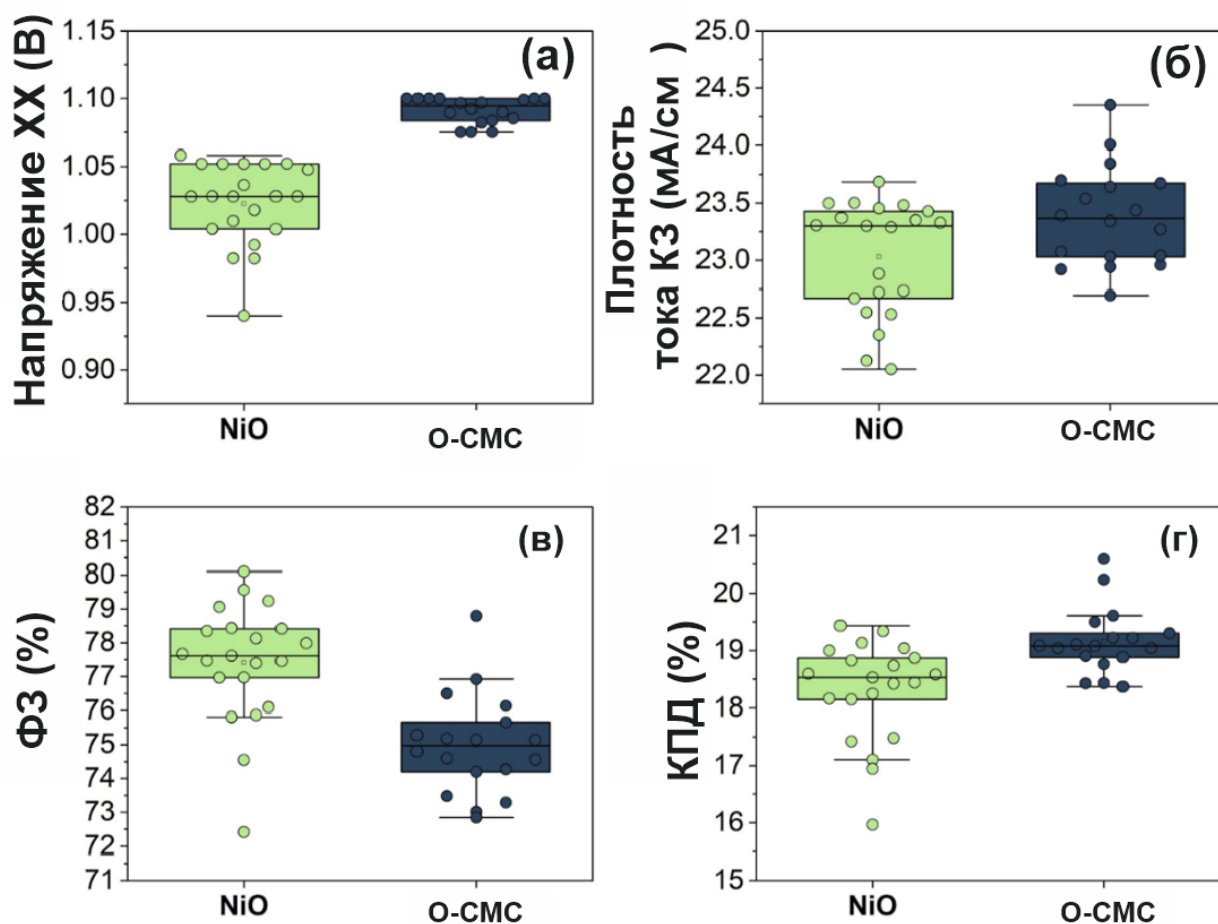


Рисунок 79 – Бокс-диаграммы с данными, извлеченными из измеренных вольтамперных характеристик при стандартных условиях - V_{xx} (а); $J_{кз}$ (б); ФЗ (в) и КПД (г)

Кроме того, было отмечено снижение гистерезиса ВАХ (рисунок 80) для устройств с ТРАТС, что свидетельствует о меньшем влиянии накопления зарядов и миграции ионных дефектов на интерфейсах. Индекс гистерезиса (Н) снизился с 0.159 для опорных устройств до 0.083 для устройств с ТРАТС. Эти результаты показывают, что включение ТРАТС улучшает выходные параметры ФЭП, однако для дальнейшего улучшения необходима оптимизация процесса формирования слоя ТРАТС для достижения более равномерного покрытия

и снижения последовательного сопротивления.

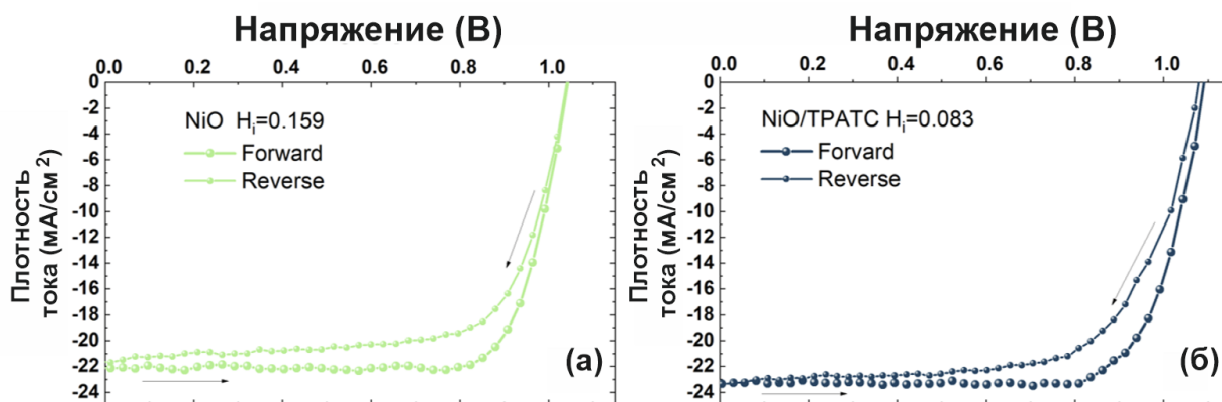


Рисунок 80 – Оценка гистерезиса на вольтамперных характеристиках путем измерений при прямом и обратном сканировании для ФЭП на основе NiO (а) и устройств с NiO/TPATC (б)

Спектры внешней квантовой эффективности для изготовленных ФЭП (рисунок 81) показывают небольшое улучшение для устройства NiO/TPATC с пиковым значением 91% при длине волны 600 нм. Интеграция спектров дала значения $J_{\text{кз}}$ 22.9 мА/см² для NiO/TPATC и 22.1 мА/см² для устройств на основе NiO, что согласуется с данными IV-кривых. Стабилизация выходной мощности была оценена с помощью измерений отслеживания максимальной мощности (MPPT). Для опорных устройств изменения мощности ($P_{\text{макс}}$) со временем были минимальными и не превышали 2.5%, причем через 600 секунд наблюдалось постепенное насыщение. Устройства NiO/TPATC демонстрировали быстрое начальное падение $P_{\text{мах}}$, за которым следовало незначительное увеличение, что могло быть связано с процессами стабилизации интерфейсов в ходе работы. Способность извлечения носителей заряда была проанализирована на основе измерений коротких импульсов света. Время нарастания (t_r) фототока для NiO-ФЭП составило 33 мкс, а для устройств NiO/TPATC оно снизилось до 18 мкс, что на 45% быстрее, указывая на улучшенное извлечение зарядов. Время спада (t_f) для NiO-ФЭП составило 30 мкс, а для NiO/TPATC — 20 мкс (на 33% быстрее), что также свидетельствует о повышенной динамике извлечения зарядов.

Основными факторами улучшения КПД ФЭП на основе NiO/TPATC были увеличение $V_{\text{хх}}$ и $J_{\text{кз}}$. Применение TPATC на интерфейсе переноса дырок привело к увеличению работы выхода на интерфейсе NiO/перовскит, что улучшило согласование энергетических уровней для более эффективного извлечения дырок. Увеличение времени жизни носителей заряда и повышение интенсивности фотолюминесценции также свидетельствуют о частичной пассивации ловушек, что уменьшает процессы рекомбинации и увеличивает эффективность солнечных элементов.

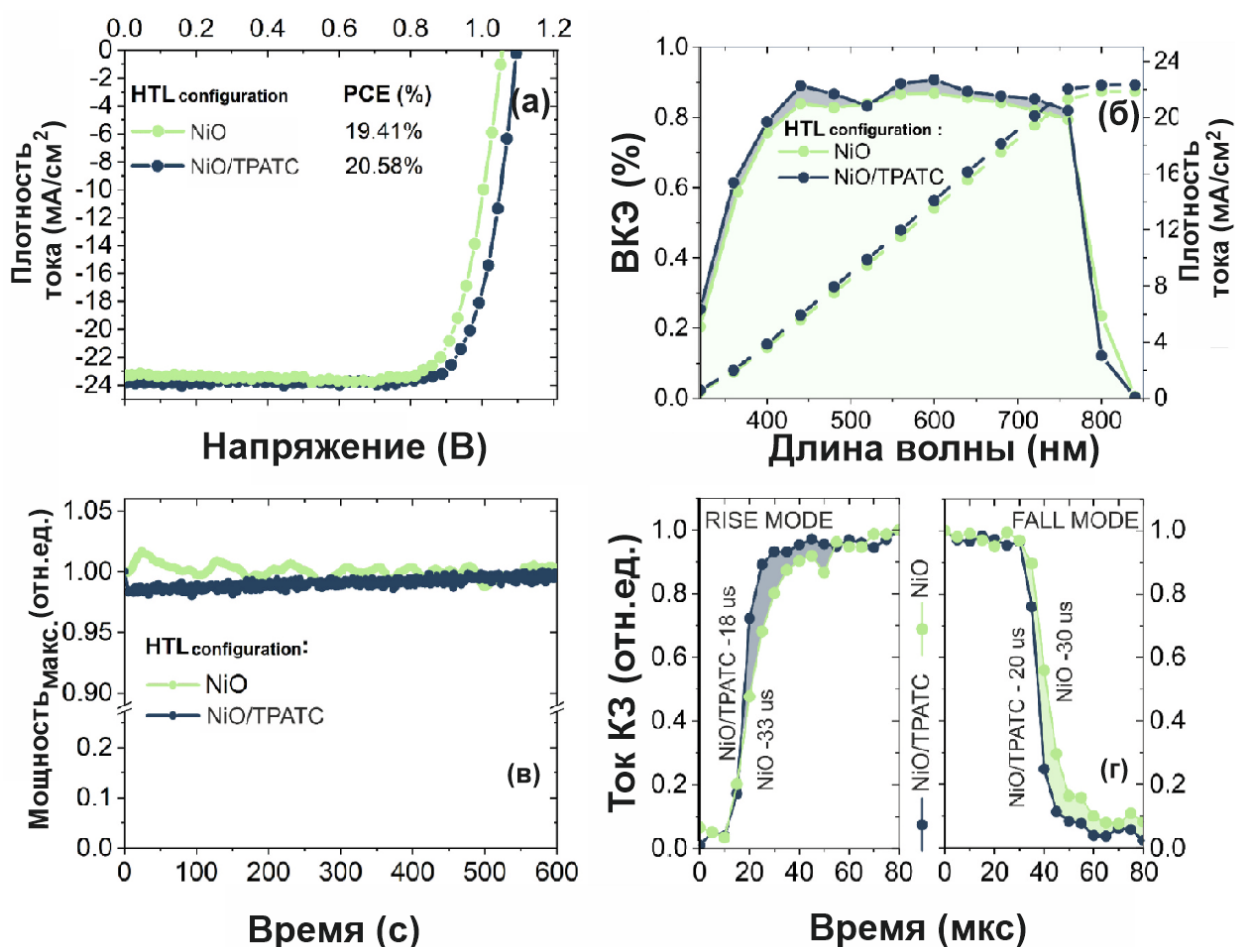


Рисунок 81 – ВАХ для ФЭП с транспортными слоями дырок (ДТС) на основе NiO и NiO/TPATC (а); Спектры внешней квантовой эффективности для ФЭП с транспортными слоями дырок на основе NiO и NiO/TPATC (б); Отслеживание максимальной мощности для ФЭП под воздействием света (в); Переходные измерения фототока для обеих конфигураций устройств (г)

Помимо улучшения КПД устройств с использованием TPATC, инженерия интерфейса обеспечила стабилизацию выходных характеристик при условиях фото-насыщения при LED-освещении. ФЭП с NiO и NiO/TPATC были инкапсулированы и протестированы в условиях атмосферы воздуха. Для оценки стабильности устройств при условиях холостого хода под непрерывным световым воздействием был использован протокол ISOS-L-2. Температура образцов во время тестирования составляла 63 ± 1.5 °C, а общий тест продолжался 1000 часов.

Результаты стабилизации максимальной мощности (P_{max} , рисунок 82) для лучших устройств показали, что оба типа ФЭП (с NiO и NiO/TPATC) демонстрировали увеличение P_{max} на 3–5% в начальный период тестирования. Для устройств на основе NiO этот период длился около 200 часов, тогда как для образцов с NiO/TPATC – около 50 часов. В дальнейшем P_{max} для устройств на NiO постепенно снизилось до 92% от начального значения через 1000 часов. В то же время устройства с NiO/TPATC показали стабильность с

минимальными колебаниями и удержанием ~98% от начального $P_{\text{макс}}$. Анализ стабильности был проведен на партии из 10 устройств для каждой конфигурации. Статистика тестов показала, что устройства с NiO имели значительные отклонения в показателях, теряя 20–30% начальной мощности в течение первых 400 часов, тогда как устройства с NiO/TPATC показали более высокую воспроизводимость и сохраняли стабильную производительность в течение 1150 часов.

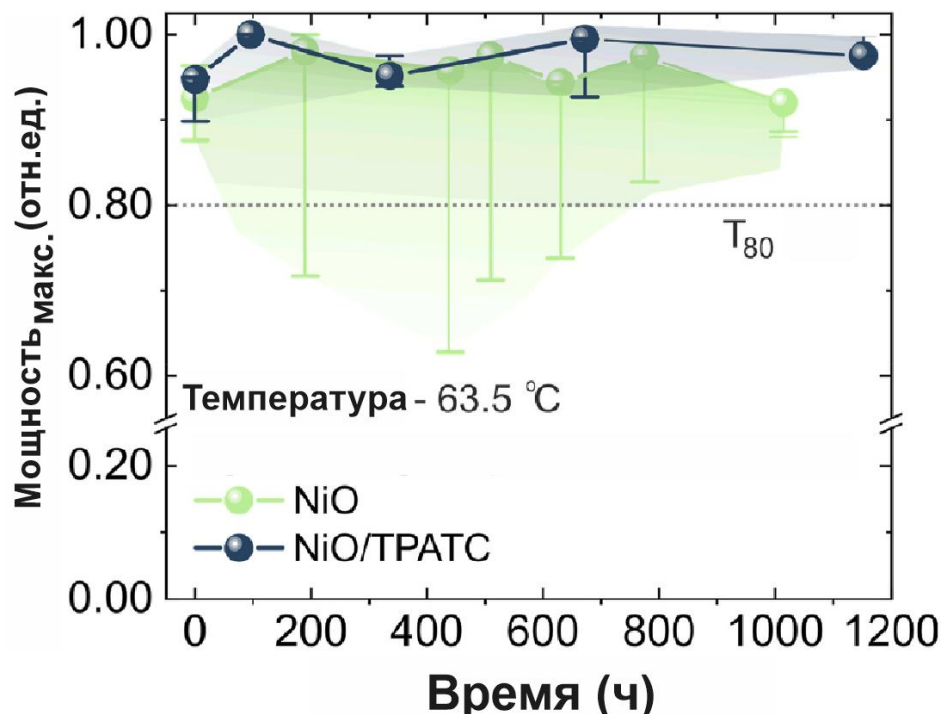


Рисунок 82 – Стабилизация значений $P_{\text{мах}}$ для ФЭП с NiO и NiO/TPATC

Параллельно с измерением фотоэлектрических параметров было проведено исследование фазового состава многослойных структур под воздействием света и нагрева (рисунок 83). Образцы были изготовлены на подложках стекло/ITO с перовскитной пленкой и транспортным слоем электронов, но без металлического электрода и инкапсуляции. После 1000 часов светового воздействия спектры РФА для устройств с NiO показали появление новых пиков на 18.5° и множественных слабовыраженных пиков, что свидетельствует о фазовом разложении перовскита и образовании йодида свинца и CsPbI_3 . В устройствах с NiO/TPATC также были зафиксированы слабые пики CsPbI_3 , но их интенсивность была значительно ниже, что говорит о лучшей стабильности структуры под воздействием света.

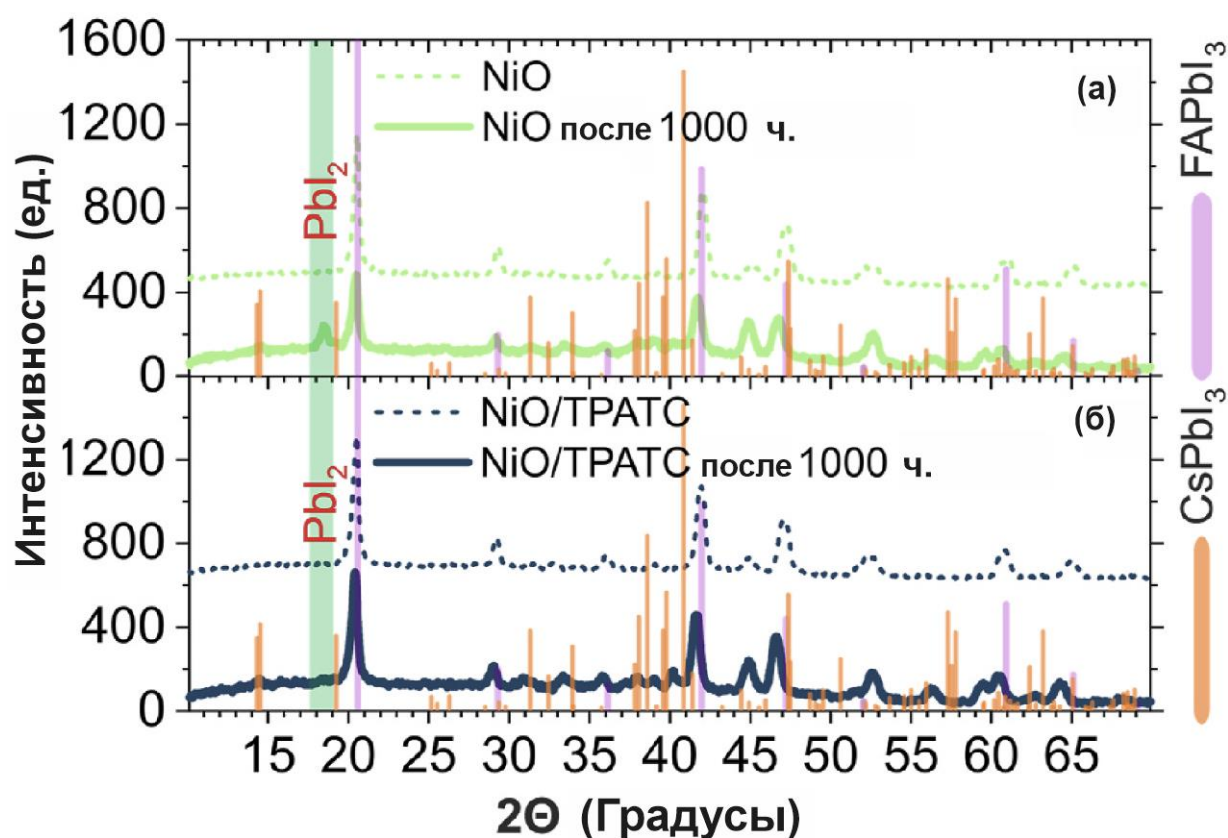


Рисунок 83 – Изменения спектров РФА для ФЭП с NiO под воздействием фотонасыщения (а); Изменения спектров РФА для ФЭП с NiO/TRAPTC под воздействием фотонасыщения (б)

ТРАТС обладает несколькими преимуществами, включая высокую термическую стабильность, оптимальный уровень НОМО для эффективного переноса дырок из перовскита и незначительное поглощение, что делает его перспективным для использования в качестве транспортного слоя для дырок (ДТС) в р-і-п ФЭП. Введение нанометрового промежуточного слоя ТРАТС на нестехиометрические тонкие пленки NiO значительно уменьшило нерекombинационные потери на гетеропереходе с 1.2%Cl-CsFAPbI₃. Применение ТРАТС улучшило энергетическое согласование между NiO и 1.2%Cl-CsFAPbI₃, увеличив работу выхода примерно на 0.2 эВ. В малогабаритных ФЭП с NiO/ТРАТС значения V_{xx} увеличились с 1.041 В до 1.092 В, а КПД возрос с 19.43% до 20.58%. Данные спектроскопии адмиттанса и спектроскопии глубоких уровней продемонстрировали, что ТРАТС на интерфейсе ДТС значительно снизил концентрацию ловушек по сравнению с устройством с NiO. Стабильность устройств оценивалась при непрерывном воздействии света (LS) по протоколу ISOS-L-2. Устройства с NiO/ТРАТС сохранили около 98% своей начальной производительности после 1000 часов, в то время как устройства на основе NiO показали тенденцию к критической потере мощности >20% уже через 400 часов. Примечательно, что устройства с модификацией ТРАТС продемонстрировали повышенную устойчивость к

образованию фазы PbI_2 , что указывает на лучшую структурную стабильность после 1000 часов LS по сравнению с NiO -референсами. Улучшение стабильности и КПД в основном связано с улучшенным согласованием энергетических уровней и сильным взаимодействием между ТРАТС и NiO . Кроме того, гидрофобные свойства поверхности ДТС способствовали формированию менее дефектной пленки $1.2\%\text{Cl-CsFAPbI}_3$, что привело к улучшению фазовой стабильности и устойчивости к процессам разложения.

3 Анализ влияния заряженных дефектов в структурах перовскитных ФЭП на эксплуатационные характеристики

В гибридных тонкопленочных перовскитах электрические свойства зависят от наличия подвижных ионов, что оказывает значительное влияние на работу солнечных элементов. Эти подвижные ионы отвечают за такие нежелательные явления, как гистерезис в электрических характеристиках и деградация параметров со временем. Для улучшения производительности и долговечности солнечных элементов важно разработать методы, позволяющие различать вклад подвижных ионов от эффектов, вызванных электронными состояниями.

В данном разделе диссертации рассматривается использование метода релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ) как инструмента для анализа этих эффектов. Методы РСГУ позволяют сравнивать результаты, полученные при нормальной и обратной полярности, что помогает различать вклад электронных ловушек и подвижных ионов. Такой подход обеспечивает лучшее понимание роли подвижных ионов в электрических характеристиках перовскитов и их поведения в условиях эксплуатации, что в итоге поможет оптимизировать солнечные элементы и повысить их стабильность и эффективность.

Работы, выполненные по данному разделу, проводились в интенсивном взаимодействии с кафедрой Полупроводниковой электроники и физики полупроводников Университета МИСИС и содействии профессора Александра Яковлевича Полякова. Фундаментальное описание принципов методики РСГУ в различных режимах измерений и засветки представлено в опубликованных статьях по анализу изменений параметров дефектов в одно и мультикатионных перовскитных композициях на выпрямляющих диодных структурах приведено в работе [229,230] Д.С. Саранина и соавторов.

3.1 Изменение поведения ионных дефектов при изменении типа ЭТС в гетероструктурах для сбора фотоносителей n-типа в перовскитных ФЭП

Исследование вклада мобильных ионов в транспортные свойства $p-i-n$ приборных структур ФЭП с двойным катионом CsFAPbI_3 требует последовательного анализа влияния выбора ЭТС и модификаций фотоактивного слоя. Особую роль также играет выбор зарядо-транспортных слоёв, таких как NiO (ДТС); C_{60} (низкая молекула – small molecule), и его производного PC_{61}BM (фениловый эфир- C_{61} -бутириновой кислоты, далее PCBM). Результаты, полученные с использованием данных методов измерений представлены в статье Д.С. Саранина и соавторов[231].

Образцы, использованные в этой работе, были изготовлены в планарной

инвертированной архитектуре (p-i-n) со следующей последовательностью слоёв: ITO/NiOx/1.2%Cl-CsFAPbI₃/ЭТС/батocupроин (BCP)/Cu, где перовскитный слой был изготовлен с стехиометрическим составом FA_{0.8}Cs_{0.2}PbI₃ (референс) и для конфигурации с Cl-допированием — 1.2%Cl-CsFAPbI₃ (далее — Cl-устройство). Для ЭТС использовались PCBM ([6,6]-фенил-C61-бутировая кислота метилового эфира) (эти образцы далее называются образцами "PCBM") или низкомолекулярный C₆₀-фуллерен. ФЭП с ЭТС на основе C₆₀ будут называться далее "C₆₀".

Для проведения комплексного анализа характеристик перовскитных солнечных элементов (ФЭП) использовались различные методы измерений, направленные на оценку как статических, так и динамических параметров. ВАХ (J–V) для ФЭП были измерены при стандартных условиях освещения (AM 1.5G) и интенсивности излучения 100 мВт/см² с использованием солнечного симулятора AAA (Рисунок 84).

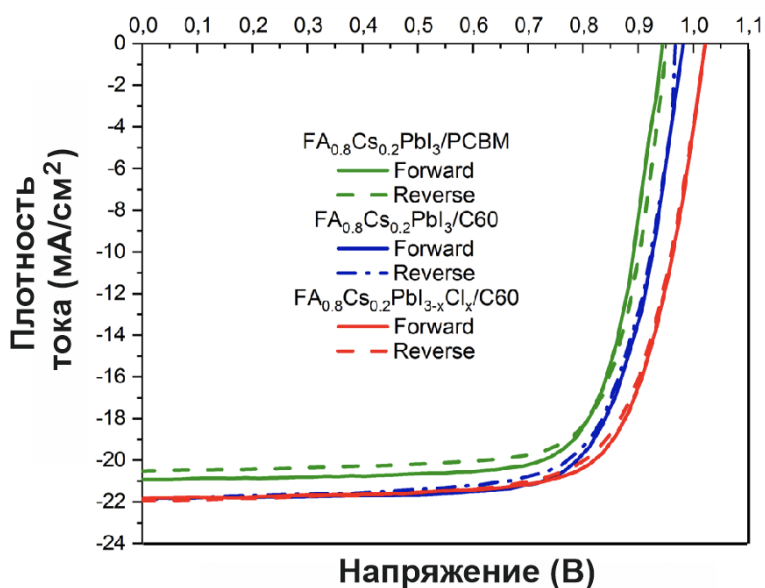


Рисунок 84 – Вольтамперные характеристики при освещении светом 1.5 AM G

Электрические и фотоэлектрические параметры исследованных образцов были измерены с использованием следующих методов:

- ёмкость-частота (C–f) и ёмкость-напряжение (C–V) для анализа характеристик накопления зарядов и концентрации носителей;
- спектроскопия проводимости (AS) для исследования динамики зарядов и процессов рекомбинации;
- РСГУ (спектроскопия глубоких уровней) и обратное РСГУ (R-DLTS), которые позволяют выявить и оценить энергетические уровни дефектов и подвижных ионов.

PIVTS метод позволяет определить эффективное время релаксации через анализ

спадов V_{xx} после возбуждения импульсом освещения, аналогично методам двойного окна, применяемым в РСГУ. Положение пика в PIVTS коррелирует с характерными временами релаксации и может быть использовано для определения активационной энергии процессов деградации и рекомбинации в солнечных элементах.

Темновые вольтамперные характеристики исследованных солнечных элементов при комнатной температуре продемонстрировали низкие значения тока утечки (порядка 10^{-8} – 10^{-7} А/см²) и высокие отношения выпрямления, которые превышают 10, что свидетельствует о хорошем качестве устройства. В световых ВАХ, измеренных под зелёным светодиодом, было отмечено существенное увеличение плотности тока короткого замыкания ($J_{кз}$) и напряжения холостого хода (V_{xx}) для образцов в следующем порядке: РСВМ → C_{60} → $C_{60}(Cl)$, что показано на рисунке 85.

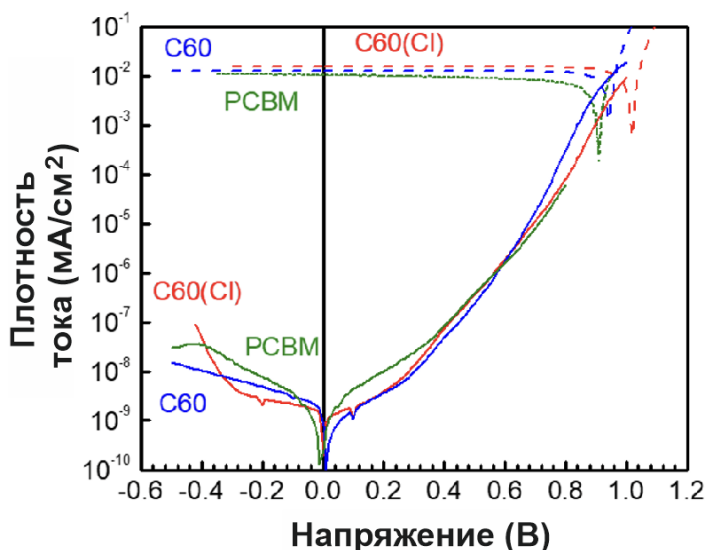


Рисунок 85 – ВАХ для трех типов изученных образцов: РСВМ (оливковые линии), C_{60} (синие линии) и $C_{60}(Cl)$ (красные линии)

Измерения ёмкости в зависимости от частоты ($C-f$) для всех исследованных образцов продемонстрировали наличие плато на низких частотах при высоких температурах, что связано с присутствием подвижных ионов, таких как галогенидные анионы и органические катионы, в концентрациях выше 10^{15} – 10^{16} см⁻³. Ёмкость на плато увеличивалась в последовательности: C_{60} → $C_{60}(Cl)$ → РСВМ, что можно увидеть на рисунке 87. С понижением температуры плато становилось менее выраженным и исчезало, что типично для микрокристаллических структур и связано с подавлением термически активируемой миграции подвижных ионов.

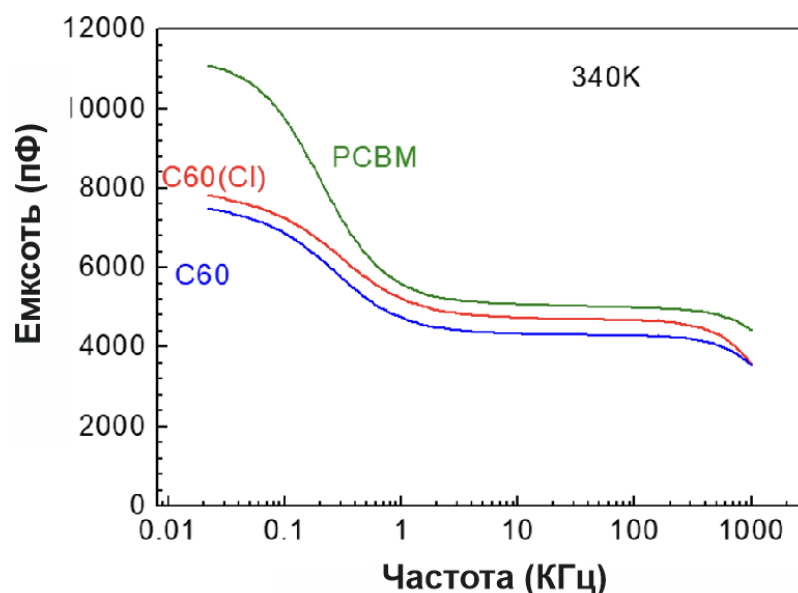


Рисунок 86 – Характеристики $C-f$ для образцов PCBM (оливковая линия), C_{60} (синяя линия) и $C_{60}(Cl)$ (красная линия), измеренные при 340 К

На высоких частотах $C-f$ характеристики продемонстрировали плато, на котором ёмкость была слабо зависима от приложенного напряжения при обратных и низких прямых напряжениях, что свидетельствует о наличии областей пространственного заряда (ОПЗ) на интерфейсах перовскит/ДТС и перовскит/ЭТС. При высоких прямых напряжениях эти области с пространственным зарядом уменьшались, и графики $1/C^2$ от напряжения показывали линейные зависимости, что дало смещение напряжения около 1 В. Эти значения были выше для образцов C_{60} по сравнению с PCBM, как показано на рисунке 87. Концентрация доноров была рассчитана и составила $6.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для PCBM и $(8.7-12) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ для образцов C_{60} , что свидетельствует о более высокой концентрации носителей в PCBM.

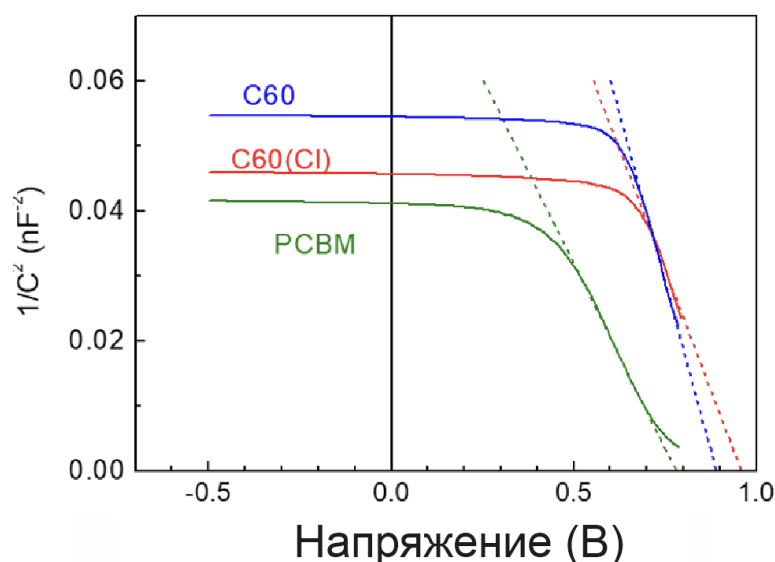


Рисунок 87 – Характеристики $C-V$, измеренные при комнатной температуре на частоте 100 кГц для трёх исследуемых типов образцов

Спектры проводимости на низких частотах показали скачки в ёмкости и пики в проводимости, что связано с "замораживанием" движения подвижных ионов. На рисунке 88(а) виден значительный скачок на 20 Гц для образца РСВМ, что указывает на более высокую плотность подвижных ионов по сравнению с образцами C_{60} и $C_{60}(Cl)$. Аналогичная картина наблюдается и для пиков проводимости (рисунок 88(б)), где проводимость нормализована по угловой частоте. Энергии активации процесса, рассчитанные по сдвигам температурных пиков, составили 0.5 эВ для РСВМ и 0.27–0.33 эВ для образцов C_{60} .

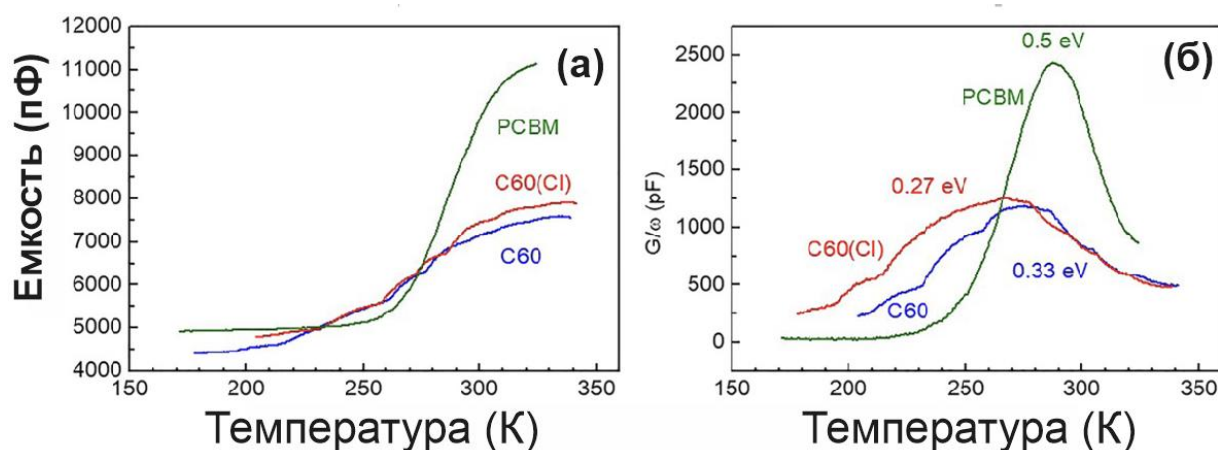


Рисунок 88 – (а) Зависимость ёмкости на частоте 20 Гц от температуры в спектрах адмиттанса для образца с РСВМ (оливковая линия), образца с C_{60} (синяя линия) и образца с $C_{60}(Cl)$ (красная линия); (б) Температурная зависимость проводимости переменного тока на частоте 20 Гц, G , делённой на угловую частоту ω , для этих образцов

В спектрах РСГУ и обратной РСГУ (R-DLTS) для образца с РСВМ при переключении напряжения от $-0,5$ В до $0,3$ В в РСГУ и от $0,3$ В до $-0,5$ В в R-DLTS наблюдаются два зеркально-симметричных пика, соответствующих активационной энергии 0,55 эВ. Эти пики представлены на рисунке 89 в спектре R-РСГУ для временного окна 35 мс/350 мс. Возросший уровень шума в спектрах РСГУ после 300 К связан с серьёзными изменениями электрических свойств при циклическом изменении температуры выше комнатной при обратном смещении, как в РСГУ. Эти изменения не происходят при циклическом нагреве при прямом смещении.

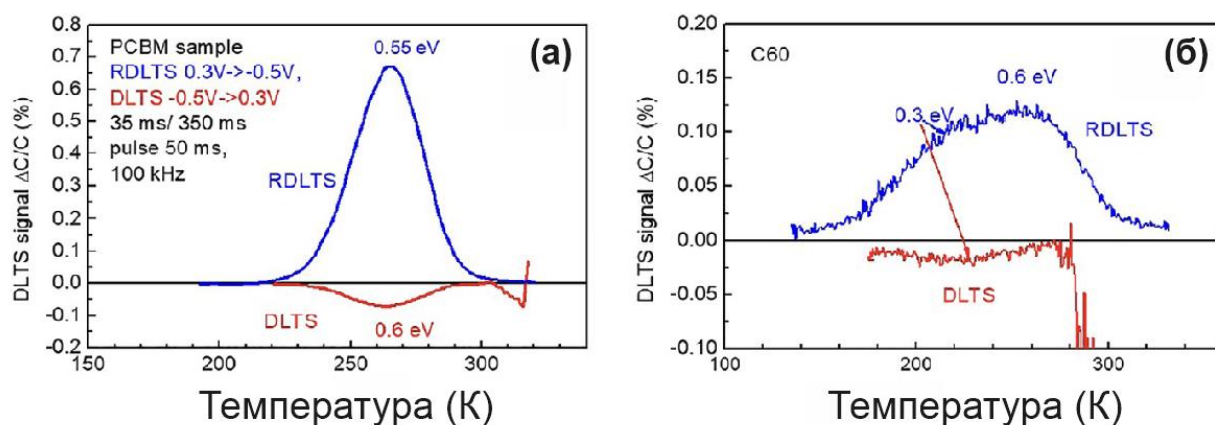


Рисунок 89 – (а) Спектры обр. РСГУ (синяя линия) и РСГУ (красная линия) для образца с PCBM и (б) те же спектры для образца с C₆₀; условия измерений: изменение напряжения от –0,5 В до 0,3 В в РСГУ и от 0,3 В до –0,5 В в обр.РСГУ ; длина импульса — 50 мс; частота измерений — 100 кГц; временные окна — 35 мс/350 мс

Эволюция спектров при изменении временных настроек t_1/t_2 показана на рисунке 90. Смещение положения пика в зависимости от настроек окна позволяет определить активационную энергию процесса и предэкспоненциальный фактор. Для РСГУ с участием глубоких ловушек в данном случае найдено поперечное сечение захвата носителей заряда в обр. РСГУ, равное $4 \times 10^{-15} \text{ см}^2$. Возросший уровень шума в РСГУ при температурах выше 300 К отражает начало серьезных электрических изменений при термоциклировании образцов при обратном смещении.

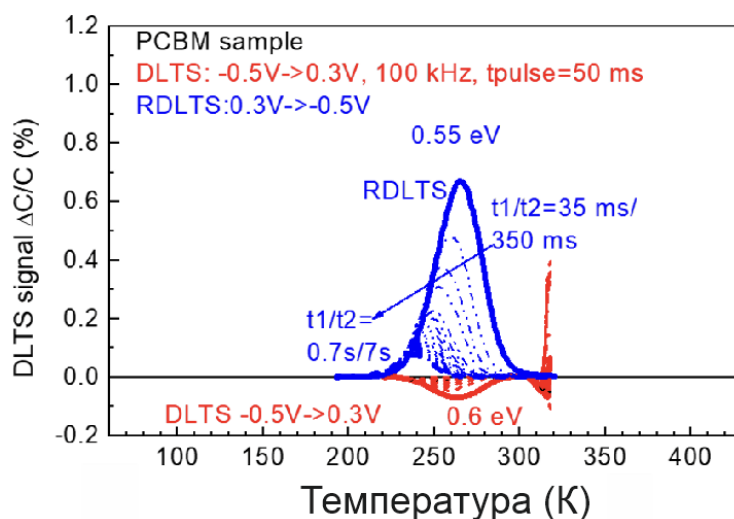


Рисунок 90 – Спектры ОБР.РСГУ (синие линии, сплошная линия для t_1/t_2 35 мс/350 мс, пунктирные линии для более длинных временных окон, самое длинное соответствует 0,7 с/7 с, изменение напряжения от 0,3 В до -0,5 В, измерения при 100 кГц, длительность импульса 50 мс); спектры РСГУ (красные линии), изменение напряжения от -0,5 В до 0,3 В

Пик с аналогичной активационной энергией (0,6 эВ), но с меньшей амплитудой, был также обнаружен в стандартных спектрах РСГУ при переключении напряжения от –0,5 В

до 0,3 В. Эти спектры содержат несколько необычных особенностей:

1. Появление пика с высокой амплитудой в обр. РСГУ является нехарактерным для процессов, связанных с электронными ловушками в полупроводниках, что может указывать на наличие вторичных процессов, влияющих на ёмкостные переходные процессы.

2. Знак пика в РСГУ также необычен, так как он указывает на уменьшение ёмкости со временем после импульса прямого смещения. Это является признаком того, что ловушка, связанная с носителями заряда меньшинства, доминирует в сигнале РСГУ. Однако амплитуда импульса прямого смещения (0,3 В) слишком мала для эффективной инжекции носителей заряда меньшинства, если учитывать высоту барьера, близкую к 1 В, согласно измерениям $C-V$ и $I-V$ на свету.

3. Величина пика в обратной РСГУ как минимум на порядок выше, чем величина основного пика в стандартной РСГУ (DLTS), и амплитуды обоих пиков значительно увеличиваются при уменьшении временного окна, то есть при более высоких температурах. Первое указывает на то, что вторичный процесс в стандартной РСГУ, связанный с ловушками, должен быть более выраженным, чем основной процесс заполнения ловушек при прямом смещении и эмиссия из ловушек при возврате к обратному напряжению. Второе предполагает, что концентрация частиц, вносящих вклад в изменение ёмкости, увеличивается с ростом температуры.

Эти очевидные несоответствия можно объяснить, предположив, что изменения ёмкости после импульсного воздействия связаны с перемещением подвижных ионов. Это может происходить либо напрямую, через изменение ёмкости из-за изменения ширины ионных двойных слоев на интерфейсах, либо косвенно, через изменение ширины ионного слоя, который экранирует внешнее напряжение от внутренней части перовскитного слоя. В последнем случае это могло бы привести к захвату/перезахвату электронов или дырок глубокими ловушками, в зависимости от изменения электрического поля.

Идея прямого влияния перемещения подвижных ионов выглядит предпочтительной, так как она естественным образом объясняет асимметрию величин пиков обр. РСГУ и РСГУ, указывая на разную плотность ионов на двух интерфейсах. Это также объясняет зависимость амплитуды пиков от температуры, учитывая увеличение плотности подвижных ионов при повышении температуры, что видно в измерениях ёмкости в зависимости от частоты ($C-f$). Таким образом, вклад подвижных ионов в процессы изменения ёмкости в перовскитных солнечных элементах играет ключевую роль и объясняет ряд наблюдаемых аномалий в спектрах РСГУ и обр.РСГУ. Эти необычные особенности указывают на сложные процессы взаимодействия ловушек и носителей заряда в материалах перовскитных солнечных элементов, что требует дальнейшего исследования для полного понимания

механизмов.

Сравнение спектров обр.РСГУ, полученных при стационарном напряжении 0,3 В и импульсе -0,5 В для трех типов исследованных образцов (PCBM, C₆₀ и C₆₀ (Cl)), показано на рисунке 91. Настройки временных окон составляли 35 мс/350 мс, частота измерения — 100 кГц, а длительность импульса инжекции — 50 мс. Спектры демонстрируют следующие особенности: для образцов с PCBM наблюдается высокоэнергетический пик с энергией активации около 0,55 эВ, а также низкотемпературное плечо с энергией активации около 0,3 эВ. Для образцов с C₆₀ пик с энергией активации 0,55 эВ заметно подавлен, а низкотемпературное плечо с энергией 0,3 эВ более выражено. В образцах с C₆₀(Cl) оба пика, как высокоэнергетический (0,55 эВ), так и низкотемпературное плечо (0,3 эВ), значительно подавлены по сравнению с образцами с PCBM и C₆₀. Эти результаты указывают на влияние выбора ЭТС и добавления Cl в раствор для роста перовскита на снижение плотности подвижных ионов и улучшение стабильности солнечных элементов.

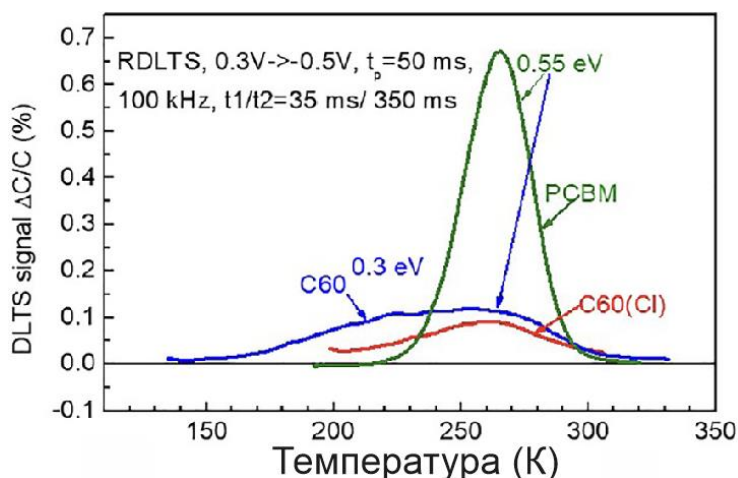


Рисунок 91 – Сравнение спектров обр. РСГУ, полученных при стационарном напряжении 0,3 В и импульсе -0,5 В для трех типов исследованных образцов; настройки временных окон — 35 мс/350 мс; частота измерения — 100 кГц; длительность импульса инжекции — 50 мс

Процессы нарастания и спада напряжения V_{xx} в исследованных солнечных элементах характеризуются наличием довольно длинных "хвостов" в кинетике, продолжающихся несколько секунд, что не типично для чисто электронных процессов в солнечных элементах из обычных полупроводниковых материалов. Эти длинные хвосты связываются с процессами перестройки подвижных ионов под воздействием света. В нашей предыдущей работе мы предложили использовать температурные зависимости характерных времён распада, используя обработку спадов V_{xx} , аналогичную РСГУ, после светового возбуждения при различных температурах — этот метод был назван PIVTS.

На рисунке 92 показаны результаты измерений спектров PIVTS для трех исследованных типов солнечных элементов (PCBM, C₆₀ и C₆₀ (Cl)). Измерения проводились с использованием импульсов возбуждения светодиода с энергией 2.3 эВ и плотностью потока 40 мВт/см², с длительностью 1 с, для временных окон t₁ = 40 мс и t₂ = 800 мс, что соответствует характерному времени затухания 253 мс, при котором наблюдается пик PIVTS.

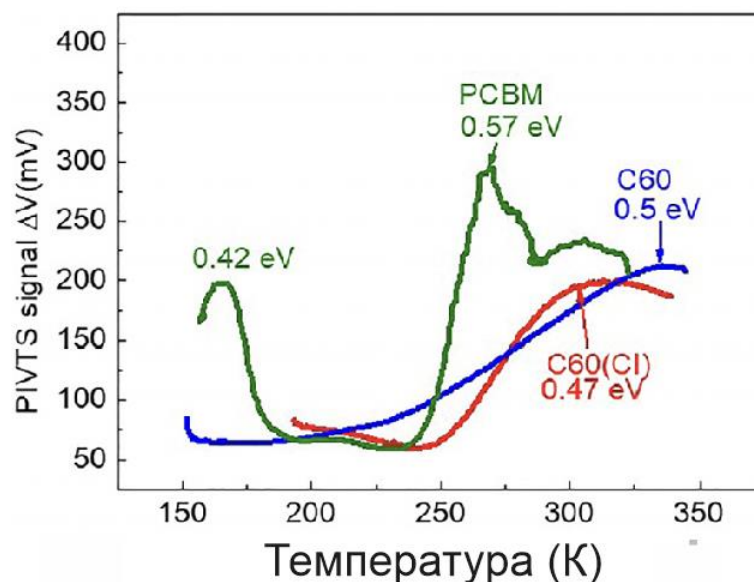


Рисунок 92 – Спектры PIVTS, измеренные для трех типов исследованных образцов с фотоэкспозицией, обеспеченной фотонами 2.3 эВ от зеленого светодиода (плотность оптической мощности 40 мВт/см²; длина импульса 1 с), представлены для временных окон 40 мс / 800 мс

Основные результаты анализа:

- амплитуды сигналов PIVTS демонстрируют заметные пики в области комнатной температуры, что соответствует энергии активации процессов затухания около 0.5–0.6 эВ. Для образцов PCBM энергия активации составила 0.57 эВ, для C₆₀ — 0.47 эВ, и для C₆₀ (Cl) — 0.50 эВ;

- амплитуда пика при комнатной температуре, которая может быть косвенной мерой длительных хвостов затухания V_{xx} , значительно выше для образцов с PCBM по сравнению с образцами C₆₀ и C₆₀ (Cl). Это схоже с результатами, полученными из спектров R-PCGY.

Полученные данные подтверждают существование долговременных процессов релаксации напряжения, которые, вероятно, связаны с перемещением подвижных ионов, что оказывает значительное влияние на производительность солнечных элементов. Спектры PIVTS дают дополнительную информацию о характерных временах релаксации V_{xx} и могут стать полезным инструментом для изучения влияния ионов и других факторов на стабильность перовскитных солнечных элементов.

Несмотря на необходимость дальнейших исследований и численного моделирования для полного понимания физики, лежащей в основе этих измерений, техника PIVTS, в сочетании с РСГУ/обр. РСГУ и спектроскопией проводимости (AS), предоставляет важные данные для анализа длительных релаксаций в солнечных элементах на основе перовскитов.

Температурные области, в которых наблюдаются пики распада фотонапряжения в PIVTS, качественно совпадают с появлением пиков в стационарном фотонапряжении. Пики, близкие к комнатной температуре, как в стационарных значениях V_{xx} , так и в PIVTS, совпадают, например, с резким пиком на температурной зависимости V_{xx} для образца PCBM, который совпадает с заметным пиком при низкой температуре в PIVTS. Медленный спад V_{xx} также далеко не завершен за несколько секунд, как видно из температурной зависимости значений V_{xx} в конце кривых спада, исследованных в спектрах PIVTS. Это указывает на то, что при измерениях фотонапряжения значительная часть сигнала может быть связана с подвижными ионами, что влияет на увеличение V_{xx} , хотя и с более медленной кинетикой и усиленной гистерезисной зависимостью.

Потребуется больше работы для понимания природы вовлеченных процессов и адаптации теорий к специфическим условиям в перовскитах. Однако техника PIVTS представляется удобным способом оценки влияния подвижных ионов на величину и кинетику V_{xx} в солнечных элементах. Активационные энергии, полученные для PIVTS при комнатной температуре, близки к энергиям активации, наблюдаемым в спектрах обр-РСГУ (~0,55 эВ) и спектрах проводимости для образца PCBM.

Уменьшение концентрации подвижных ионов с активационной энергией 0,55 эВ, проявляющихся в спектрах проводимости, обр. РСГУ и PIVTS, коррелирует с улучшением КПД и V_{xx} . Основное различие в ФЭП было связано с заменой ЭТС с PCBM на C_{60} , что приводит к уменьшению влияния подвижных ионов. Слой PCBM, будучи аморфным, более проницаем для ионов, тогда как кристаллический C_{60} , напротив, менее подвержен миграции ионов.

Таким образом, совокупность методов, использованных для анализа электрических и фотоэлектрических свойств двухкатионных солнечных элементов, показала высокую информативность в выявлении особенностей, связанных с подвижными ионами. Замена ЭТС с PCBM на C_{60} , а также добавление Cl в раствор для роста перовскита существенно уменьшили влияние подвижных ионов (снижение амплитуды сигнала на 75%).

3.2 Специфика изменений параметров ионных дефектов при воздействии постоянного фотонасыщения на перовскитные ФЭП

При длительной эксплуатации солнечных элементов под воздействием света и тепла дефекты могут эволюционировать, что может оказать влияние на общую стабильность и эффективность устройств. В этом разделе работ мы применили метод РСГУ для анализа р-і-п ФЭП на основе CsFAPbI₃ с легированием хлором, чтобы изучить эволюцию дефектов под воздействием световой нагрузки. Результаты исследований опубликованы в статье Д.С. Саранина и соавторов [232].

В ходе нашего исследования стабильности ФЭП на основе 1.2%Cl-CsFAPbI₃ и CsFAPbI₃ были проведены тесты в соответствии с протоколом ISOS-L-2 (постоянное фотонасыщение, нагрев до 65°C). Мы подвергли устройства воздействию непрерывной световой нагрузки при холостого хода (V_{xx}). Результаты показали, что ФЭП с 1.2%Cl-CsFAPbI₃ обладают значительно более высокой стабильностью по сравнению с устройствами на основе CsFAPbI₃, демонстрируя показатель $T_{80} = 1280$ часов, тогда как для CsFAPbI₃ T_{80} составил лишь 650 часов. Это время указывает на период, за который эффективность устройств снижается на 20% от начальной.

Для анализа различий в поведении заряженных дефектов до и после световой нагрузки мы использовали адмиттансную спектроскопию и спектроскопию глубоких уровней (РСГУ), применяя как классические, так и обратные условия смещения (обр. РСГУ). Эти методы позволили провести два сеанса измерений: в начальных условиях и после 650 часов тестов на стабильность. Результаты исследований показали значительное изменение характеристик дефектов, что может объяснять улучшение стабильности в устройствах на основе 1.2%Cl-CsFAPbI₃.

Ускоренные испытания с внешним воздействием привели к снижению характеристик ФЭП, как показано на рисунках 93. Период T_{80} для опорного образца составил 650 часов, тогда как при легировании хлором T_{80} увеличился до 1280 часов (рисунок 93). Для обеих конфигураций основное снижение КПД было связано с уменьшением J_{kz} и ФЗ, при этом V_{xx} оставалось более стабильным. Параллельно с измерениями на стабильность мы провели два сеанса измерений методом РСГУ, чтобы изучить эволюцию дефектов под воздействием внешнего стресса. Первая серия измерений РСГУ была проведена после 72 часов тестов на стабильность, а второй — после 650 часов (т. е. на момент достижения T_{80} для опорного устройства).

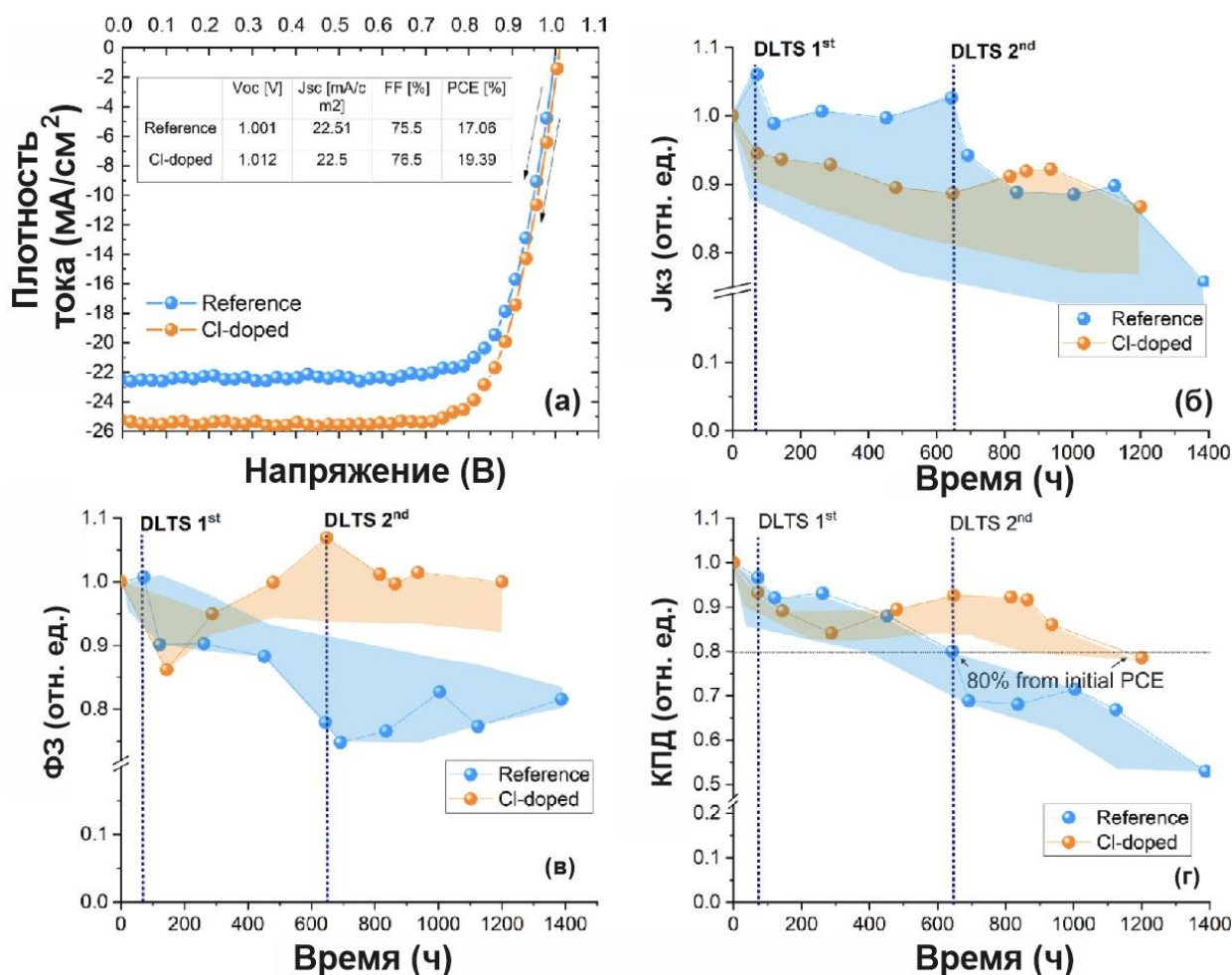


Рисунок 93 – ВАХ для изготовленных ФЭП на основе опорных и легированных 1.2%Cl-CsFAPbI₃, измеренные в стандартных условиях 1.5 а.м. G, представлены на графике (а). На графиках (б), (в) и (г) показаны нормализованные выходные параметры изготовленных ФЭП при непрерывной световой нагрузке: J_{sc} (б), ФЗ (в) и КПД (г). Символы на графиках отображают результаты для самых стабильных устройств, в то время как затемненная область указывает диапазон экспериментальных данных, измеренных для всех исследованных ФЭП [232].

Измерения АЧХ по емкости для опорных и легированных 1.2%Cl-CsFAPbI₃ образцов были проведены с целью оценки плотности некомпенсированных мелких доноров и определения частот для последующих процедур РСГУ. Все профили ёмкости (C-F) при комнатной температуре демонстрируют два падения: одно на частотах ниже 200 Гц, вызванное экранированием подвижными ионами, и другое на частотах выше 200 кГц, вызванное последовательным сопротивлением образцов. Плато связано с толщиной перовскитного слоя и подтверждается данными профилометра (рисунок 94) [232].

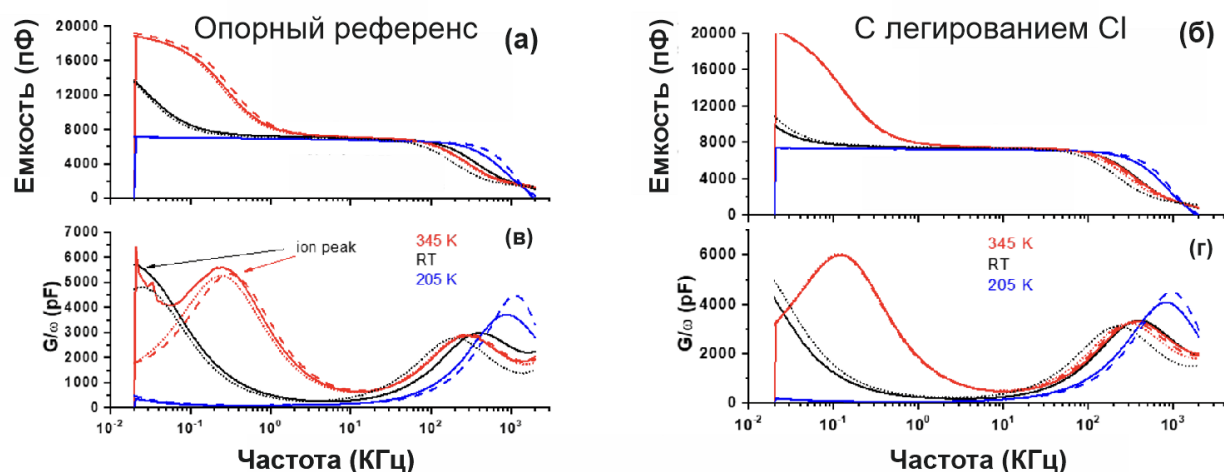


Рисунок 94 – Графики АЧХ переменной проводимости (G), нормализованные по угловой частоте, после 72 часов светового воздействия для опорных и хлорсодержащих образцов при различных температурах [232].

Концентрация доноров определялась при достаточно больших прямых смещениях ($\sim 0,5$ В), когда прямой ток и диффузионная ёмкость ещё не влияли на корректность измерений. В таких условиях данные графиков $1/C^2$ против V были линейными, что позволило определить концентрацию некомпенсированных мелких доноров ($\sim 10^{16}$ см $^{-3}$) и напряжение отсечки 0.9–1.2 В, что близко к V_{xx} для всех исследованных образцов (Рисунок 95).

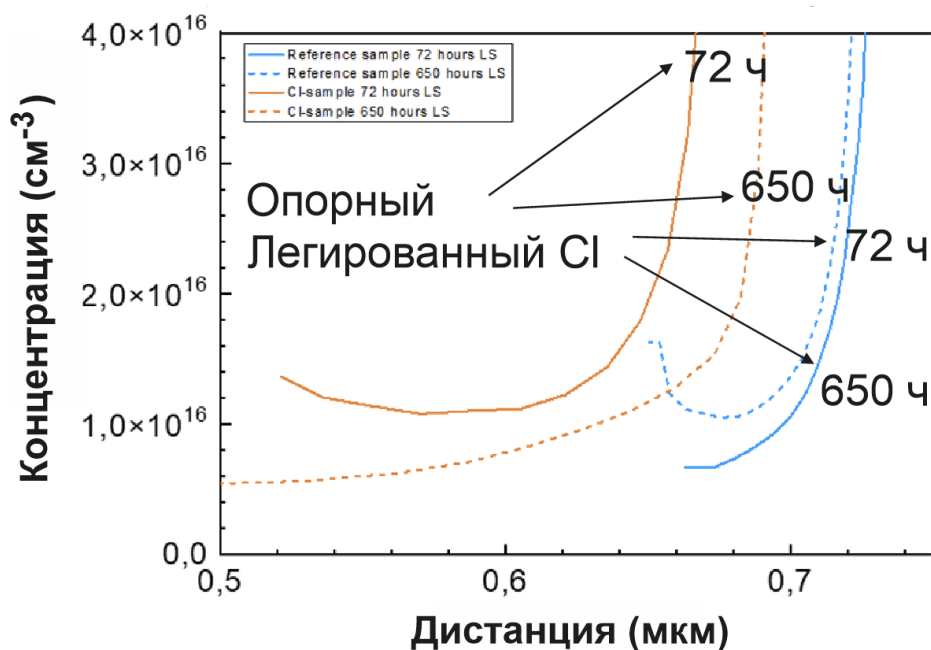


Рисунок 95 – Профиль концентрации ловушек для опорного и 1.2%Cl-CsFAPbI $_3$ ФЭП [232].

Характеристики глубоких уровней и подвижных ионов были определены с использованием методов спектроскопии проводимости и РСГУ [232]. Измерения проводимости проводились в диапазоне температур от 200 до 350 К и частот от 20 Гц до 2 МГц с использованием криостата с жидким азотом и измерителя LCR Keysight E4980A [232]. Скорость

охлаждения составляла ~ 3 К/мин с точностью температуры до 0,1 К [232].. Данные проводимости регистрировались и отображались в координатах G/ω против T , где G/ω — переменная проводимость, нормализованная по угловой частоте (ω) [232].. При повышении температуры наблюдалось снижение на низких частотах и появление пиков на частотных зависимостях переменной проводимости. Это связано с тем, что время релаксации процесса, ответственного за большую ёмкость, становилось равным периоду колебаний тестового напряжения ($\tau \cdot \omega = 1$) [232].

Измерения спектров проводимости для различных частот позволили рассчитать температурную зависимость времени релаксации и определить характерную энергию активации процесса, которая составила 0,41–0,45 эВ для всех образцов. Эта энергия активации связана с изменением заряда подвижных ионов, что отражено на рисунке 96. Плотность подвижных ионов с энергией 0,41–0,45 эВ была ограничена экранированием зондирующего сигнала на глубину, превышающую $\lambda D = 0,25$ мкм (из-за заряда подвижных ионов на поверхности, с 20 нФ при 350 К на 20 Гц) [232].. Данные, собранные при изменении температуры в диапазоне 200–350 К, строились в координатах $(C(t_2) - C(t_1)) / C(t_\infty)$ против температуры, где положение пиков соответствовало времени релаксации $\tau = (t_2 - t_1) / \ln(t_2 / t_1)$ [232]. Температуры пиков и соответствующие им времена релаксации были нанесены на график Аррениуса для извлечения энергии активации из аппроксимации данных [232].

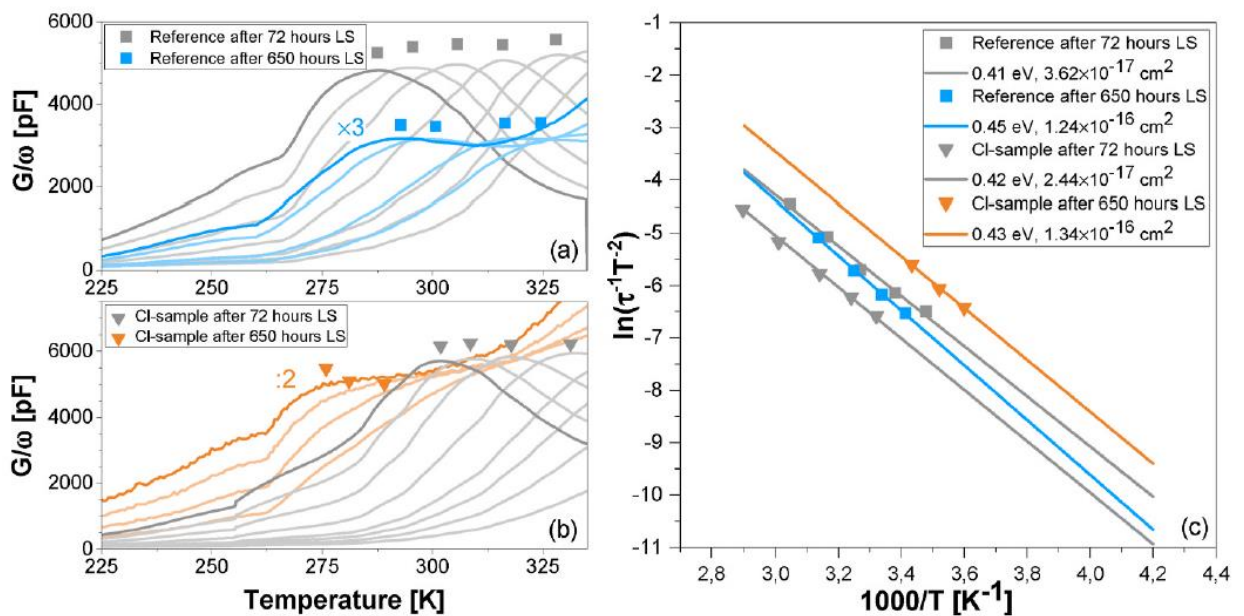


Рисунок 96 – Спектры проводимости, измеренные при нулевом смещении для (а) опорного образца и (б) образца с Cl. (в) Оценка энергии активации из графика Аррениуса [232].

Те же измерения использовались для проведения РСГУ (релаксационная спектроскопия глубоких уровней (рисунок 97). В этих экспериментах устройство находилось под

смещением $-0,1$ В, а переходная ёмкость $C(t)$ регистрировалась после быстрого импульса с прямым смещением $+0,5$ В, продолжавшегося 50 мс [232]. Этот переход содержит информацию о доминирующих процессах, происходящих при определённых температурах, в которых участвуют глубокие уровни и/или подвижные ионы [232]. Запись переходных процессов при обратных условиях смещения ($+0,5$ В смещения и $-0,1$ В импульса) позволила провести обратное РСГУ [232]. Обычно пики на спектре в обратной РСГУ в полупроводниках редки и указывают на вторичные процессы, такие как наличие барьера для захвата на глубоких уровнях или изменение порогового напряжения в полевых транзисторах [232]. В спектрах РСГУ для опорного образца после 72 часов облучения был зафиксирован пик с низкой амплитудой и энергией активации $0,37$ эВ, что близко к энергии активации, рассчитанной на основе спектров проводимости [232]. В обратной РСГУ был найден пик с большой амплитудой и энергией активации $0,76$ эВ (рисунок 97). Ранее такие пики в обр. РСГУ были связаны с перераспределением пространственного заряда, вызванным движением подвижных ионов в р-і-п диодах на основе перовскита [232]. Как правило, в таких случаях пик в обратном РСГУ "зеркальному" пику в РСГУ с аналогичной энергией активации, но с противоположным знаком [232]. Однако для исследованных образцов амплитуда пика в РСГУ оказалась значительно меньше, чем в обратный РСГУ, что указывает на разную эффективность перемещения ионов при изменении полярности приложенного напряжения, вероятно, из-за разного расстояния, которое ионы должны преодолеть до контактов [232].

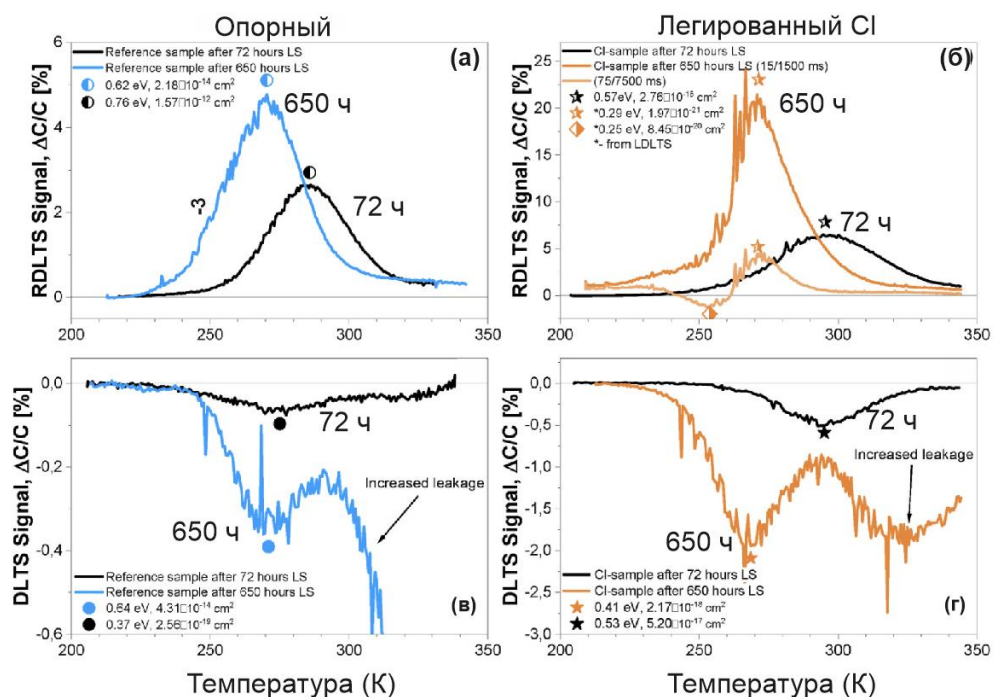


Рисунок 97 – (а), (б) Спектры обратного РСГУ и (в), (г) спектры РСГУ для опорных и Cl-легированных образцов до (черные линии) и после (цветные линии) фотонасыщения [232]

После длительной световой нагрузки амплитуда основного пика в РСГУ для образцов с 1.2%Cl-CsFAPbI₃ значительно увеличилась, при этом энергия активации уменьшилась [232]. В спектрах обратного РСГУ амплитуда зеркального пика возросла и сместилась к более низким температурам, аналогично поведению пика в РСГУ после длительного воздействия света [232]. Кроме того, в спектре появился дополнительный пик противоположной полярности, что свидетельствует о более сложных процессах, связанных с эволюцией дефектов и подвижных ионов в легированных хлором устройствах [232]. Для разделения двух пиков противоположных знаков, возникших в образце с 1.2%Cl-CsFAPbI₃ после 650 часов фотонасыщения, мы применили численные методы преобразования Лапласа [232]. В нашем подходе использовалась L1-регуляризация с применением алгоритма FISTA[233], что позволило получить разрешенное решение функции $f(s)$ для обратного преобразования Лапласа. Этот метод эффективен для отделения сигналов с наложением пиков и позволяет более точно оценить временные константы и энергетические параметры процессов, происходящих в исследуемом материале (рисунок 98) [232].

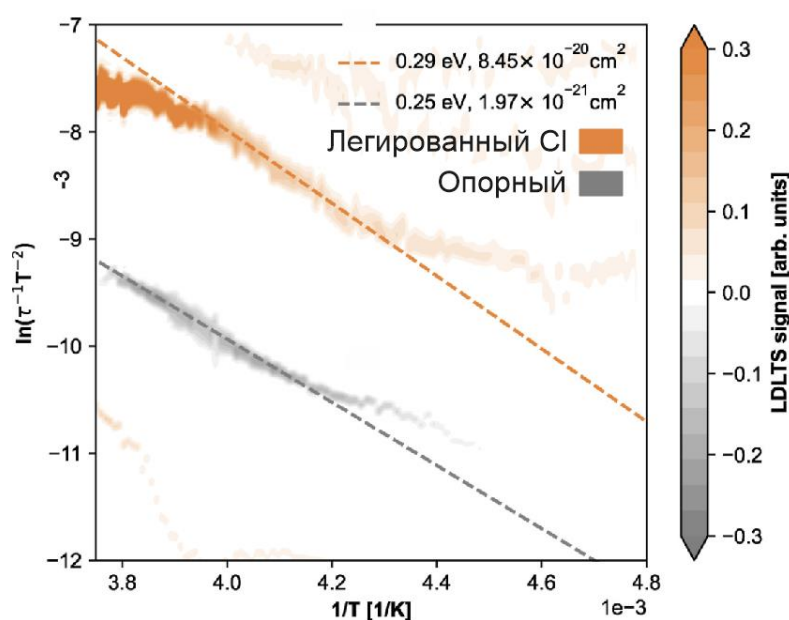


Рисунок 98 – График Аррениуса для Cl-образца в режиме РСГУ с двумя центрами, аппроксимированными значениями 0.25 эВ (серая линия) и 0.29 эВ (оранжевая линия) [232]

Тепловая карта на Рисунке 98 напрямую соответствует пикам противоположных знаков в РСГУ после 650 часов экспозиции образца с Cl [232]. Вычисленная тепловая карта показывает зависимость времени испускания τ от температуры и амплитуды сигнала для пика с отрицательным знаком (серые оттенки) и пика с положительным знаком (оранжевые оттенки) [232]. Нанесение этой тепловой карты на координатную систему Аррениуса

позволяет определить энергию активации и сечение захвата для обнаруженных ловушек [232]. Полученная визуализация проясняет положение двух пиков, появившихся в РСГУ образцах (Cl) после 650 часов экспозиции, и выполнить подгонку данных [232]. Полученные энергии активации для пиков с отрицательной и положительной амплитудой в РСГУ для образца с Cl (рисунок 99 оранжевые линии) составляют 0.25 эВ и 0.29 эВ соответственно [232]. Данные, полученные с помощью спектроскопии Адмиттанса, РСГУ и обратного-РСГУ [232]. Рассчитанные параметры дефектов, представленные в Таблице 9, требуют тщательного обсуждения. Фактически, использованные в ФЭП двухкатионные композиции перовскита требуют учета специфического поведения как перовскитов FAPbI_3 , так и CsPbI_3 [232].

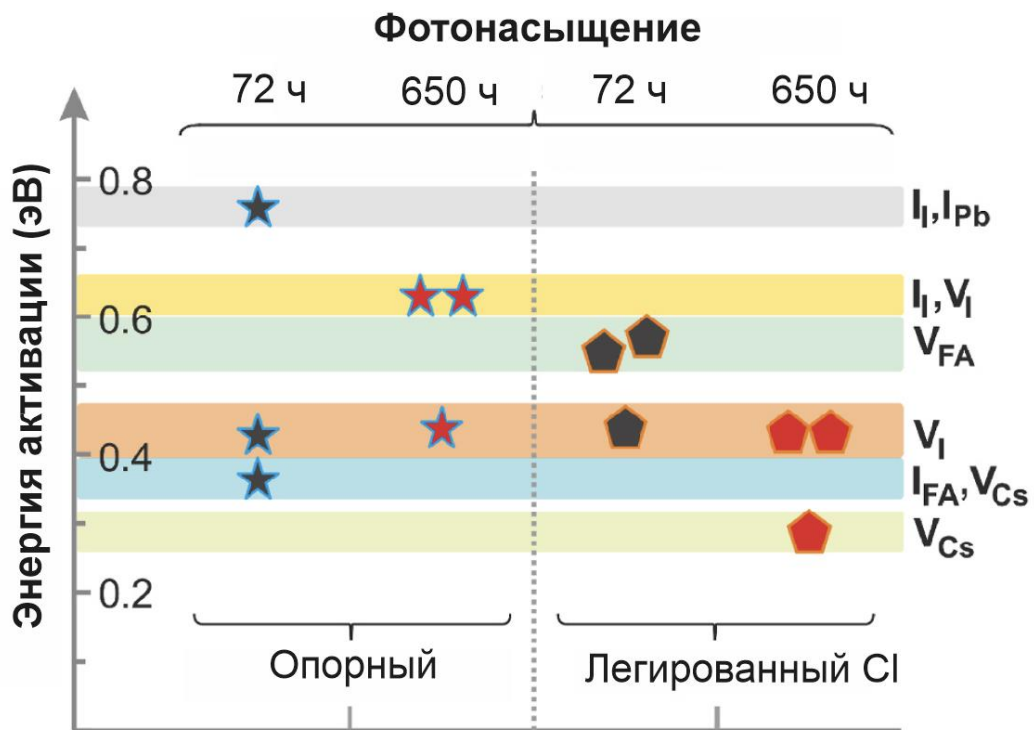


Рисунок 99 – Энергия активации дефектов, измеренная с помощью адмиттансной спектроскопии, РСГУ и обратного РСГУ для опорных (звездочки) и Cl-легированных (шестиугольники) ФЭП в начале (72 ч, черные символы) и в конце (650 ч, красные символы) фотонасыщения. Обозначения уровней приведены справа и относятся к данным и ссылкам, указанным в таблицах 9, 10 [232]

Рассчитанные энергии активации для пиков отрицательной и положительной амплитуды в РСГУ спектрах образца с 1.2%Cl- CsFAPbI_3 (рисунок 99, оранжевые линии) составляют 0.25 эВ и 0.29 эВ, соответственно [232]. Данные, полученные с помощью адмиттансной спектроскопии, РСГУ и обратного РСГУ, суммированы в Таблицах 9, 10 [232]. Рассчитанные параметры дефектов требуют тщательного обсуждения. Специфическое поведение перовскитов FAPbI_3 и CsPbI_3 в многокатионных композициях играет важную роль в этих характеристиках [232]. Несмотря на улучшение КПД для образцов с 1.2%-Cl по сравнению

с опорными, концентрация ловушек (N_t), извлеченная из РСГУ, составила $5.63 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ [232]. Для нелегированных ФЭП значение N_t было примерно в десять раз меньше — $4.33 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ [232]. В то же время данные обратного РСГУ показали близкие значения N_t порядка 10^{14} см^{-3} для обоих типов образцов [232]. Энергия активации (ЕА) дефектов, полученная с помощью адмиттансной спектроскопии, была почти одинаковой для всех образцов, с ЕА значениями 0.41 и 0.45 эВ для опорных и 1.2%Cl-CsFAPbI₃, соответственно [232]. Энергия активации на уровне 0.4 эВ может быть связана с вакансией йода (V_I) в аксиальном и экваториальном направлениях в CsPbI₃[234]. Для опорных образцов РСГУ и обратный РСГУ показали акцепторные дефекты с энергиями 0.37 эВ и 0.76 эВ [232]. Ловушка 0.37 эВ может быть связана с антиструктурным дефектом йод-формамидиний (I_{FA})[235] или вакансией цезия (V_{Cs})[236], тогда как ловушка 0.76 эВ может соответствовать антиструктурному дефекту йод-свинец (I_{Pb})[235] или междоузельный атомам йода (I_i). Глубокие ловушки с энергиями 0.53 и 0.57 эВ, измеренные для образцов с 1.2%Cl, вероятно связаны с вакансиями формамидиния (V_{FA})[234,237]. Инженерия анионов, связанная с внедрением Cl, оказала значительное влияние на поведение дефектов [232]. Это подавило образование энергетических уровней, связанных с антиструктурными дефектами. Влияние Cl на энергетические уровни дефектов в галогенидных перовскитах уже ранее изучалось[238]. Например, исследование Тан и соавторы показали[239], что энергия образования антиструктурного дефекта Pb–Cl больше, чем для Pb–I, что объясняет снижение количества таких дефектов при легировании хлором [232]. После 650 часов фотонасыщения концентрация ловушек показала одинаковое увеличение для всех конфигураций. Энергия активации для опорных образцов сдвинулась на +0.04 эВ, а для Cl-образцов на +0.01 эВ [232]. Несмотря на это, ЕА, извлеченная из РСГУ после фотонасыщения, составила 0.64 эВ, что отличается от 0.37 эВ после 72 часов [232].

Таблица 9 - Концентрации ловушек и энергии активации после 72 часов фотонасыщения [232]

Образец	Метод	Концентрация (см^{-3})	Энергия активации (эВ)	Возможное происхождение (ссылка)
Опорный	Адмиттанс	-	0.41	V_I [234]
Опорный	РСГУ	4.33×10^{12}	0.37	I_{FA} [235] или V_{Cs} [236]
Опорный	РСГУ	1.25×10^{14}	0.76	I_{Pb} или I_i [234] [235]
Легированный Cl	Адмиттанс	-	0.42	V_I [234]
Легированный Cl	РСГУ	5.63×10^{13}	0.53	V_{FA} [235,240]

Легированный Cl	PCGY	2.13×10^{14}	0.57	V_{FA} [235,240]
-----------------	------	-----------------------	------	--------------------

Таблица 10 - Концентрации ловушек и энергии активации после 650 часов фотонасыщения [232]

Образец	Концентрация (см ⁻³)	Энергия активации (эВ)	Возможное происхождение (ссылка)
Опорный	-	0.45	V_I [234]
Опорный	1.39×10^{13}	0.64	V_I или I_1 [234]
Опорный	1.93×10^{14}	0.62	V_I или I_1 [234]
Легированный Cl	-	0.43	V_I [235]
Легированный Cl	2.93×10^{14}	0.41	V_I [235]
Легированный Cl	9.44×10^{14}	0.29	V_{Cs} [159]

Потери в производительности ФЭП в основном связаны с процессами разложения перовскитного поглотителя и миграцией точечных дефектов[241]. Несовершенства и точечные дефекты выступают в роли триггеров для разложения галогенидных перовскитных поглотителей и деградации интерфейсов в устройстве[242]. Наличие отрицательно заряженных антиструктурных дефектов, таких как I_{Pb} и I_{FA} , наблюдаемых только для опорных образцов после 72 часов фотонасыщения, может быть связано с глубокими центрами безызлучательной рекомбинации[243], которые мигрируют к металлическому электроду и инициируют процессы коррозии[244]. Это объясняет более низкий КПД для ФЭП на основе CsFAPbI₃ по сравнению с 1.2%Cl-CsFAPbI₃ из-за захвата носителей заряда [232].

Также было установлено, что образование йода междуузлиях ускоряет переход от кубической фотоактивной фазы к тетрагональной неактивной фазе[245] и вызывает образование нейтрального I_2 из двух заполненных ловушек[246]. Наличие уровней энергии I_i в опорных ФЭП CsFAPbI₃ всегда наблюдалось в ходе измерений и может считаться одним из основных факторов нестабильности [232]. Согласно полученным результатам, замещение Cl-анионов в химическом составе поглотителя в Cl-легированном перовските CsFAPbI₃ подавляет формирование дефектов в междуузлиях и улучшает фазовую стабильность благодаря снижению их влияния [232]. Это позволяет структурно стабилизировать 1.2%Cl-CsFAPbI₃ и улучшить транспорт носителей заряда в устройствах [232].

С другой стороны, для обеих конфигураций устройств были обнаружены уровни дефектов, связанные с V_I или V_{Cs} , которые могут вызывать реакцию фотогенерированных носителей с подрешеткой йода и образование I_2 или CsI [232]. В p-i-n ФЭП электрическое поле может вызвать неблагоприятную миграцию положительно заряженных V_I к

металлическому катоду[247] и вызвать электрохимическую коррозию[248].

Подход по использованию Cl-добавки при кристаллизации мультикатионных перовскитных пленок требует дальнейшего совершенствования для устранения несовершенств, связанных с образованием структурных дефектов, которые приводят к структурной неустойчивости под воздействием внешних факторов [232]. Новые подходы должны включать точное составление химической композиции для исключения влияния побочных примесей, более продвинутый метод кристаллизации для равномерного зародышеобразования и полное соответствие стехиометрии химического состава или управлением свойствами поверхности, которая используется для кристаллизации [232].

Таким образом, мы оценили изменения параметров дефектов для ФЭП на основе CsFAPbI_3 с и без легирования Cl-анионом при непрерывном фотонасыщении [232]. Частичное замещение Cl-анионов в химическом составе перовскитного слоя улучшило максимальное значение КПД с 17,06% до 19,39%, а стабильность при фотонасыщении в условиях V_{xx} увеличилась с T₈₀ = 650 часов для опорного образца (CsFAPbI_3) до 1280 часов для устройств, легированных Cl [232]. Было обнаружено три типа заряженных дефектов в ФЭП на основе стехиометрического триодидного перовскита CsFAPbI_3 : уровень дефекта с энергией 0,41 эВ, полученный из анализа проводимости (возможно, V_I); 0,37 эВ, обнаруженный с помощью метода РСГУ (возможно, I_{FA} или V_{Cs}); и 0,76 эВ, обнаруженный методом обратного РСГУ (возможно, I_{Pb} или I_i) [232]. Для легированных Cl ФЭП были обнаружены другие энергетические уровни дефектов: 0,42 эВ, определенные с помощью анализа проводимости (возможно, V_I); и два уровня с энергиями 0,53 и 0,57 эВ (возможно, V_{FA}), полученные соответственно методом РСГУ и обратного РСГУ [232]. Делается вывод, что устранение антиструктурных дефектов I_{Pb} и йода в междоузлиях (I_i) в легированных Cl ФЭП значительно снизило влияние безызлучательной рекомбинации на работу устройства и улучшило эффективность переноса заряда [232].

После 650 часов непрерывного фотонасыщения энергетические уровни дефектов, рассчитанные по данным РСГУ и обратного РСГУ, значительно сместились в обеих конфигурациях устройств [232]. После воздействия внешнего стресса ФЭП на основе CsFAPbI_3 показали ловушки на уровнях 0,62 и 0,64 эВ (возможно, V_I или I_i) [232]. Для устройств на основе 1.2%Cl- CsFAPbI_3 значения энергии активации стали более мелкими — 0,41 эВ (возможно, V_I) и 0,29 эВ (возможно, V_{Cs}) [232].

Было обнаружено, что легирование Cl-анионами подавило образование антиструктурных дефектов (I_{Pb} , I_{FA}) и йода в междоузлиях (I_i), которые могли бы привести к неблагоприятным фазовым переходам и деградации интерфейсов [232]. Исследование ясно показало, что замещение Cl-анионов изменяет механизмы формирования дефектов и замедляет

динамику структурной деградации в ФЭП [232]. Наличие вакансий дефектов (V_I , V_{Cs}) остается критическим фактором для долгосрочной стабильной работы ФЭП на основе многокатионных композиций [232]. Настоящая работа предоставляет новые сведения о поведении дефектов в ФЭП под воздействием внешнего стресса и выявляет критические точки стратегии добавления Cl и стабилизации работы устройств [232].

4 Масштабирование технологии перовскитных ФЭП и специфика применения жидкофазного цикла для модулей

4.1 Масштабирование перовскитных модулей с применением лабораторных методов нанесения и разделения подъячеек

На первом этапе работ по масштабированию были выполнены исследования специфики модульного соединения при упрощенном нанесении (центрифугирование) и структурирования (скальпельная механическая зачистка). Были использованы подходы легирования CsCl, представленные в разделе 2.8. Результаты представлены в статье Д.С. Саранина и соавторов [207]. Для оценки потенциала подхода с добавлением Cl для масштабирования, мы изготовили перовскитные солнечные модули (ПСМ) с активной площадью 6,08 см² (4 подъячейки, рисунок 100) [207]. IV характеристики модуля с наилучшей производительностью и изображение масштабированного устройства представлены на Рисунке 100.

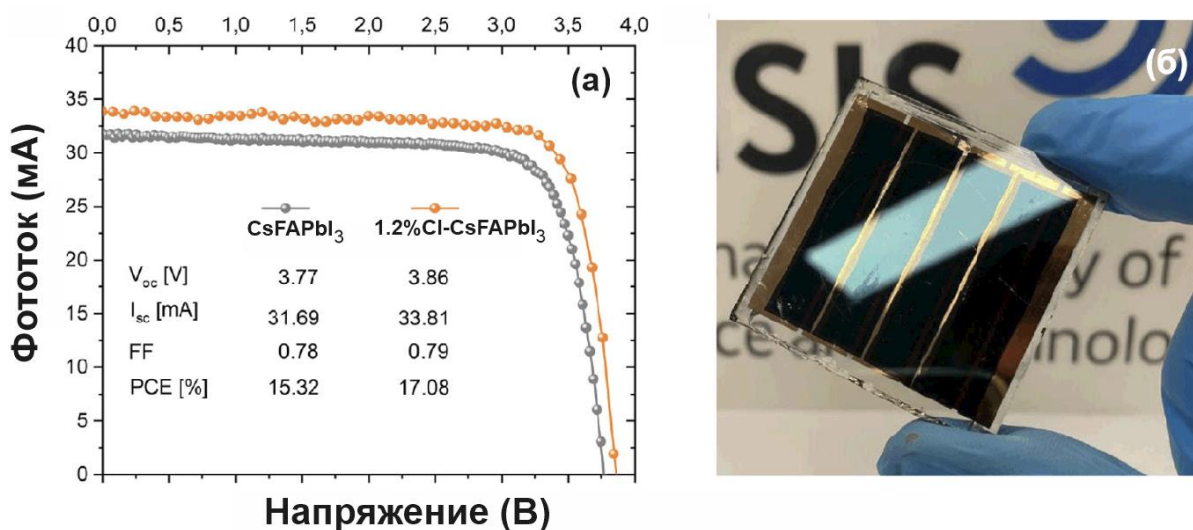


Рисунок 100 – ВАХ типовых образцов ПСМ 50 x 50 мм с ячейкой 6 см²(а); фотоснимок образца модуля (б) [207]

Средний КПД увеличился с 13,45% до 15,45%. Основное влияние на улучшение КПД оказало увеличение J_{кз} и ФЗ (увеличение на 2,8 мА и 0,04 соответственно) [207]. Для лучших модулей CsFAPbI₃ и 1.2%Cl-CsFAPbI₃, КПД увеличился с 15,32% до 17,08% в результате увеличения V_{хх} с 3,77 до 3,86 В и тока с 31,69 до 33,81 мА соответственно [207]. Более высокая эффективность сбора заряда в ПСМ на основе 1.2%Cl-CsFAPbI₃ по сравнению с опорными устройствами демонстрирует преимущества инженерии Cl-анионов для снижения потерь мощности [207]. Исследование стабильности ПСМ показало увеличение T₈₀ с 587 часов (опорный) до 1400 часов (с добавлением Cl) [207]. Стабильность ПСМ значительно снижается по сравнению с солнечными ячейками малой площади, вероятно, из-за

увеличенной площади интерфейсов и деградации металла на межсоединениях [207]. Фактически, мы изготовили перовскитные солнечные модули со стандартным планарным последовательным соединением подъячеек (см. Рисунок 101) с разметкой P1-P2-P3) [207].

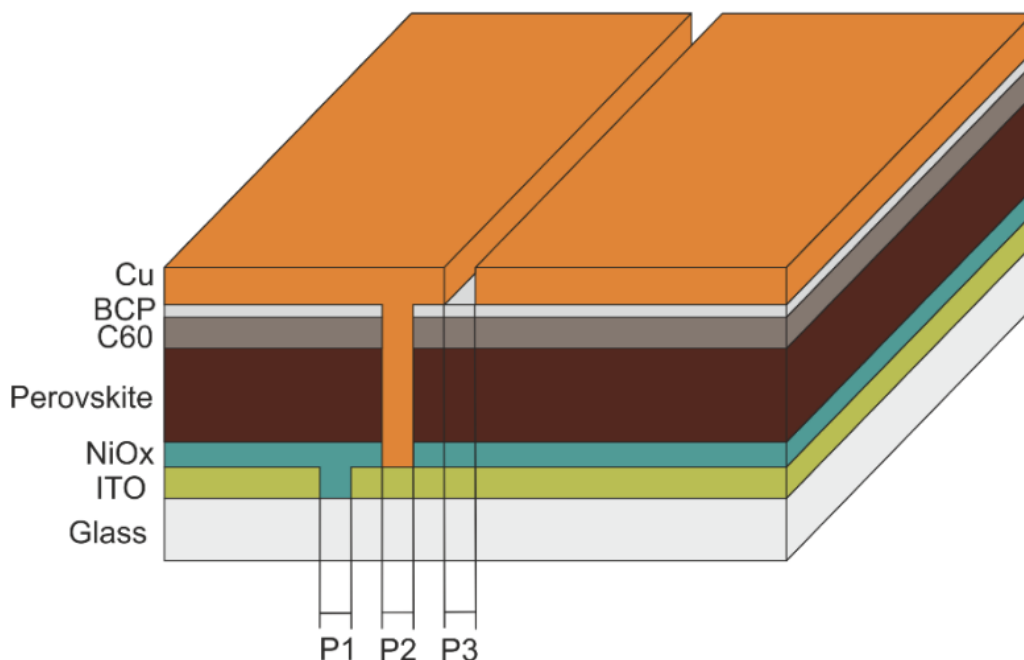


Рисунок 101 – Типовое соединение ячеек в ПФМ без применения скрайбирования [207]

Экспериментально мы выполнили трехступенчатое структурирование (структурирование) модулей в следующей конфигурации:

- 1) P1 – травление ITO соляной кислотой, разделение ячеек на 1 мм;
- 2) P2 – скальпельная механическая изоляция модулей с отступом до 2 мм;
- 3) P3 – скальпельная механическая изоляция модулей с отступом до 3 мм.

В нашем случае межсоединение между подъячейками образует не изолированный контакт между металлическим катодом и перовскитом [207]. Как сообщается в литературе интерфейсы металл–перовскит нестабильны из-за процессов окисления, вызванных йодом и летучими соединениями, выделяемыми из пленок перовскитного слоя [207]. Этот фактор рассматривался как одна из основных проблем нестабильности для крупноформатных перовскитных модулей [207]. Тем не менее, подход с добавлением Cl продемонстрировал заметное улучшение производительности и стабильности, что подтверждает его потенциал для масштабируемого производства перовскитных солнечных модулей, однако важные вопросы стабильности интерфейсов требуют дальнейшего исследования.

4.2 Послойное нанесение полной приборной структуры ФЭП для модулей на основе перовскитов

После подтверждения возможностей жидкофазного получения модулей с релевантной эффективностью были проведены комплексные работы по полному переходу на экструзионные методы.

Масштабирование перовскитных солнечных элементов (ФЭП) до крупных модулей с использованием методов печати действительно представляет собой сложный процесс, требующий разработки специальных производственных условий. Одним из ключевых вызовов является контроль кристаллизации поглощающего слоя на больших площадях. Лабораторные методы, такие как спин-коатинг, хорошо зарекомендовали себя для небольших образцов, но при масштабировании возникают проблемы с однородностью пленок и контролем их морфологии.

Переход к масштабируемым методам печати требует учета ряда факторов:

1. Технологические особенности кристаллизации могут отличаться в зависимости от используемого метода нанесения (например, slot-die или doctor blade). Для крупных модулей важно обеспечить равномерность кристаллизации по всей поверхности.

2. Влага и кислород негативно влияют на качество перовскита, что делает контроль атмосферы важной задачей. Хотя лабораторные процессы часто проводятся в инертной среде, промышленное производство может включать этапы обработки в условиях окружающей среды, что требует разработки более устойчивых к внешним воздействиям процессов.

3. В лабораторных условиях применяют методы управления растворителем для контроля роста кристаллов, однако на больших площадях этот процесс может стать неравномерным, что приводит к ухудшению морфологии и качеству пленки.

4. Шунтирование и адгезия между слоями могут быть нарушены при переходе от лабораторных к крупным модулям.

Публикации по масштабируемым методам обработки в основном фокусируются на отдельных слоях перовскита, но полная интеграция всех слоев в одну промышленную линию требует более детализированного изучения и разработки комплексных стратегий для покрытия всех слоев одновременно.

В рамках работы по данной диссертации были разработаны режимы послойного нанесения р-і-п структур перовскитных ФЭП и модулей. В данном разделе будут представлены ключевые технологические принципы и результаты. Полное описание результатов

представлено в статье Д.С. Саранина и соавторов[249].

Был представлен комплексный процесс изготовления перовскитных солнечных элементов (ФЭП) с архитектурой p-i-n размером 0,14 и 1,0 см², а также мини модулей с двумя соединенными элементами с общей активной площадью 2,2 см². Все этапы нанесения выполнены методом slot-die нанесения в условиях атмосферы воздуха с последующей обработкой VASP (vacuum assisted solution processing - метод обработки мокрых пленок в вакууме (ОМПВ))[250]. В данной работе этот подход был успешно продемонстрирован на устройствах с одно- (MAPbI₃) и двойным катионом (CsFAPbI₃) в перовскитных слоях. В составе ФЭП было нанесено четыре слоя: NiOx, поглощающий слой перовскита, PCBM и BCP (батокупроин).

Особенности процесса:

- Слой NiO наносился на нагретые подложки из водного раствора NiCl₂•6H₂O. Этот экологически безопасный метод обеспечивает гладкую поверхность для формирования поглощающего слоя перовскита с хорошими характеристиками покрытия и морфологии.

- Перовскитные слои наносились из смеси растворителей ДМФ с вакуумным закачиванием перед отжигом. Введение НМП с низким давлением пара и высокой точкой кипения замедлило испарение растворителя, что позволило лучше контролировать кристаллизацию поглощающего слоя перовскита.

- Введение Cl-содержащих добавок привело к образованию высоко кристаллических перовскитных пленок с зернами размером более 500 нм. Это было подтверждено данными рентгеновской дифракции (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Важную роль сыграла обработка ОМПВ, которая позволила контролировать удаление растворителей и обеспечить быструю кристаллизацию промежуточной фазы перовскита, что привело к улучшению качества пленок и повышению их фотоэлектрических характеристик.

Качество плёнок, нанесённых методом slot-die, зависит от нескольких параметров, таких как температура подложек, толщина мениска, определяемая длиной регулировочной пластины и зазором между головкой slot-die и подложкой, скорость покрытия и скорость подачи раствора. Качество слоёв для переноса заряда критично для производительности устройства. Несмотря на оптимальные полупроводниковые свойства тонкой плёнки, необходимо обеспечить отсутствие микроотверстий и равномерность покрытия всех областей. В данном исследовании был использован раствор NiCl₂, обработанный на воздухе, с последующей оксидной декомпозицией и отжигом. Формирование плёнки NiOx из продуктов разложения на основе солей и комплексов никеля происходит в несколько стадий и требует точного контроля параметров нанесения и последующей обработки.

Раствор наносился на стеклянные подложки ИТО при различных температурах предварительного нагрева (85, 100, 105 и 110°C) с параметрами нанесения: скорость нанесения 5 мм/с, скорость подачи раствора 1 мкл/с и зазор между направляющей для мениска и подложкой 50 мкм. После нанесения плёнок они помещались на горячую плитку при 120°C, затем температура для отжига постепенно увеличивалась до 300°C в течение 18 минут. Образцы отжигались при 300°C в течение 1 часа.

Исследования показали, что температура подложки играет ключевую роль в толщине плёнки NiOx и влияет на характеристики устройства (рисунок 102). Морфология поверхности покрытых плёнок NiOx была исследована с помощью высокоразрешающего сканирования (СЭМ), которое продемонстрировало наличие нанокристаллической зернистой структуры, характерной для метода изготовления на основе никелевых солей. Повышение температуры нагрева подложки в диапазоне от 85 до 105°C не изменило морфологию поверхности покрытых плёнок, но привело к различной толщине слоёв. Средняя толщина плёнки NiOx составила 12 нм при 85°C, 14 нм при 95°C и 20 нм при 105°C. При температурах выше 105°C наблюдались трещины и микроотверстия в плёнках NiOx, вызванные образованием пузырьков во время закипания мокрого покрытия, что привело к уменьшению средней толщины до 11 нм.

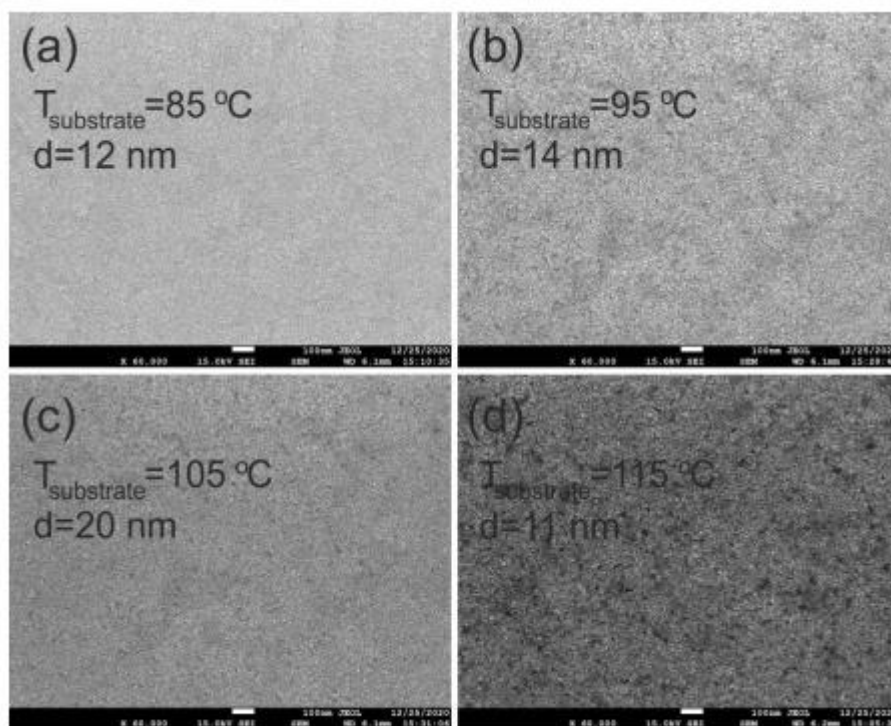


Рисунок 102 – СЭМ-изображения пленки NiOx, напечатанной из водного раствора NiCl₂ на стекле ИТО при нагреве подложки при 85 °C (a), 95 °C (b), 105 °C (c) и 105 °C (d)

Результаты анализа оптических и фотоинжекционных характеристик подробно

разобраны в оригинале научной публикации диссертанта. После начальной характеристики плёнок NiOx были проведены исследования ВАХ для ФЭП с малой площади. Приборная структура была изготовлена из плёнки NiOx, нанесённые методом slot-die в атмосферных условиях (ДТС), стандартный поглощающий слой MAPbI₃ и ЭТС (PCBM и BCP), нанесённые методом центрифугирования в инертной атмосфере. Производительность ФЭП продемонстрировала сильную зависимость от толщины ДТС NiOx, нанесённой методом slot-die. Величина плотности тока короткого замыкания для исследованных ФЭП коррелировала с температурой подложки, использованной при печати. Повышение температуры подложки с 85 до 105°C улучшило средние значения плотности тока короткого замыкания (J_{кз}) с 16,5 до 20,2 мА/см². Лучшие ВАХ были получены при нанесении NiOx методом slot-die при 105°C (толщина 20 нм), и КПД устройств достиг уровня 14,0–16,2%.

Для уточнения роли толщины и морфологии NiOx на характеристики ФЭП были измерены темновые ВАХ, чтобы оценить ток утечки (рисунок 103). Значение плотности темнового тока утечки уменьшалось с увеличением температуры подложки при нанесении NiOx. При температуре 85°C темновой ток составлял примерно 9×10^{-5} А/см², тогда как при 105°C он снижался до 7×10^{-6} А/см². Более того, ФЭП с NiOx, нанесённым методом slot-die при 105°C, демонстрировали более сильную выпрямляющую способность в области доминирования диффузионного тока (0,7–0,8 В) по сравнению с другими случаями. При дальнейшем повышении температуры подложки выше 105°C наблюдалось значительное увеличение тока утечки и ухудшение выпрямляющих свойств в диапазоне напряжений 0,4–0,7 В.

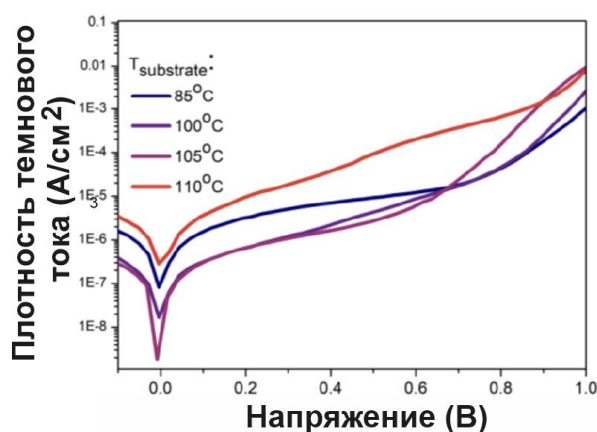


Рисунок 103 – Темновые ВАХ ФЭП с напечатанным NiOx

Эти наблюдения позволяют утверждать, что усиление шунтирующих свойств NiOx, достигнутые за счёт повышения температуры подложки до 105°C, являются основным фактором улучшения характеристик ФЭП (рисунок 104). В основном повышение КПД было связано с увеличением J_{кз} с 19,0 мА/см² при 85°C до 21,1 мА/см² при 105°C. Разработка маршрута для изготовления всех слоёв методом slot-die была выполнена с использованием

NiO, изготовленного при 105°C.

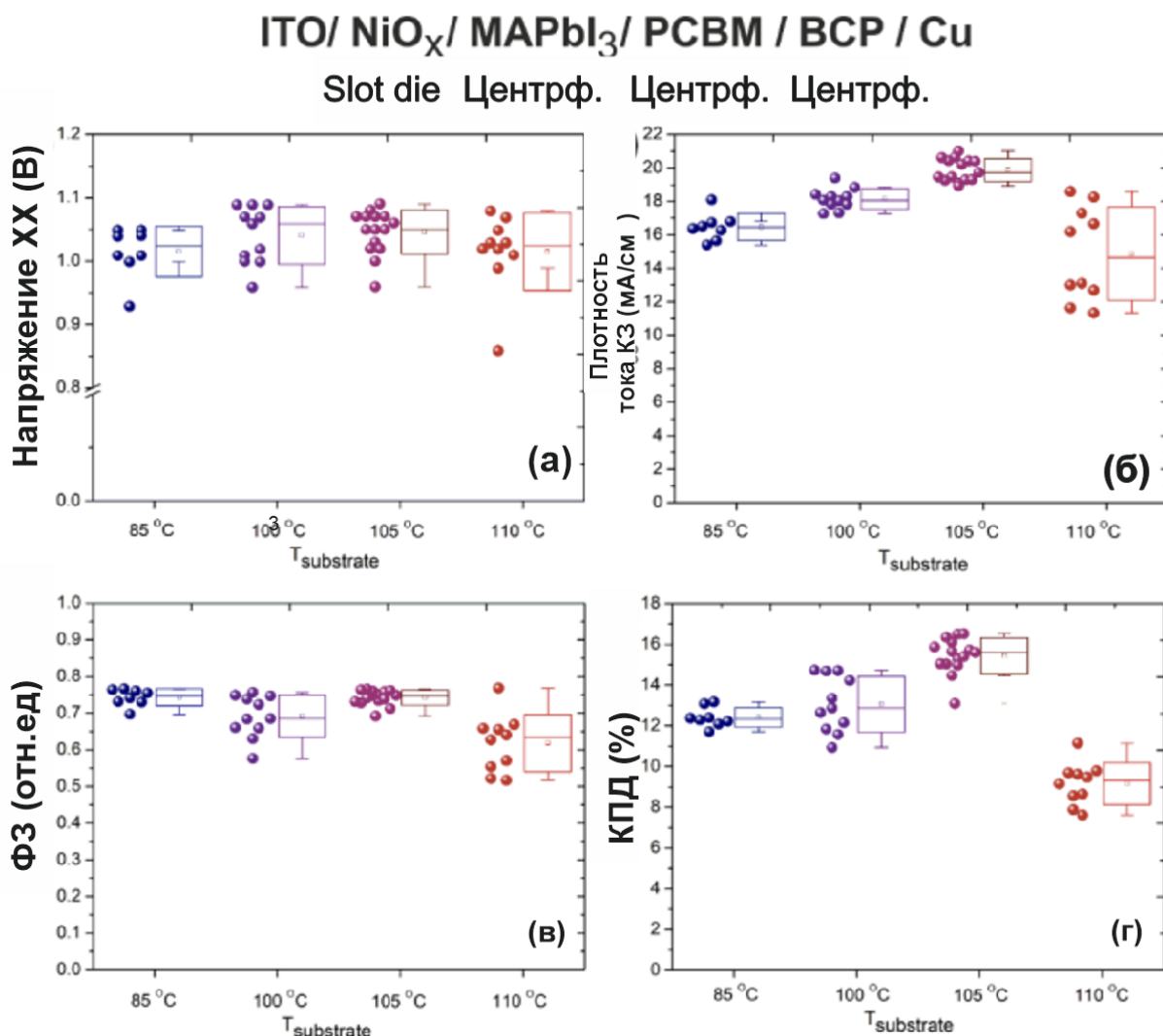


Рисунок 104 – ВАХ для перовскитных ФЭП с напечатанным NiO_x ДТС при различных температурах подложки и поглощающего слоя, нанесённого методом спин-коатинга с ЭТС

Аналогичная специфика была определена для ЭТС. Плёнки PCBM и батокупроина имеют аморфную морфологию и не требуют специфических постобработок для кристаллизации после нанесения. Однако применение органических слоев ЭТС требует использования соответствующих растворителей и подбора концентраций для планарных и сплошных плёнок. Слой PCBM был нанесён методом slot-die со скоростью печати 25 мм/с и скоростью подачи раствора 10 мкл/с. Свеженанесённая плёнка была немедленно высушена в вакууме в течение 5 секунд (метод ОМПВ). Прослойка батокупроина также была нанесена методом slot-die с аналогичными параметрами печати и помещена в вакуум на 5 секунд без дальнейшего отжига.

Следует отметить, что использование ОМПВ для slot-die нанесённых плёнок PCBM и батокупроина является важным для повышения воспроизводимости качества плёнки и

характеристик устройства. В действительности морфология плёнок РСВМ и батокупроина, нанесённых методом slot-die без вакуумной обработки, имеет низкое качество из-за эффектов образования кофейных колец (coffee-ring) и волнистого профиля на поверхности слоя. Изменения морфологии тонкоплёночных слоёв РСВМ и батокупроина с использованием вакуумной постобработки и без неё после нанесения методом slot-die представлены на рисунках 105 и 106. Качество и планарность slot-die нанесённой плёнки РСВМ были оценены с помощью атомно-силовой микроскопии. Толщина слоя ЭТС играет критическую роль в эффективности транспорта заряда. Контроль толщины слоёв РСВМ и батокупроина, нанесённых методом slot-die, был достигнут за счёт варьирования концентрации раствора для данного метода нанесения. Было выявлено, что оптимальная толщина слоёв РСВМ и батокупроина составляет примерно 40 нм (раствор с концентрацией 10 мг/мл) и около 11 нм (раствор с концентрацией 0,50 мг/мл) соответственно.

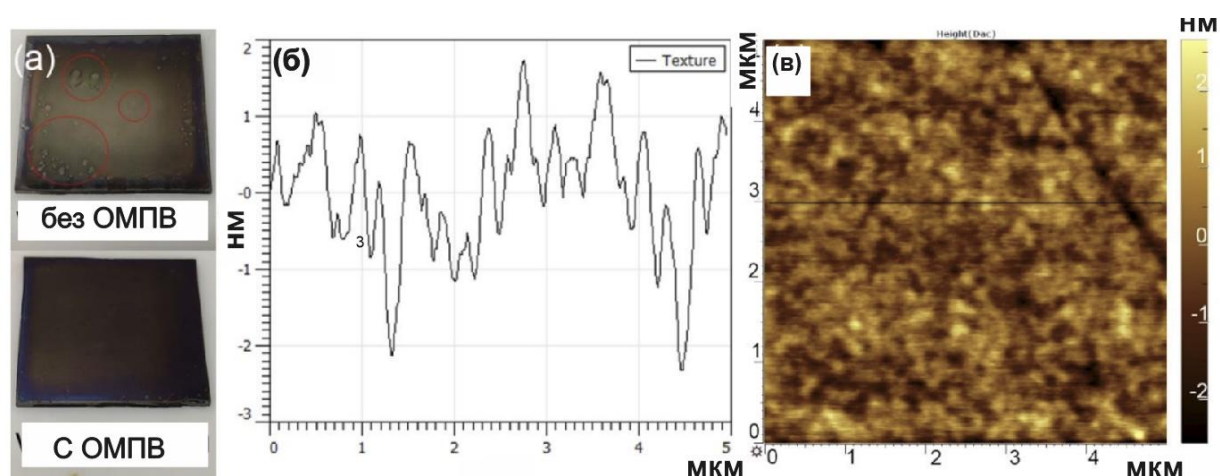


Рисунок 105 – Фотоснимки слоев РСВМ, полученных с применением ОМПВ и без (а) профиль поверхности слоя РСВМ, нанесенного методом slot die (б) АСМ снимок РСВМ после ОМПВ (в)

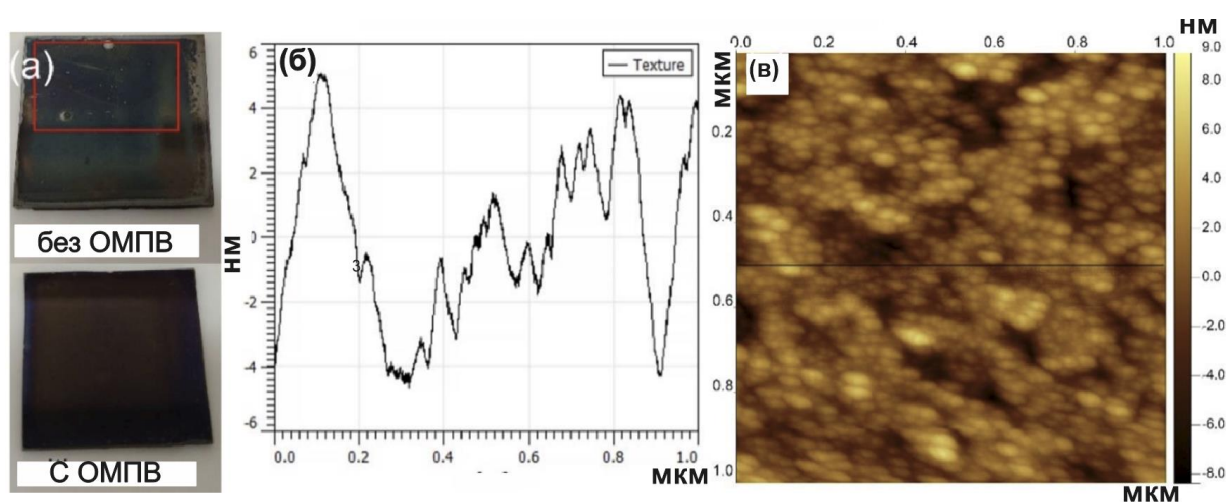


Рисунок 106 – (а) Фотографии пленок батокупроина, напечатанных на слое РСВМ, с/без

вакуумной постобработки. (б) Измерение шероховатости по АСМ-изображению. (в) АСМ-изображение напечатанных с помощью щелевого штампа пленок на стекле с покрытием ИТО

Формирование плёнок поглощающего слоя перовскита, нанесённых методом slot-die, проходило через несколько стадий. Сначала влажная плёнка была нанесена при скорости 28 мм/с, подача раствора составила 10 мкл/с, а зазор между направляющей мениска и подложкой был установлен на 50 мкм (рисунок 107). Далее осуществлялись нуклеация и кристаллизация перовскита, экстракция растворителя с помощью вакуумной обработки и термический отжиг на воздухе. Плёнки CsFAPbI₃ наносились из раствора с концентрацией 0,5 М, состоящего из ДМФ и НМП, и готовились с соотношением компонентов: 0,1 ммоль CsI, 0,4 ммоль FАI и 0,5 ммоль PbI₂ на 1 мл раствора. Также были добавлены различные количества FACl (0%, 5%, 10%, 15%) для улучшения кристалличности.

Состав растворов и смесь растворителей играют ключевую роль в управлении процессом сушки и нуклеации плёнок в вакуумной обработке. Присутствие координирующих агентов, таких как ДМСО, снижает скорость нуклеации, а использование НМП вместо ДМСО улучшает стабильность промежуточной фазы и кристалличность. Вакуумная обработка (10 Торр) проводилась до изменения цвета плёнки с жёлтого на тёмно-коричневый.

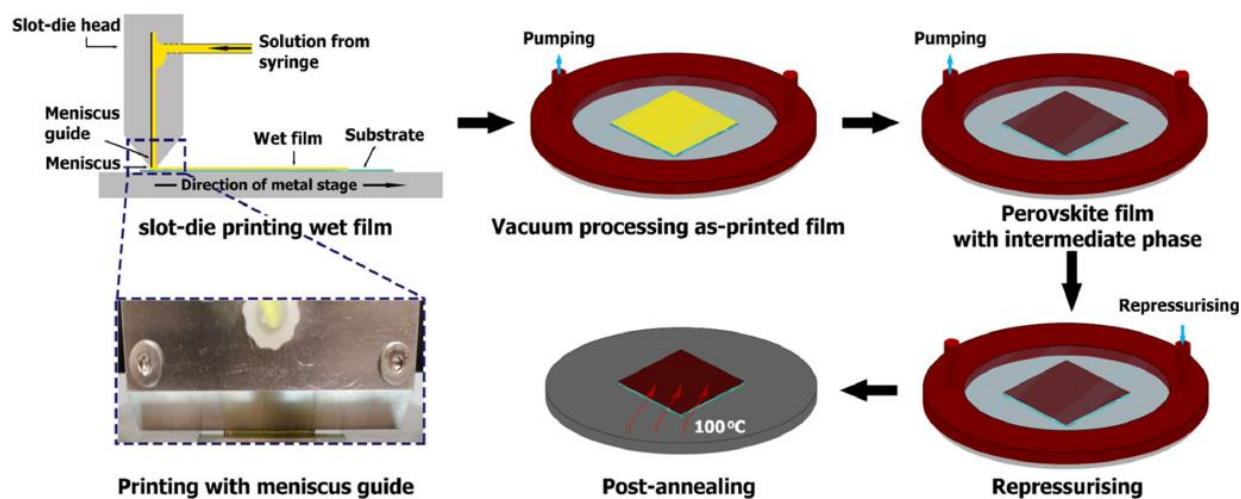


Рисунок 107 – Базовые принципы нанесения слоев и кристаллизации при использовании щелевой экструзии

СЭМ-изображения плёнок CsFAPbI₃ показали субмикронные зерна (средние размеры: 110 нм и 120 нм соответственно, рисунок 108), что меньше, чем у высокоэффективных ФЭП. Для увеличения размера зерен использовались добавки FACl, которые замедляют нуклеацию и увеличивают размер кристаллов, что положительно сказывается на длине диффузии носителей заряда и на выходных параметрах ФЭП.

Добавки Cl способствовали замедлению нуклеации благодаря образованию

дополнительных фазовых комплексов. Плёнки с добавками Cl становились более тёмными, что указывало на повышенное содержание зародышей в мокрой пленке при проведении ОМПВ (рисунок 109).

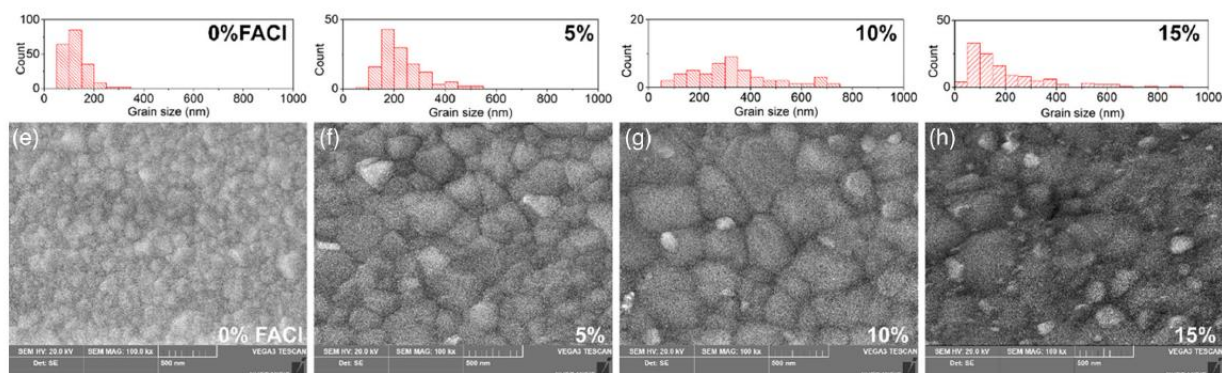


Рисунок 108 – Снимки СЭМ для тонких пленок CsFAPbI₃, полученных методом щелевой экструзии

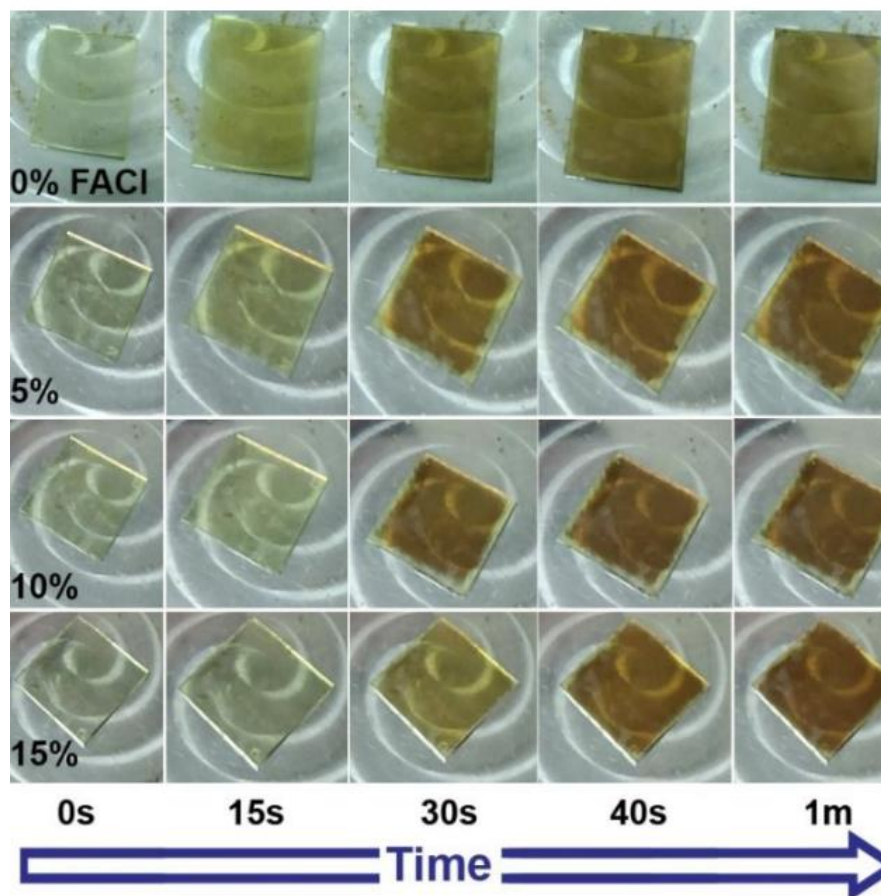


Рисунок 109 – Фотоснимки динамики кристаллизации пленок CsFAPbI₃ изготовленных методом щелевой экструзии

Средний размер зерен слоя CsFAPbI₃ составляет около 330 нм при добавлении 10% FAcI, тогда как при добавлении 15% FAcI наблюдается образование как мелких зерен (<70 нм), так и крупных (>800 нм). Такая неоднородная морфология указывает на формирование

межзерновых пустот, заполненных мелкими зернами. Применение 15% FAcI увеличивает максимальный размер зерен, но снижает плотность упаковки плёнки, что может привести к появлению микропор. Эти данные подтверждаются анализом рентгеновской дифракции (рисунок 110), который показывает, что интенсивность пика PbI_2 (001) тесно связана с концентрацией FAcI, достигая оптимума при добавлении около 10%, где интенсивность пика минимальна.

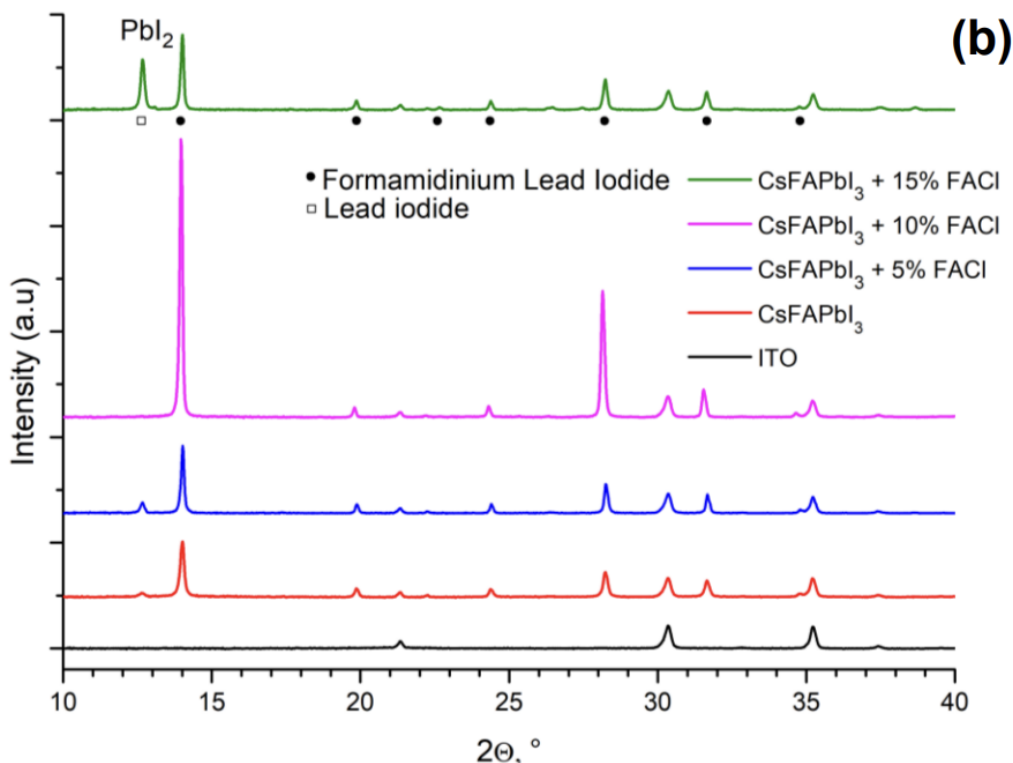


Рисунок 110 – РФА спектры пленок CsFAPbI_3 изготовленных методом щелевой экструзии

Для демонстрации потенциала разработанного подхода к масштабированию солнечных элементов были изготовлены и охарактеризованы устройства размером 1 см^2 , а также мини модули с двумя подъячейками, соединёнными последовательно, с общей активной площадью $2,1\text{ см}^2$ (рисунок 111). Большая по площади ячейка показала максимальный КПД 17,1% (средний КПД 14,0%) для CsFAPbI_3 с FAcI (рисунок 112).

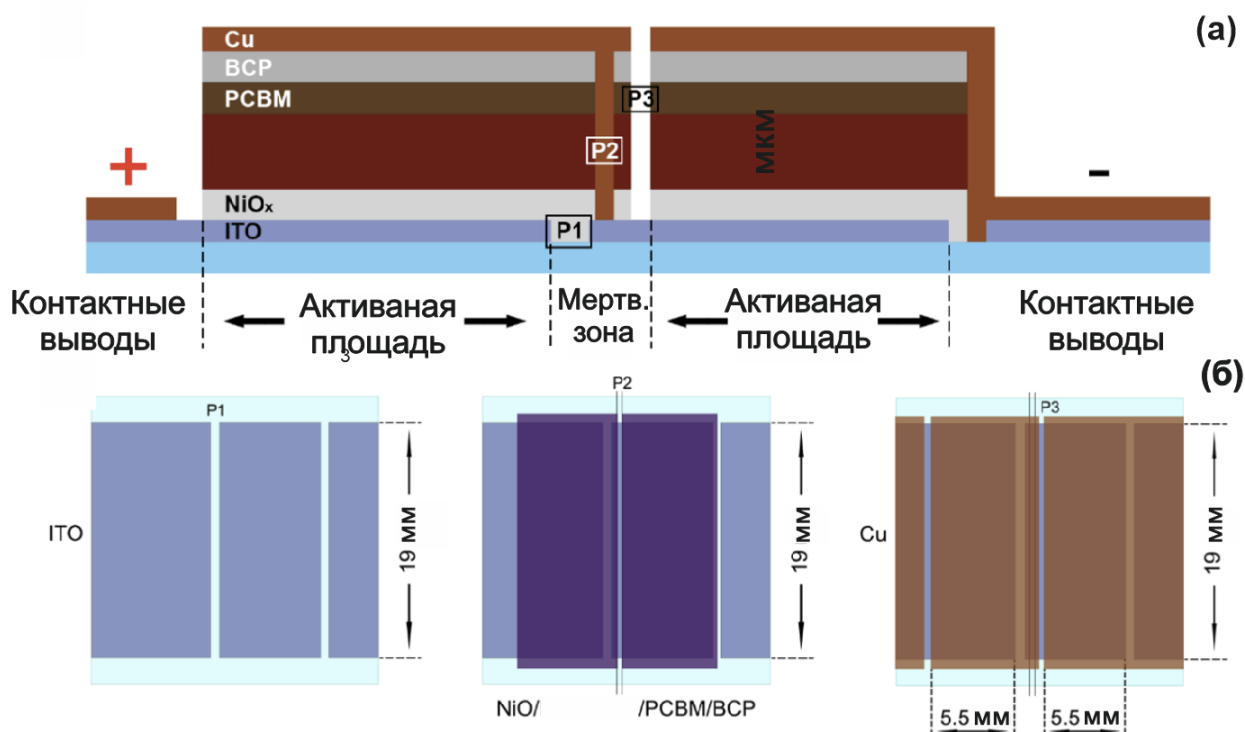


Рисунок 111 – Схема соединения двух ячеек в экспериментальном микромодуле

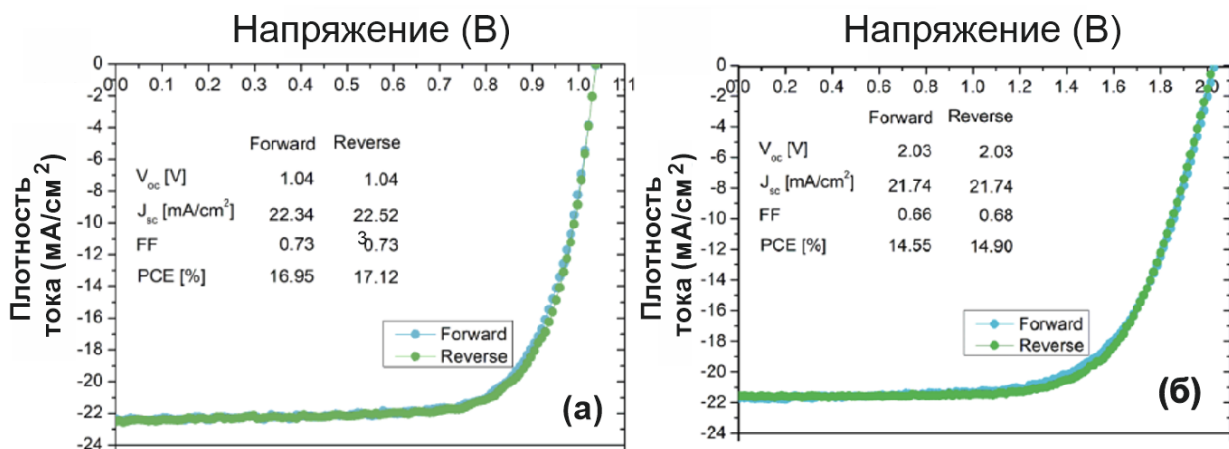


Рисунок 112 – ВАХ модулей на основе CsFAPbI₃ с двумя последовательно соединенными ячейками и активной площадью 1,0 (а) и 2,1 см² (б)

Для оценки стабильности двухкатионных перовскитных составов были проведены тесты на фотонасыщение с отслеживанием максимальной точки мощности (MPPT) под эквивалентом одного солнца с использованием светодиодной подсветки, а также измерения срока хранения. Результаты показали, что показатель T80 для состава CsFAPbI₃ составляет 180 часов. При темновом хранении образцы подтвердили повышенную стабильность для CsFAPbI₃ по сравнению с другими перовскитными составами (рисунок 113).

Долгосрочная стабильность перовскитных ФЭП, покрытых методом slot-die в

условиях атмосферы воздуха, остается значительной проблемой. Текущий уровень стабилизации для таких ФЭП обычно варьируется от десятков до сотен часов в зависимости от показателя T80, что означает время, в течение которого КПД снижается до 80% от исходных значений. Несмотря на достижения, многие работы, посвященные печатным методам изготовления ФЭП в окружающей среде, не освещают аспект стабильности.

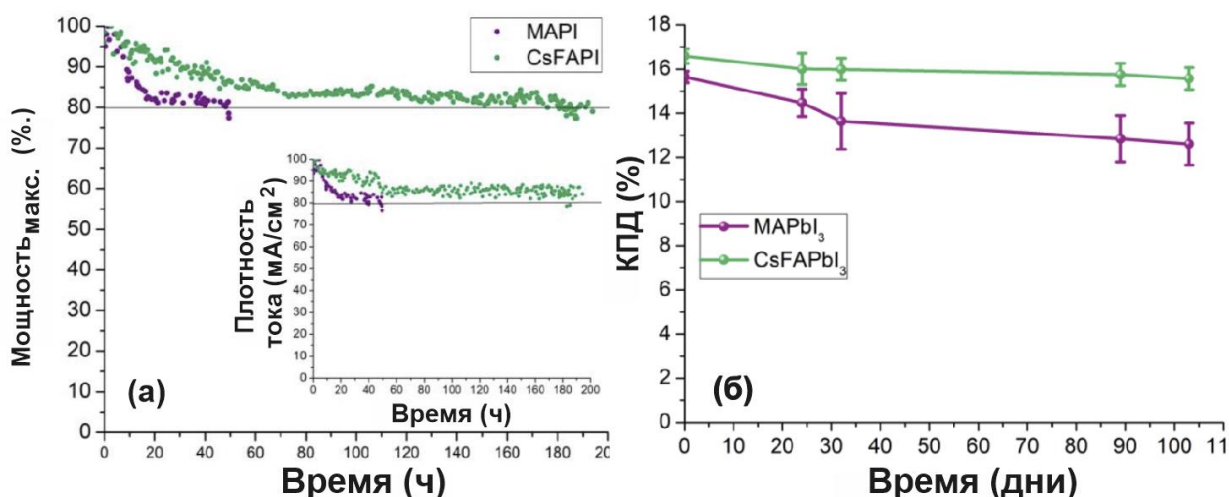


Рисунок 113 – Стабильность модулей 2.1 см² при фотонасыщении (а), и при темновом хранении (shelf-life)(б)

Современные стратегии стабилизации включают использование 2D/3D структур поглощающего слоя, пассивирующих прослоек и внедрение низкоразмерных материалов[251,252]. Влияние влаги также является критическим фактором при обработке ФЭП в окружающей среде, так как она может инициировать разложение перовскитных пленок вдоль границ зерен. Материалы для слоев транспорта заряда оказывают значительное влияние на стабильность интерфейсов. В настоящее время в slot-die печатных устройствах чаще всего используются такие материалы, как PEDOT:PSS, NiO, PCBM и SPiRo-OMETAD[253], которые не обеспечивают достаточную химическую стабильность на гетеропереходе с перовскитами. Подходы масштабного прототипирования ФЭП должны быть сосредоточены на выборе материалов и подходов для стабилизации интерфейсов, которые будут совместимы с технологиями массового производства.

Процесс печати каждой функциональной прослойки устройства требовал нескольких этапов для оптимизации. Настройка параметров для нанесения ДТС из водного прекурсора была достигнута при нагреве подложки до 105°C, что обеспечивало формирование нанокристаллической пленки толщиной 20 нм без проколов. Для органических ЭТС, таких как PCBM и ВСП, вакуумная обработка после нанесения была необходима для получения гладкой и равномерной морфологии. Ключевым этапом в процессе производства устройства стало нанесение раствора для нанесения и кристаллизация перовскитных пленок. Это

требовало разработки специальных формул растворов и использования вакуумной обработки для оптимизации кристаллизации слоев.

Использование добавок на основе хлоридов катионов, таких FACl для CsFAPbI_3 соответственно, в концентрации десять молярных процентов, было важным для формирования перовскитных пленок со средним размером зерен более 400 нм. Это положительно повлияло на характеристики устройств. Замедление процесса кристаллизации с добавлением хлора помогло контролировать пересыщение в мокрых пленках, нанесенных методом slot-die, и обеспечило более равномерную кристаллизацию во время вакуумной обработки. Лучшие полностью slot-die-покрытые перовскитные ФЭП продемонстрировали КПД 17,33% для CsFAPbI_3 . Также был продемонстрирован высокий потенциал для масштабирования. Мини модуль а на основе CsFAPbI_3 — 14,9%. Эти результаты подтверждают, что процесс изготовления на основе slot-die-печати в условиях воздушной атмосферы имеет высокий потенциал для создания поглощающих слоев толщиной в сотни нанометров и очень тонких слоев для переноса зарядов, менее 20 нм. Данный задел использовался, как опорный результат для реализации последующих этапов.

4.3 Разработка процессов многоступенчатого лазерного скрайбирования

Лазерные технологии играют важную роль в переходе перовскитных технологий на пред промышленную стадию. Они позволяют достигать высокой активной площади модулей и значительно ускоряют процессы, связанные с созданием соединениями между подъячейками. Использование лазеров в тонкопленочной фотовольтаике помогает обеспечивать точную геометрию и чистоту процессов, что критически важно для массового производства. Интеграция лазеров также способствует устранению таких проблем, как изоляция прозрачных проводящих оксидов (TCO), что улучшает электрические характеристики модулей.

При адаптации перовскитных солнечных модулей для коммерческого использования необходимо учитывать не только эффективность производства, но и стабильность, что также требует внедрения точных технологий инкапсуляции. Лазеры, обладая высокой скоростью и надежностью, продолжают занимать ключевую роль в оптимизации этих процессов, включая удаление краев и структурирование.

Первым процессом P1 является разделение подложки с нанесенным проводящим прозрачным оксидом (например, ITO) на отдельные ячейки. Таким образом достигается изоляция нижних электродов подъячеек на подложке.

Далее следуют процессы нанесения фотоактивных и селективно-транспортных

слоев (таких как NiO/перовскит/C₆₀/BCP), после чего производится процесс P2. При проведении процесса P2 удаляются все нанесенные слои до нижнего электрода.

После проведения процесса P2 производится напыление верхнего металлического контакта на всю поверхность модуля. Таки образом в области проведенного P2 верхний металлический электрод заполняет борозды резов и контактирует с нижним электродом, образуя последовательное соединение верхнего электрода одной подъячейки с нижним электродом следующей. Для разделения верхнего металлического электрода используется процесс P3.

Перовскитный солнечный модуль после проведения процессов P1-P3 состоит из нескольких областей. Активная область (AA) отвечает за преобразование фотонов в электро-энергию. Данная область располагается от конца зоны P3 предыдущей ячейки до начала P1 следующей. Мертвые зоны (DA) – это зоны от начала P1 до конца P3, где реализуется соединение ячеек. Эти зоны не участвуют в преобразовании энергии и соответственно снижают выходную мощность модуля. Таким образом, можно определить коэффициент апертуры (AR) [254] по формуле 3:

$$AR = \frac{W_A}{W_A + W_D}, \quad (3)$$

где W_A и W_D – ширина AA и DA соответственно, мкм

Проведение процессов P1-P3 может производиться различными методами. Для P1 может применяться химическое жидкостное травление в кислотах. Данный метод не требует больших затрат на оборудование, однако имеет недостатки в виде необходимости применения фоторезиста и литографии для создания масок для травления. Также толщина области травления будет значительно выше, чем при использовании лазерной резки.

Скрайбирование P2 может быть выполнено путем механического удаления слоев. Преимущество данного метода в том, что в данном случае могут применяться лезвия, скальпели и недорогостоящие автоматические плоттеры. Однако недостатками механического скрайбирования являются неточность позиционирования реза P2 относительно P1, малая скорость, образование сколов и отслоения материалов и износ режущих инструментов. Таким образом данный метод подходит только для малосерийных производств. Процесс разделения верхнего электрода может быть реализован непосредственно при напылении с использованием масок, через которые металл будет напыляться необходимыми паттернами. Однако ширина P3 также будет определяться технологическими ограничениями масок и значительно превышать ширину реза лазерного скрайбирования.

Таким образом использование полного цикла лазерного скрайбирования является наиболее перспективным методом для создания перовскитных солнечных модулей.

Преимуществами лазерных технологий является точная настройка параметров ширины и глубины реза путем регулировки условий проведения технологических операций (таких как скорость, фокусное расстояние, длина волны лазера, частота, скважность и др.) [255,256].

Точность лазерной резки позволяет значительно снизить ширину мертвой зоны по сравнению с другими методами, уменьшить контактное сопротивление в областях соединений и использовать пластиковые гибкие подложки. Однако важной характеристикой лазера в данных процессах является длина волны и быстродействие, что обусловлено особенностями физического взаимодействия света с материалами.

Длина волны лазерного излучения должна быть выбрана в зависимости от ШЗЗ материала, таким образом, чтобы фотоны могли поглощаться выбранным материалом. Для абляции прозрачных оксидов с ШЗЗ более 3 эВ необходимо использование УФ лазеров, так как фотоны лазеров видимого и ИК диапазона будут проходить через материал без взаимодействия с атомами. Для перовскитных слоев с типичной ШЗЗ от 1,5 до 2,3 эВ эффективными будут лазеры с длиной волны от 550 и меньше, что соответствует зеленым, синим и УФ лазерам. Таким образом использование УФ лазера может быть универсальным для проведения всех процессов формирования перовскитных солнечных модулей.

Быстродействие лазера определяет характер взаимодействия фотонов с материей и динамику удаления материала. При поглощении длительных импульсов фотонов электронами материала энергия пучка переносится в решетку материала, вызывая тепловые колебания, что вызывает расплавление и спекание материала и разогрев областей, прилегающих к области резки. В органических и теплочувствительных материалах это может вызывать обугливание и разрушение прилегающих областей, что будет негативно влиять на характеристики устройств. При использовании ультракоротких импульсов с длительностью импульса порядка наносекунд, меньшим временем охлаждения электронов, электроны поглощают энергию мгновенно. При этом происходит разрыв связей решетки или молекулярной структуры не успев передать энергию соседним ионам решетки и происходит прямой переход из твердого состояния в пар. При этом не происходит разогрева прилегающих областей. Таким образом для проведения лазерной абляции в перовскитных солнечных модулях необходимо использование наносекундного УФ лазера.

В данном исследовании применялась установка лазерного скрайбирования ООО Норд Лейз (производство РФ) с наносекундным УФ лазером (длина волны 355 нм, частота 50-200 МГц, мощность 0.1 Вт). Оптическая система фокусирует лазерный пучок в область диаметром 30 мкм в точке фокуса. Механические подвижки имеют разрешение 1 мкм по осям X, Y и Z.

4.3.1 Лазерное скрайбирование для структурирования ППЭ – Р1

Для проведения процесса разделения подложки с нанесенным прозрачным электродом ИТО (толщина 230 нм) были проведены исследования влияния параметров лазерного скрайбирования на качество реза ИТО для определения оптимальных параметров технологического процесса, описанные в таблице 11, результаты сканирующей электронной микроскопии и стилусной профилометрии показаны на рисунке 114 и 115 соответственно.

Регулируемые параметры лазера:

скорость обработки;

мощность лазера после аттенюатора;

шаг реза;

Постоянные параметры:

фокус (0.5 мм);

интервал вспышек лазера (0.3 мкм).

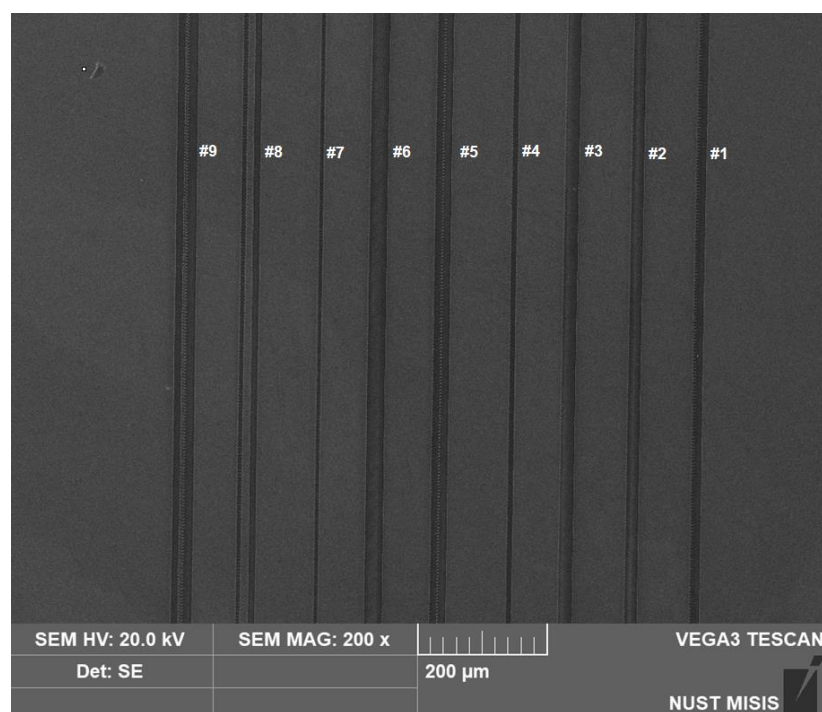


Рисунок 114 – СЭМ изображения 9 линий резов согласно данным в таблице 11

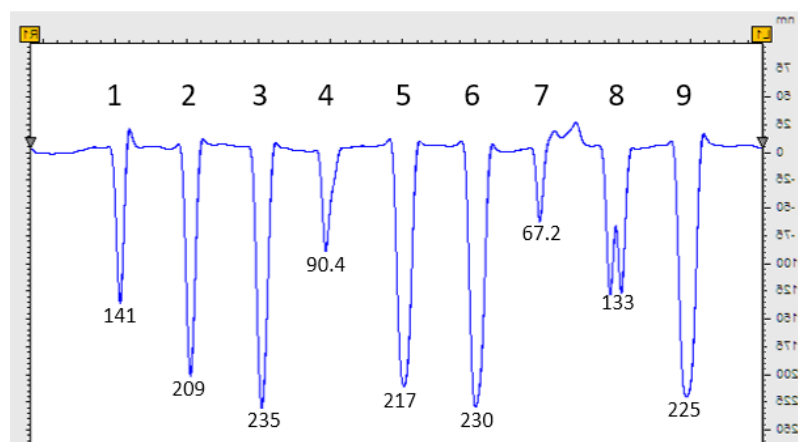


Рисунок 115 – Результаты измерения толщины стилусным профилометром

Таблица 11 – параметры лазерного скрайбирования Р1

#n – номер линии		Мощность лазера, %		
		5	10	15
Скорость обработки, мм/с	5	#1	#2	#3
	10	#4	#5	#6
	15	#7	#8	#9

По результатам проведенных исследований было выявлено:

С увеличением скорости обработки (при постоянной мощности) глубина скрайбирования уменьшается.

С увеличением мощности (при постоянной скорости обработки) ширина скрайбирования увеличивается.

При повышении скорости обработки до 10-15 мм/с на мощностях Р=10 % и Р=15 %, а также на линии #5 наблюдается «раздвоение» борозды, что препятствует получению оптимальной формы прореза.

На линиях с меньшей мощностью (линии #1, #2, #4, #7) образуется «неровный край» в процессе обработки, что препятствует получению оптимальной формы прореза.

Оптимальной формой прореза обладают линии #3 и #6, так как позволяют произвести абляцию всей толщины ИТО и представляют из себя ровный сплошной рез без раздвоений с ровными краями, которые сохраняют качество реза при наложении нескольких проходов в ширину.

4.3.2 Структурирование ЗТС и фотоактивного слоя для формирования подъячеек модуля – Р2

Для проведения процесса разделения фотоактивных и селективно-транспортных слоев были использованы структуры NiO/перовскит/C₆₀/BCP нанесенные на подложки стекло/ИТО. Качество проведенного процесса оценивалось методом измерения сопротивлений оголенного ИТО на структурированных участках, показанных в таблице 12.

Таблица 12 – Сопротивление ИТО в зависимости от мощности лазера при скрайбировании Р2

Мощность излучения, %	1	5	15	25	35	45	55	65
Сопротивление, Ом	89	83	64	27	16	12	19	23

Как видно из таблицы 12 при увеличении мощности лазера сопротивление ИТО снижается до 12 Ом при 45 %. Это связано с тем, что при использовании мощностей ниже 45 % происходит неполное удаление слоев, что увеличивает сопротивление. При повышении мощности до 65 % опять начинает наблюдаться увеличение сопротивления, что связано уже с тем, что начинает повреждаться слой ИТО. Таким образом оптимальная мощность составила 45 %. СЭМ изображения показали образование равномерного реза и ровными краями шириной около 170 мкм.

4.3.3 Обеспечение изоляции подъячеек модуля – Р3

Для проведения процесса разделения тыльного металлического электрода были использованы структуры стекло/ИТО/NiO/перовскит/C₆₀/BCP/Cu. Толщина медного контакта составляла 100 нм. Исследования влияния параметров скрайбирования оценивались по оптической микроскопии. Значения исследуемых параметров скрайбирования и микроскопии образцов показаны в таблицах 13 и 14 и на рисунках 116 и 117 соответственно.

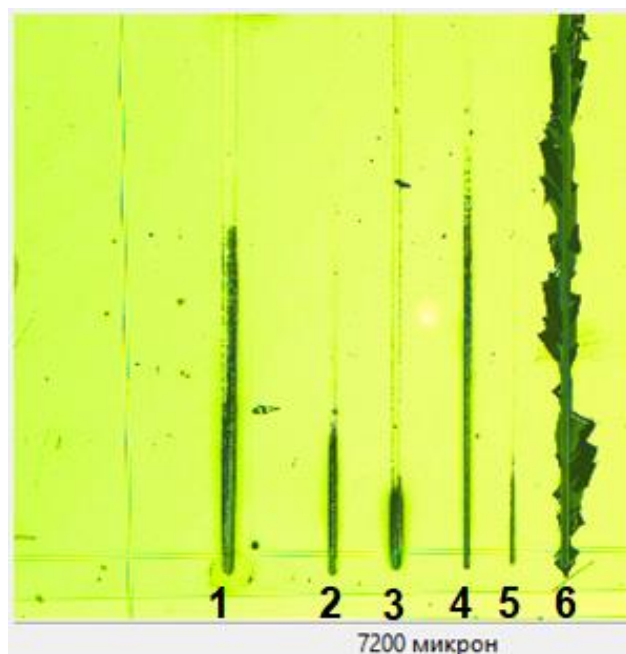


Рисунок 116 – Микроскопия резов РЗ

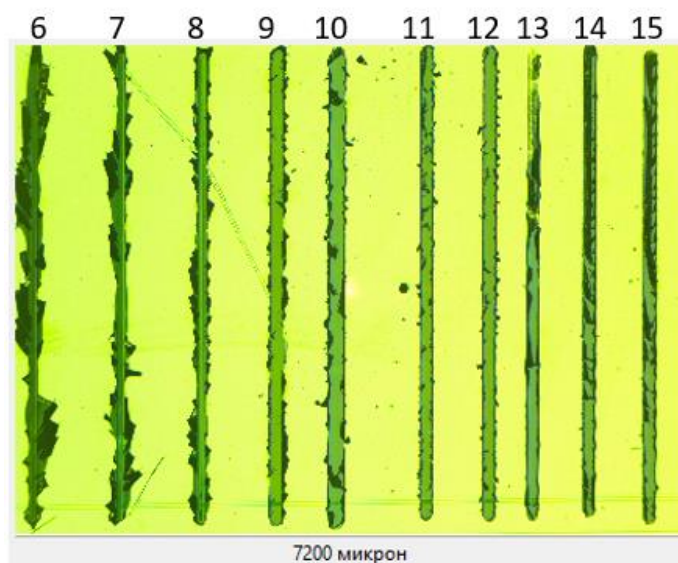


Рисунок 117– Микроскопия оптимального реза РЗ

Таблица 12 – Параметры скрайбирования РЗ

№	1	2	3	4	5	6
Мощность, %	30	30	30	30	30	30
Скорость обработки, мм/с	5	5	1	10	5	5
Расфокус, мм	0	0	0	0	0	0
Проходы, шт	3	3	3	3	3	3
Шаг скрайба(прохода), мкм	3	3	3	3	3	3
Скважность	50к	0	0	0	0	0
Частота, Гц	50к	100к	100к	100к	200к	
Интервал, мкм	-	-	-	-	-	3

Линии скрайбирования 1 – 5 имели тип обработки с регулируемой частотой. В этом

режиме медь не прожигается на всей длине скрайба. Линии скрайбирования, начиная с 6, были проведены с типом обработки с регулируемым интервалом, зафиксированным 3 мкм. Такие скрайбы имели тенденцию к повреждению ближайших областей контакта и создавали крупные частицы/лоскуты меди около и на обработанной линии, а также образование медной крошки, попадающей внутрь реза. Дальнейшей задачей стало нахождение оптимальных параметров, исключающих дефекты на краях реза.

Таблица 13 – Параметры скрайбирования РЗ

№	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Мощность, %	30	30	30	30	30	20	20	10	15	18
Скорость обработки, мм/с	5	5	5	5	5	5	30	30	30	30
Расфокус, мм	0	0.5↓	1↓	2↓	3↓	2↓	2↓	2↓	2↓	2↓
Проходы, шт	3	3	3	3	3	3	3	3	3	6
Шаг скрайба(прохода), мкм	3	3	3	3	3	1	1	1	1	1
Интервал, мкм	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

Проблема образования медной крошки и неровных слоев связана с использованием большой мощности лазерного пучка. Однако при снижении мощности до менее чем 5 % при использовании высокой скорости скрайбирования образуются неоднородные резы. Снижение скорости до 5 мм/с позволили получить рез высокого качества с ровными краями, однородный по всей длине скрайбирования. Параметры оптимального скрайбирования РЗ и микроскопия показаны в таблице 14.

Таблица 14 – Параметры оптимального скрайбирования РЗ

№	X
Мощность, %	1
Скорость обработки, мм/с	5
Расфокус, мм	0.5↓
Проходы, шт	12
Шаг скрайба(прохода), мкм	1
Интервал, мкм	3

Таким образом в ходе исследования процессов лазерного скрайбирования перовскитных солнечных модулей были проведены оптимизации технологических маршрутов обработки различных структур и определены оптимальные параметры процессов Р1, Р2 и РЗ, показанные в таблице 15.

Таблица 15 – Протокол параметров скрайбирования для процессов P1-P3

Параметр	P1	P2	P3	
Количество линий	2	5	12	
Шаг линий, мкм	6	10	1	
Мощность, %	70	45	2	
Интервал, мкм	3	3	3	
Скорость, мм/с	10	30	5	
Фокус, мм	-0,5	-2	-0,5	
	P1	P2	P3	Мертвая зона
Ширина скрайба, мкм	90	210	80	500 мкм

4.3.4 Изготовление перовскитных фотомодулей с применением разработанного цикла импульсного лазерного скрайбирования

При проектировании модулей необходимо учитывать, что выбранная геометрия подъячеек будет влиять непосредственно на выходную мощность полученного устройства. Основными лимитирующими факторами является коэффициент апертуры и ширина активной области, влияющая на омические потери. Использование небольшого количества подъячеек позволяет уменьшить количество мертвых зон и тем самым увеличить коэффициент апертуры, однако слишком большая ширина активной области подъячеек будет снижать КПД модулей из-за резистивных потерь на ИТО, как показано на рисунке 118 [257].

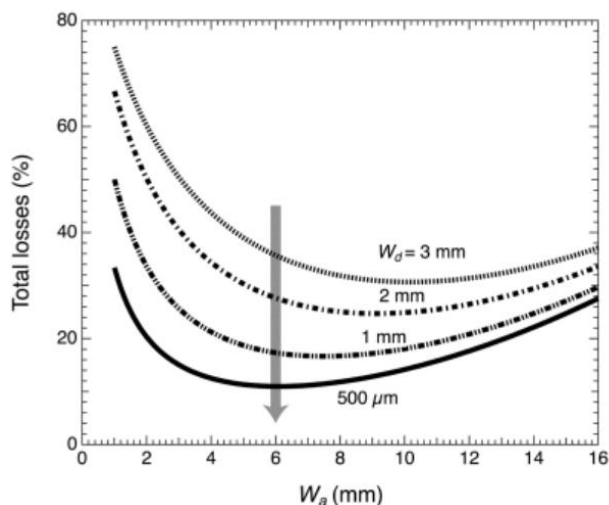


Рисунок 118 – Зависимость потери мощности модуля от ширины активной области

Для изготовления перовскитных фотомодулей была разработана тестовая геометрия с четырьмя последовательно соединенными ячейками на подложке 50 на 50 мм который показан на рисунке 119. В данной конфигурации ширина подъячеек составляет 10 мм каждая, а длина 40 мм. Таким образом по краям подложки сохраняются контактные области по 5 мм, а количество мертвых зон между подъячейками – 3 шт.

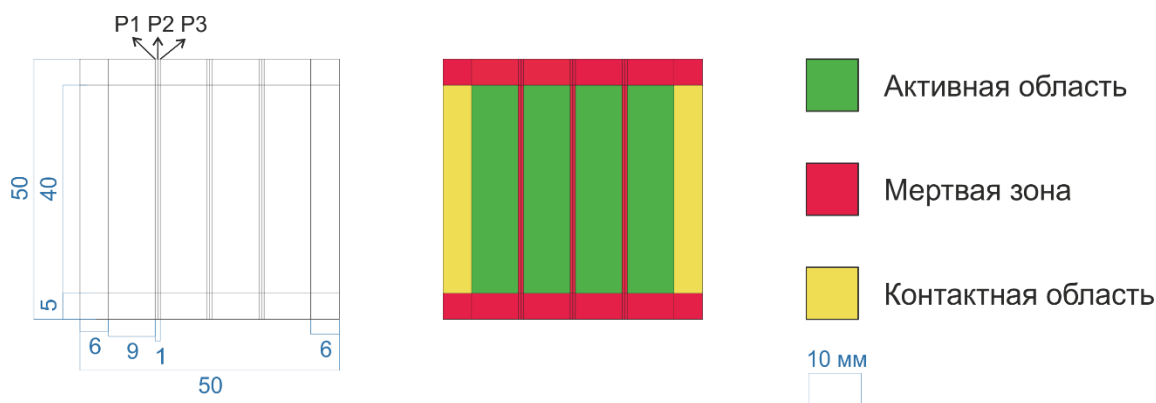


Рисунок 119 – Схема перовскитного солнечного модуля с четырьмя подъячейками

Для сравнения преимуществ и недостатков различных методов обработки материалов и дизайнов перовскитных модулей были рассчитаны основные выходные параметры, показанные в таблице 16. Для сравнения были использованы модули с четырьмя подъячейками при различных технологиях создания соединений (полное лазерное скрайбирование и травление/механическое скрайбирование/маски), а также расчет модуля с увеличенным количеством подъячеек до 6 шт.

Таблица 16 – Сравнение параметров модулей с использованием различных методик обработки

№ ячеек	Wd, мм	Wa, мм	Sa, см ²	Sd, см ²	AR, %	Tl, %
4 (травление/механическое скрайбирование/маски)	4	6	9,6	4,8	66	40
4 (лазер)	0,5	9,5	15,3	0,6	96	14
6 (лазер)	0,5	6	14,4	1	93,5	11

Как видно из расчетов, использование технологии полного цикла лазерного скрайбирования позволяет снизить площадь мертвой зоны (Sd) в 8 раз (с 4,8 до 0,6 см²) и

увеличить площадь активной области на 60 % (с 9,6 до 15,3 см²). При этом коэффициент апертюры (AR) увеличивается на 30 % и достигает значения 96 %, а Общие потери мощности модуля снижаются с 40 до 14 %. При увеличении количества подъячеек наблюдается снижение активной площади на 5,8 % и увеличение мертвой зоны из-за увеличения числа соединений. Однако уменьшение ширины ячеек снижает потери мощности с 14 до 11 %. Анализ качества проведения структурирования ФЭП представлен в работе Д.С. Саранина и соавторов[258].

Таким образом использование технологии лазерного скрайбирования позволяет значительно увеличить выходные параметры модулей благодаря уменьшению площади мертвой зоны. Прецизионность метода и высокая скорость обработки делают использование лазерных технологий наиболее перспективным методом для крупносерийного производства широкоформатных перовскитных солнечных модулей. Геометрия модулей также влияет на выходные характеристики, однако в гораздо меньшей степени, чем выбор методики скрайбирования, это позволяет создавать модули с различными конфигурациями для удовлетворения требований технологическим задачам при этом сохраняя высокую производительность.

В ходе проведенного исследования был получен технологический маршрут для полного цикла импульсного лазерного скрайбирования перовскитных солнечных модулей, определены факторы, влияющие на снижение омических потерь и разработаны оптимальные конфигурации для изготовления перовскитных фотомодулей.

4.4 Стабилизация n-p⁺ гетероструктур при масштабировании модулей в жидкофазном цикле

Стремительная деградация перовскитных ФЭП является значительной проблемой, которая ограничивает их реальное использование. Помимо факторов электрохимической коррозии, проходящей на p-p⁺ интерфейсе, аналогичные эффекты в p-i-n ФЭП происходят на стороне ЭТС и сопровождаются деградацией электрода[259]. Галогенизация ЭТС на основе фуллеренов и окисление металлического катода вызваны диффузией иодосодержащих частиц.

Ранее мы показали, что ЭТС на основе C₆₀, нанесенные методом физического осаждения из паровой фазы (PVD), обеспечивают сильную стабилизацию производительности ФЭП при фотонасыщении до нескольких тысяч часов для периода T80. В то время как растворные ЭТС на основе PCBM (растворимое производное C₆₀) демонстрируют более слабые антикоррозионные свойства и меньшую стабильность с показателем T80 менее 1000

часов. Исследования методом РСГУ показывают, что концентрация ионных дефектов для р-і-п ФЭП на основе РСВМ в несколько раз выше по сравнению с устройствами на основе С60. Тем не менее, согласно концепции дешевых и печатных перовскитных солнечных панелей, предпочтительнее использовать растворные технологии для нанесения ЭТС. Стабилизация таких решений на основе фуллеренов, наносимых методом мокрого покрытия, является сложной задачей.

Одним из путей разработки стабильных растворных ФЭП является модификация интерфейса с помощью низкоразмерных материалов. Карбиды переходных металлов (м-ксены) были рассмотрены как эффективные агенты для инженерии работы функции и модификации интерфейсов в ФЭП. Поверхностная функционализация Ti_3C_2 м-ксенов, включая группы Cl^- , O^- , F^- и OH^- , может подавлять химическую активность иода на интерфейсе с металлическим электродом. В этом разделе работы мы интегрировали микрошешуйки М-ксенов в полный цикл изготовления ФЭП и модулей методом slot-die. КПД для ФЭП полностью выполненным методом slot-die был улучшен с 17,42% для опорной немодифицированной конфигурации до 18,20% для устройств с м-ксенами в ЭТС. Проведённое комплексное исследование показало важную роль м-ксенов в стабилизации устройств под фотонасыщением. Установлено, что использование м-ксенов оказывает значительное влияние на стабилизацию ЭТС, нанесённой методом slot-die. Период T_{80} для опорных устройств составил 400 часов, использование исходных м-ксенов для легирования РСВМ улучшило стабильность до 600 часов. Интеграция м-ксенов в РСВМ и буферные слои увеличила период T_{80} до 1700 часов при фотонасыщении. Изучение морфологии и распределения м-ксенов в структуре ФЭП было проведено с использованием сканирующей электронной микроскопии поперечного сечения и профилирования элементов методом времени пролёта вторичных ионов (TOF-SIMS, рисунок 120). Это исследование показало, что интеграция м-ксенов является ключевым фактором для улучшения стабильности и производительности перовскитных ФЭП.

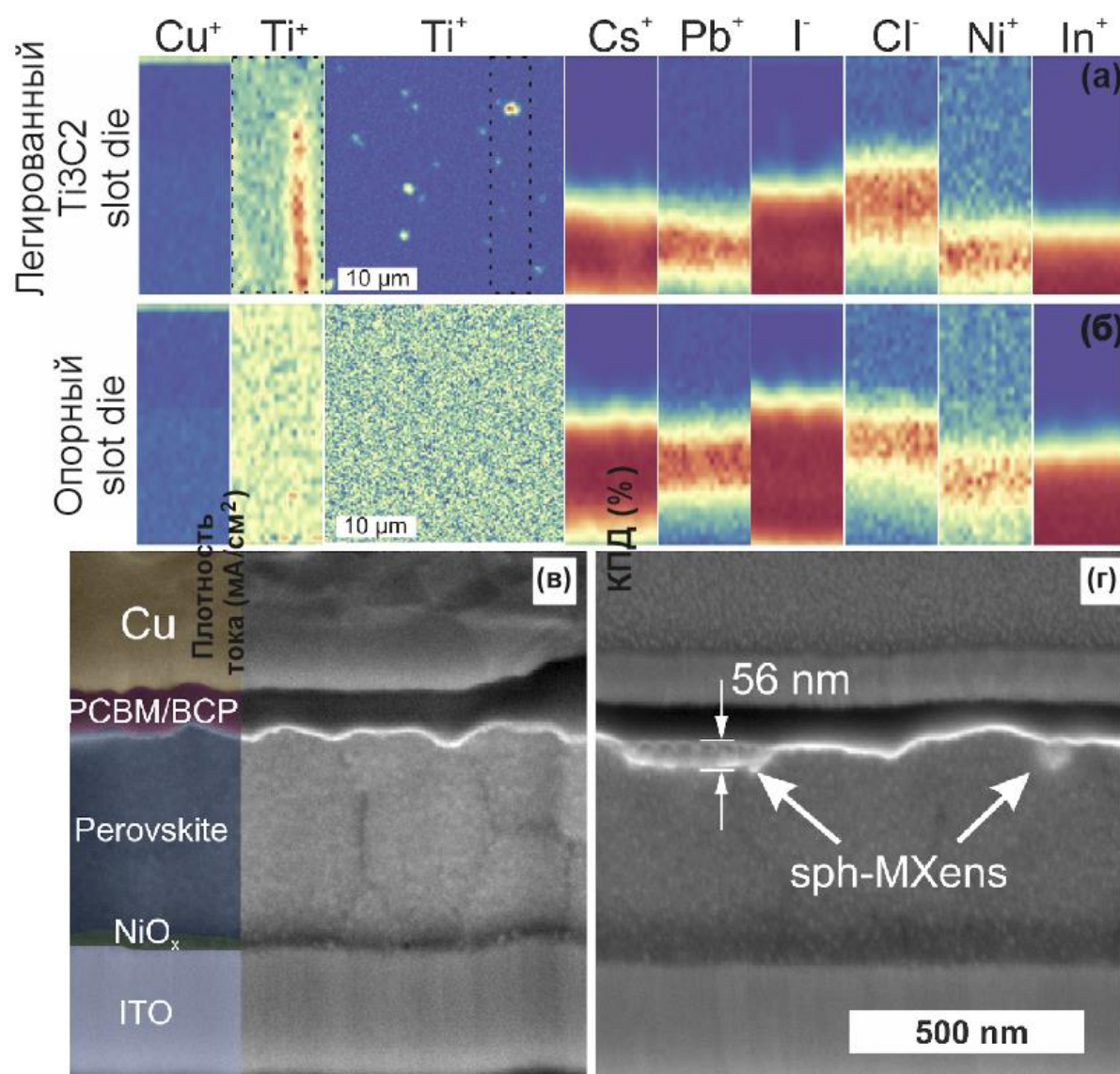


Рисунок 120 – Профилирование время пролетной масс спектрометрией для ФЭП с Ti_3C_2 в перовскитном слое, PBCM слое и BSP прослойке (все изготовлены slot die с ОМПВ) (а) для опорного образца (б) торцевое сечение опорного образца (в) торцевое сечение образца с Ti_3C_2 (г)

Комбинируя подходы, представленные в разделах 2.5 – 2.7 мы смогли верифицировать подходы в полный жидкофазный цикл послойного нанесения ФЭП и модулей расширенной геометрии. Скомпилированные результаты изменения ВАХ при интеграции дисперсии м-ксенов в растворы для щелевой экструзии фотоактивного слоя, ЭТС-PBCM и батокупроина представлены на рисунке 121.

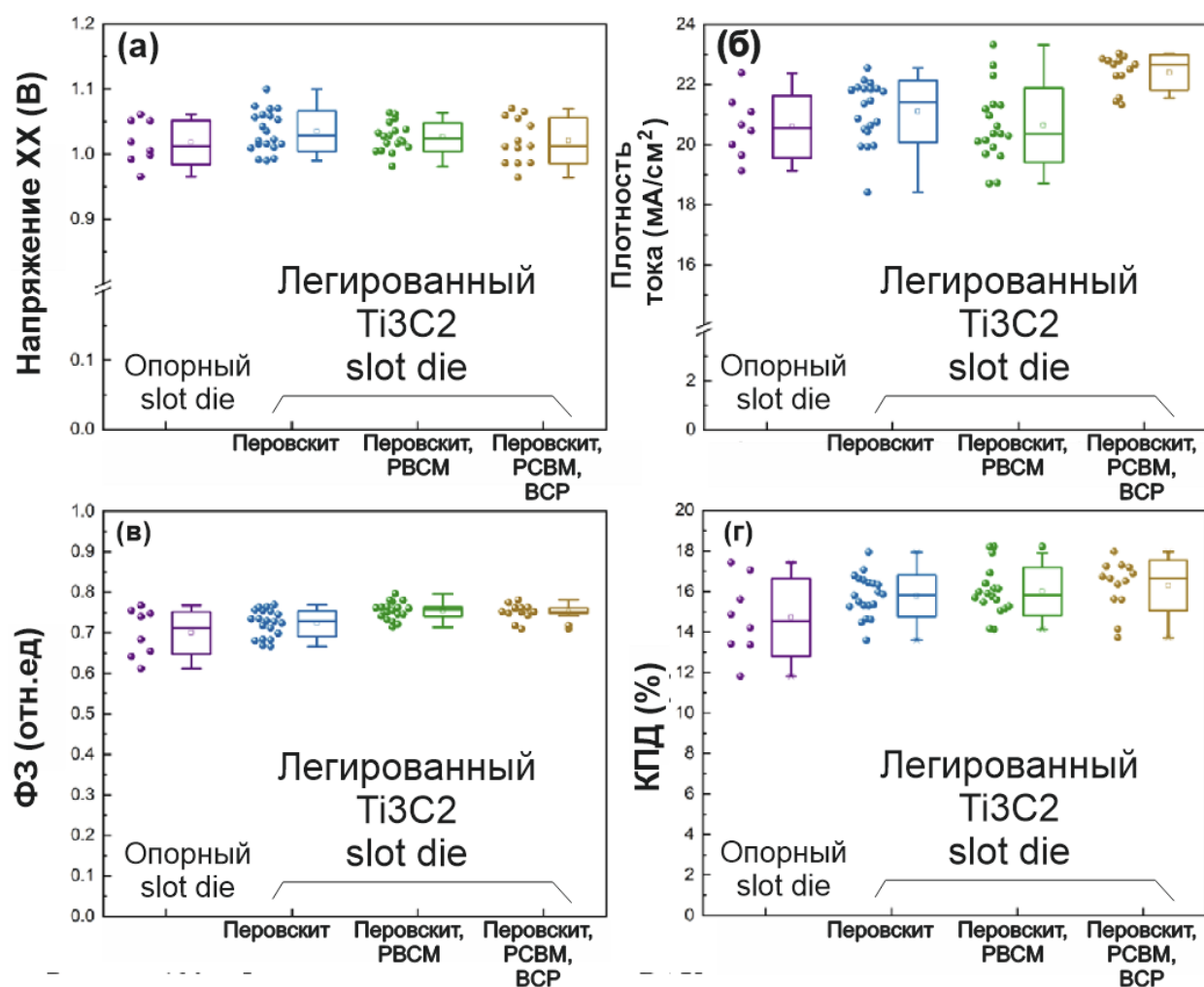


Рисунок 121 – Фотоэлектрические параметры ВАХ при стандартных условиях измерений для ФЭП 0.15 см^2 , легированных м-ксенами в конфигурациях : м-ксены в батокупроине; в батокупроине и ЭТС, в батокупроине, ЭТС и перовските

Кривые ВАХ устройств с наибольшей производительностью представлены на рисунке 122.

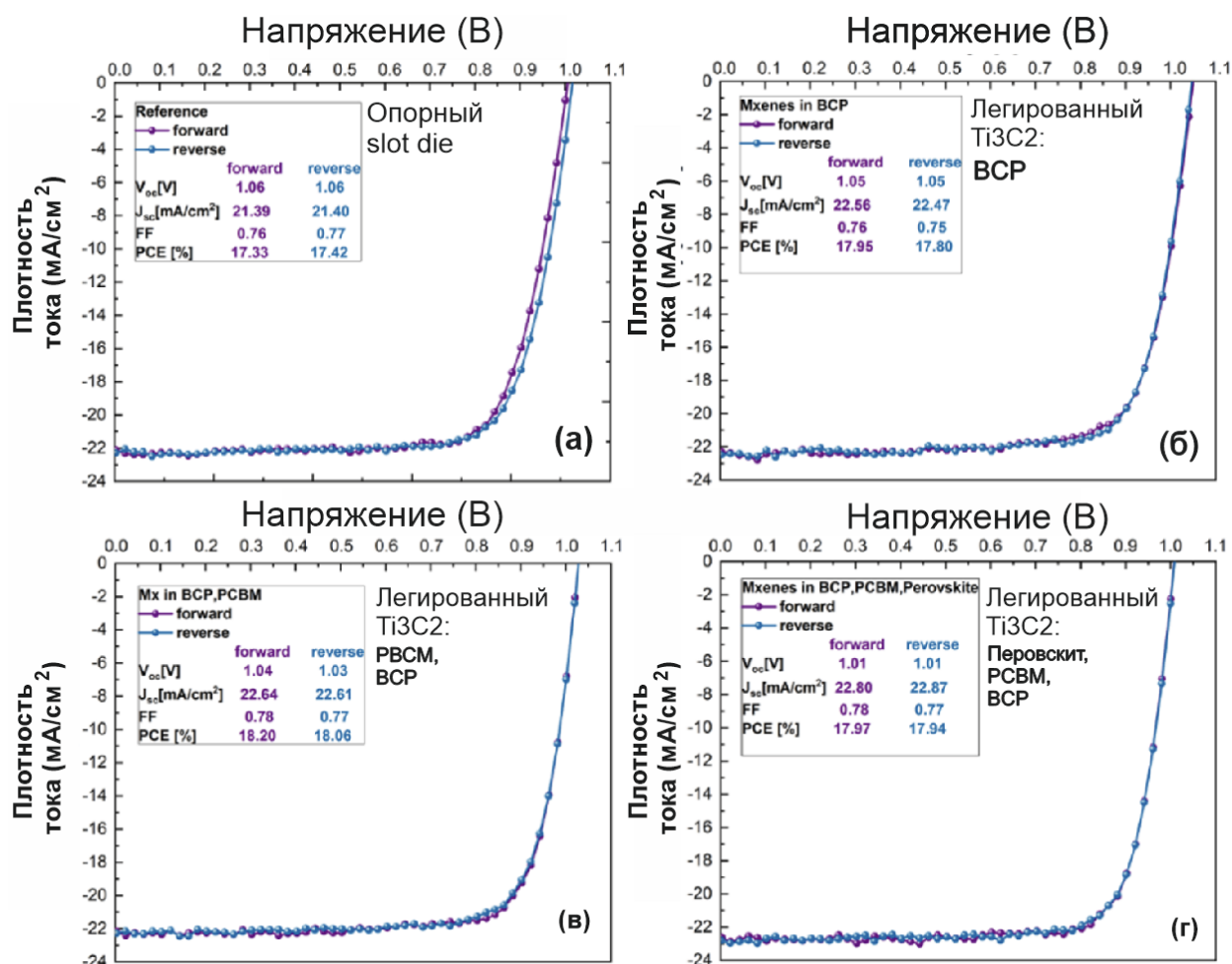


Рисунок 122 – ВАХ наиболее производительных устройств, полученных в цикле slot die при введении максенов для ФЭП 0.15 см², легированных м-ксенами в конфигурациях: м-ксены в батокупроине; в батокупроине и ЭТС, в батокупроине, ЭТС и перовските

Данные ВАХ для модулей 50 x 50 см² (4-ячейки) представлены на рисунке 123.

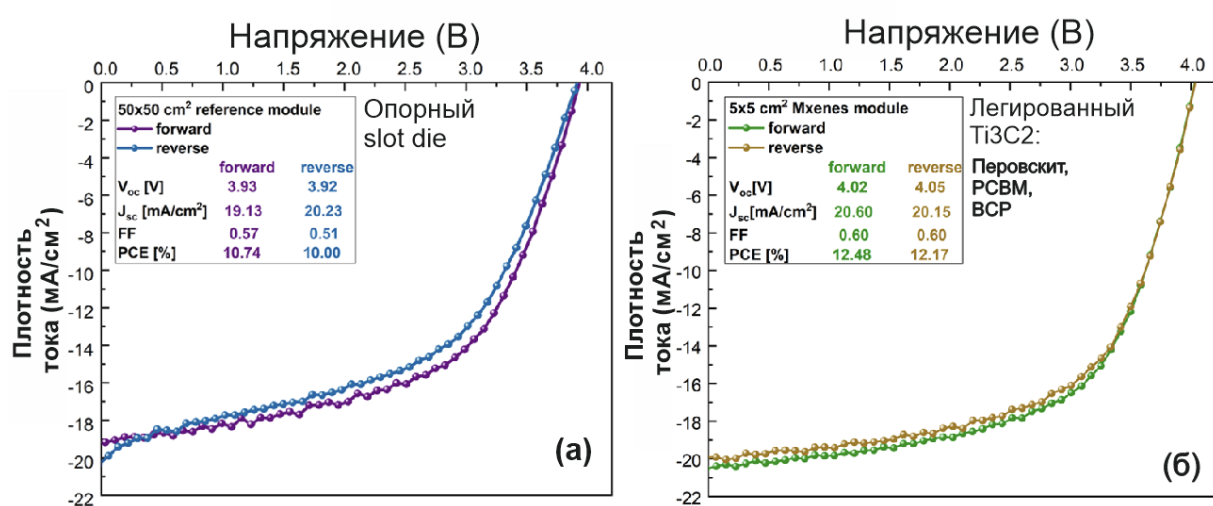


Рисунок 123- ВАХ модулей с м-ксенами, выполненных в полном цикле ЖФ технологии slot-die

Данные мониторинга точки максимальной мощности для ФЭП и модуле

представлены на рисунке 124.

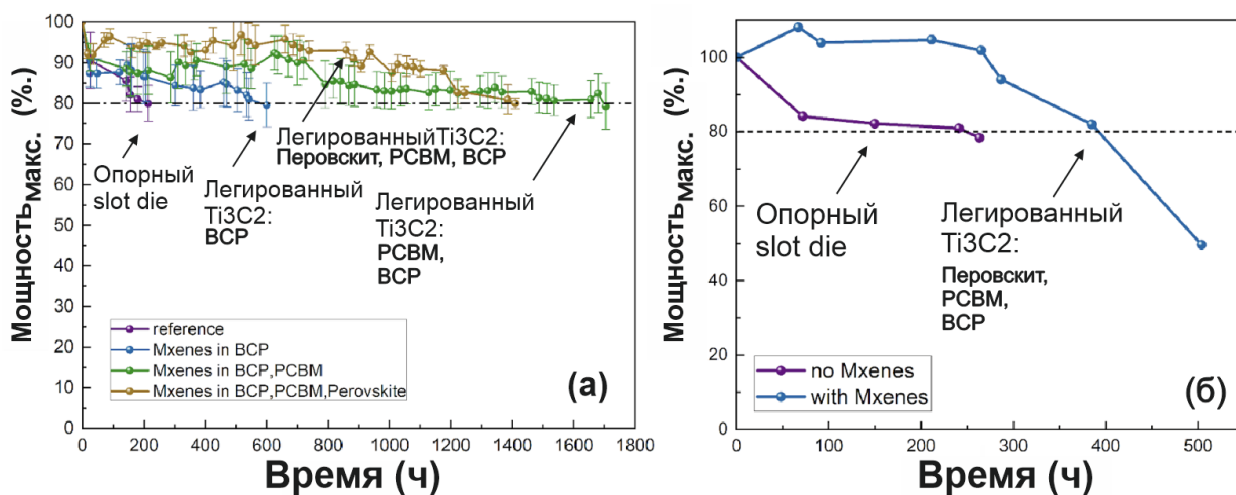


Рисунок 124 – MPPT отслеживание точки максимальной мощности для ФЭП (а) и модулей (б) на основе CsFAPbI₃. Все устройства выполнены послойным нанесением slot die

4.5 Комбинирование методов щелевой экструзии и центрифугирования для перовскитных модулей с модифицированными p-p⁺ гетероструктурами

Для оценки эффективности инженерии интерфейса с использованием О-СМС ТРАТС (результаты применения в ФЭП малой площади представлены в разделе 2.9), были изготовлены перовскитные солнечные модули (ПСМ) с активной площадью 64,8 см², состоящие из 12 последовательно соединенных подъячеек на стеклянных подложках (рисунок 128). Лазерное скрайбирование использовалось для создания подъячеек и формирования соединений, ширина которых составила 480 мкм, в то время как ширина активной зоны каждой подъячейки была равна 6,503 мм. Модули с прослойкой ТРАТС p-p⁺ были нанесены методом slot-die на предварительно структурированные подложки ITO/NiO в условиях атмосферы воздуха. Щелевая экструзия слой ТРАТС с высокой однородностью на большую площадь, что является ключевым фактором для масштабирования производства солнечных модулей. В частности, для ТРАТС использовались режимы, аналогичные нанесению органического PCBM. При этом перовскитный слой был нанесен центрифугированием, согласно технологическим маршрутам, представленным в разделе 2.9

Результаты измерений ВАХ (рисунок 125) для изготовленных модулей при стандартном освещении 1.5 AM G демонстрируют улучшение выходных характеристик по сравнению с модулями, изготовленными без ТРАТС. Это подтверждает потенциал

использования О-СМС для повышения эффективности и стабильности перовскитных модулей при масштабировании (таблица 17).

Статистический анализ (рисунок 126) фотоэлектрических параметров для различных модулей показал, что инженерия интерфейса с ТРАТС не только улучшает средние значения КПД, но и повышает воспроизводимость производственных процессов, что важно для серийного производства солнечных модулей на основе перовскитов.

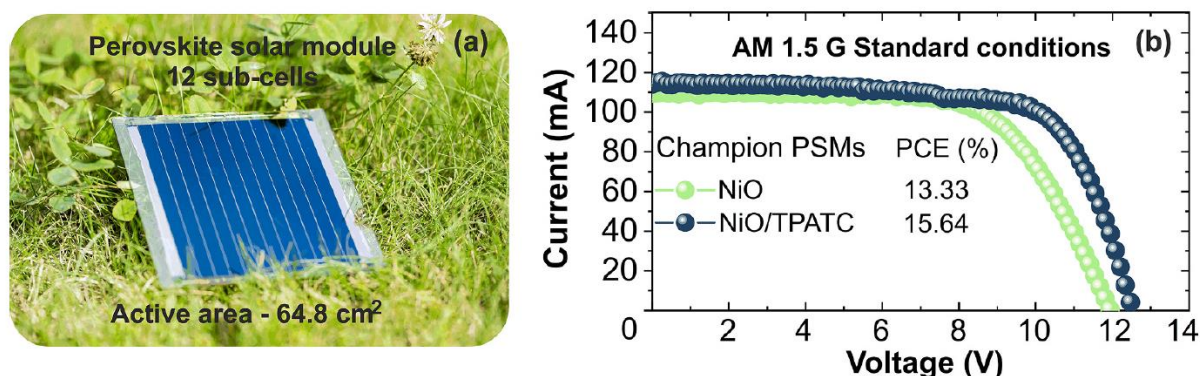


Рисунок 125 – Фотоснимок модуля 100 х 100 мм (а), ВАХ наиболее производительных ПСМ с О-СМС, напечатанных методом слот матрицы (б)

Таблица 17 - Параметры ВАХ для различных конфигураций модулей

Конфигурация	V _{хх} (В)	I _{кз} (мА)	ФЗ (%)	Р _{макс} (мВт)	КПД (%)
NiO	11.938	109.36	66	861.07	13.33
NiO/TRATC	12.473	114.15	71	1012.23	15.64

Для лучших перовскитных солнечных модулей (ПСМ) на основе NiO и NiO/TRATC КПД увеличился с 13,33% до 15,64%. Основным фактором повышения эффективности стало увеличение значения напряжения холостого хода (V_{хх}) и фактора заполнения (ФЗ). В модулях NiO/TRATC также наблюдалось незначительное увеличение тока короткого замыкания (I_{кз}) с 109 мА до 114 мА (рисунок 126). Процесс масштабирования выявил проблему сбора заряда на интерфейсе NiO/перовскит, что не было заметно в малогабаритных фотоэлектрических преобразователях (ФЭП). ПСМ на основе NiO показали значительное снижение среднего ФЗ с 77,5% до 62,2%, что составляет относительное снижение на 19,6%. В противоположность этому, для модулей NiO/TRATC снижение ФЗ оказалось умеренным — на 11,9% (с 75,4% до 66,4%). Снижение ФЗ для масштабированных модулей NiO, скорее всего, связано с отсутствием пассивации поверхности неорганического слоя для переноса дырок (ДТС), что повышает вероятность рекомбинации заряда по мере увеличения размеров устройства. В то же время в модулях NiO/TRATC уменьшение безызлучательной рекомбинации, несмотря на увеличенное последовательное сопротивление (R_s), позволило сохранить более высокие значения ФЗ по сравнению с конфигурацией NiO. На ВАХ модуля

NiO/TPATC был обнаружен излом, что может указывать на проблемы с одной или несколькими ячейками модуля. Это явление может быть связано с увеличенным сопротивлением в дефектной ячейке или электрическим несоответствием между ячейками.

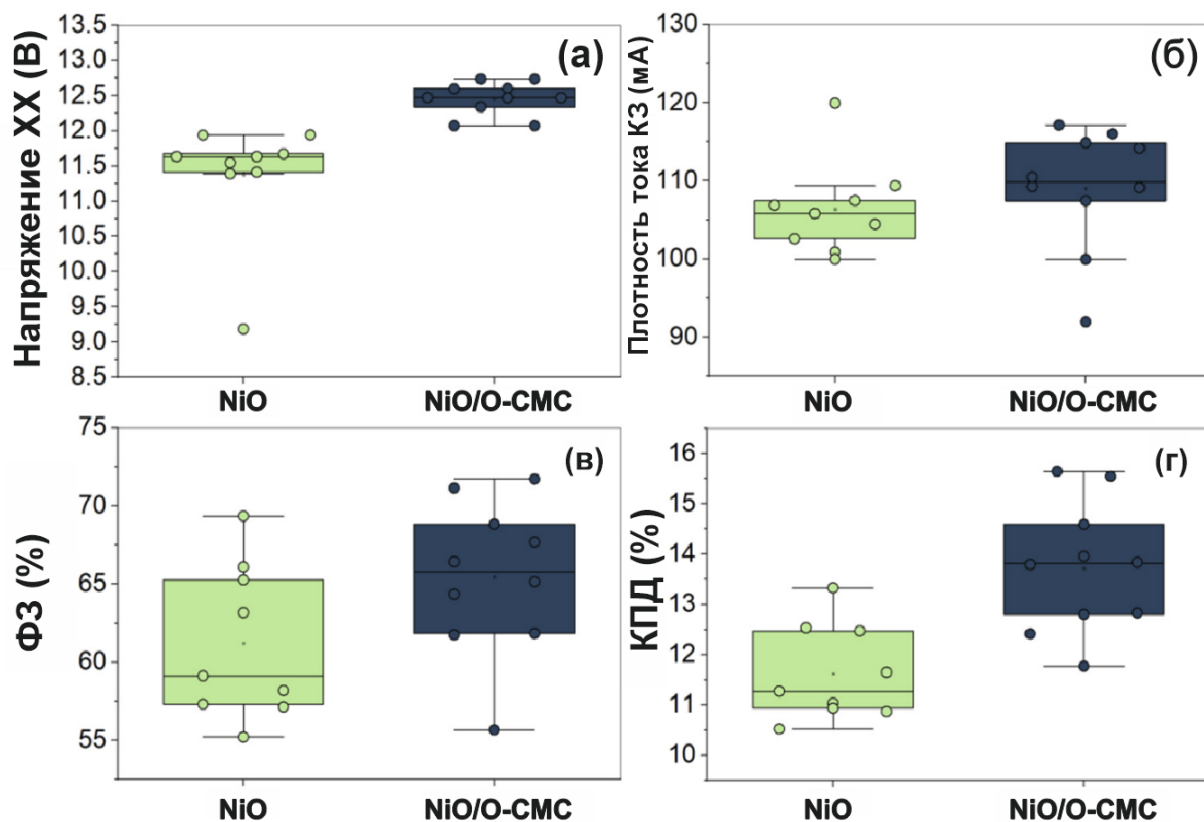


Рисунок 126 – Статистическое распределение результатов для ПСМ при использовании О-СМС, нанесенных методом слот матрицы

При анализе стабильности ПСМ при фотонасыщении (температура $63,5 \pm 1,5^\circ\text{C}$, относительная влажность от 35% до 45%) выяснилось, что NiO/O-CMC сохраняли 92% начальной мощности ($P_{\text{макс}}$) в течение 630 часов, в то время как ПСМ NiO теряли 20% мощности всего за 40 часов (рисунок 127). Улучшенная стабильность модулей NiO/O-CMC обусловлена снижением коррозии на интерфейсе ДТС/перовскит интерфейсе и улучшенной фазовой стабильностью перовскитного поглощающего слоя. Эти результаты подчеркивают важность использования О-СМС для пассивации и улучшения стабильности масштабированных перовскитных солнечных модулей, особенно при сложной геометрии и больших активных площадях.

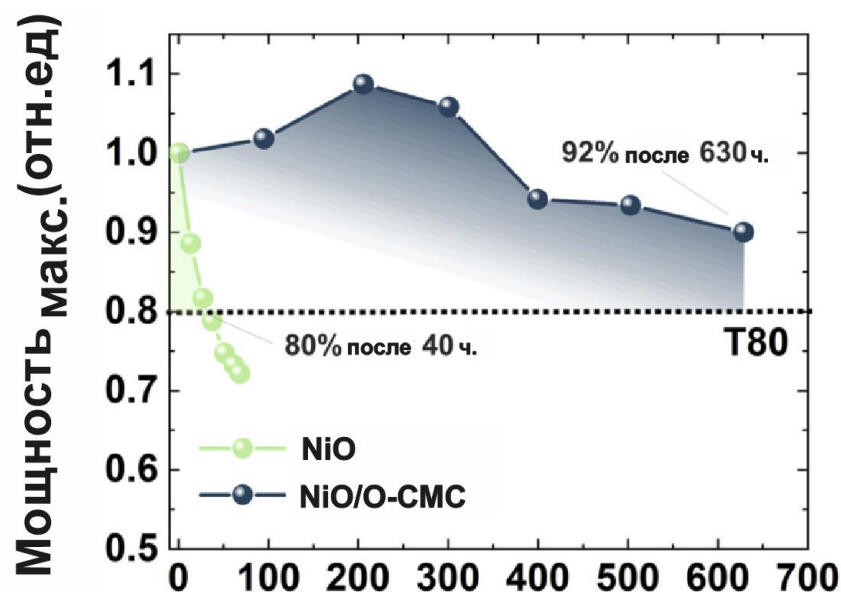


Рисунок 127 – MPPT мониторинг максимальной мощности PCM с O-CMC

4.6 Оптимизация смачиваемости поверхности для модификации р-р⁺ гетеро-структура перовскитных модулей для послойного нанесения щелевой экструзии

Масштабирование перовскитных солнечных модулей (PCM) с использованием промежуточных пассивационных слоев на O-CMC представляет собой важную технологическую задачу для промышленных технологических процессов. Однородность ультратонких O-CMC прослоек на больших площадях критически важна для обеспечения стабильной работы и высокой эффективности перовскитных фотоэлектрических (ФЭ) устройств. Применение таких материалов, как [2-9Н-карбазол-9-ил]фосфоновая кислота (2PACz)[260], увеличивает гидрофобность поверхности, что, в свою очередь, усложняет нанесение растворов прекурсоров перовскита. Однако это изменение может способствовать кристаллизации перовскитов с увеличенным размером зерна и уменьшением плотности дефектов в пленке. В свою очередь, это связано с уменьшением концентрации центров кристаллизации в растворе на поверхности, модифицированной O-CMC.

Основная проблема, связанная с использованием O-CMC на больших площадях, заключается в плохой смачиваемости поверхности и неоднородности адсорбционных свойств, что ограничивает возможность применения данных материалов в солнечных модулях широкого формата[261–266]. Решение проблемы смачивания поверхностей является ключевым для успешного масштабирования.

Методы нанесения, такие как "slot-die" и "doctor blade" (оба на принципах щелевой экструзии), показали свою эффективность при производстве перовскитных поглотителей на больших площадях, но применялись преимущественно для самих перовскитов. Для

пассивирующих О-СМС промежуточных слоев чаще всего использовались методики центрифугирования или промывки, что ограничивает возможности масштабирования. В данном разделе диссертации обсуждаются подходы к модификации свойств смачивания О-СМС при использовании методов, совместимых с промышленным производством, таких как "slot-die" для р-і-п перовскитных солнечных модулей с буферной прослойкой NiO, что является важным шагом оптимизации метода промышленного послойного нанесения.

Были использованы р-і-п структуры, со следующей спецификацией пленок (Рисунок 128): ITO (анод) / NiO (ДТС) / органическая прослойка / 1.2%Cl-CsFAPbI₃ (перовскитный слой) / C60 (ЭТС) / батокупроин: Ti₃C₂ (буферная прослойка для блокирования дырок) / висмут-медь (катод). NiO, органическая прослойка и перовскитный последовательно наносились методом slot-die на ITO подложки. Все шаги slot-die-покрытия при изготовлении перовскитных солнечных модулей выполнялись при комнатной температуре (20–30 °С) и относительной влажности (RH) 10–40% в обычных условиях. Буферная прослойка для переноса дырок (NiO) наносилась методом slot-die, после чего проводились разложения и окисление раствора NiCl₂, как было показано в нашей предыдущей разделе. Прекурсор NiCl₂ наносился при предварительном нагреве до 80 °С с использованием следующих параметров: скорость печати 15 мм с⁻¹, скорость подачи раствора из резервуара шприца 8 мкл с⁻¹ и зазор мениска примерно 150 мкм. После нанесения все пленки помещались на горячую плитку, установленную на 120 °С, с дальнейшим повышением температуры до 300 °С для последующего отжига в течение 1 часа. Органические прослойки наносились на поверхность NiO для модификации интерфейса буферной прослойки для переноса дырок и перовскитного слоя. Мы сосредоточились на изучении О-СМС (5-[4-[4-(дифенил-амино)фенил]тиофен-2-карбоновой кислоты [ТРАТС], применение описано в разделе 2.9) и смешанной прослойки О-СМС с полимером — (рТРА)–TDP (поли([5-[4-(дифенил-амино)фенил]-2-тиенил}{4-фторфенил)метилен]малоннитрил). Органические полупроводники были синтезированы в ИСПМ РАН научным коллективом под руководством д.х.н., Лупоносова Юрия Николаевича. В рамках диссертационной работы будет проанализированы технологические детали использования данных материалов и их влияние на фотоэлектрические свойства модулей, а также изменения в транспортных свойствах гетероструктур р-р⁺. Полные результаты данного исследования представлены в научной публикации Д.С. Саранина и соавторов [267].

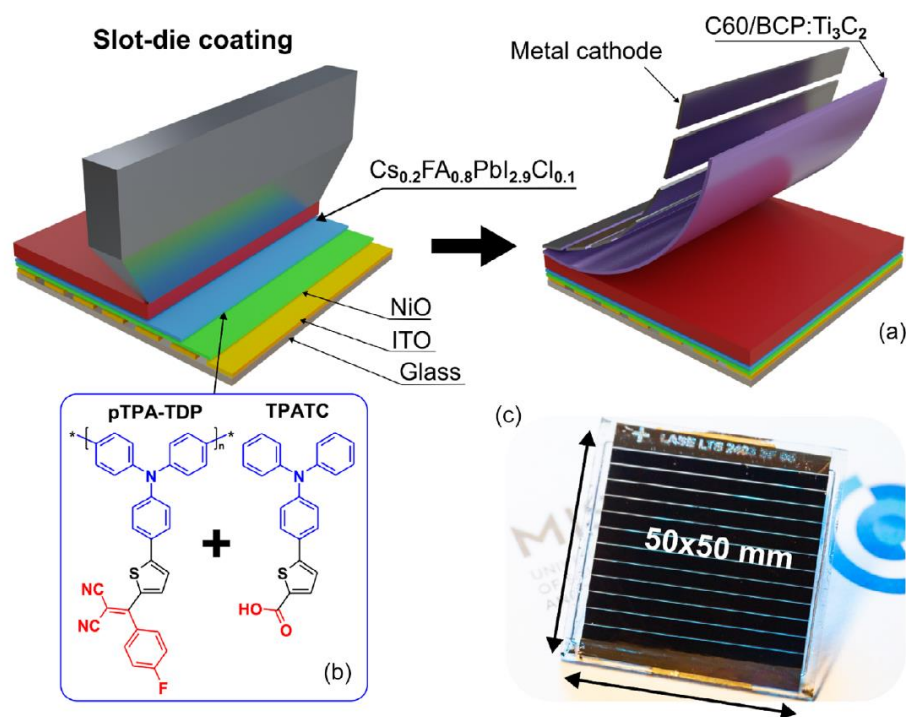


Рисунок 128 - Схематические изображения: а) схема перовскитных солнечных модулей, изготовленных методом slot-die; б) химические структуры О-СМС (TPATC) и полимера pTPA-TPD (поли([5-[4-(дифенил-амино)фенил]-2-тиенил](4-фторфенил)метил)малонитрил)), используемых для модификации интерфейса переноса дырок; в) фотоизображение изготовленного перовскитного солнечного модуля

Процесс slot-die имеет специфичную кинетику формирования мокрой пленки, временные интервалы и особенности кристаллизации в процессе пост-обработки. При послойном нанесении для р-и-п ФЭП, свойства поверхности ДТС существенно влияют на морфологию и качество перовскитных пленок. Для получения однородной перовскитной пленки требуется высокая однородность смачиваемости по всей подложке солнечного модуля. Эта однородность критична как при вытягивании мокрой пленки из мениска, так и в процессе кристаллизации из раствора. В процессе нанесения раствора TPATC может образовывать агрегаты из-за своей низкой вязкости и высоких межмолекулярных взаимодействий, что приводит к тому, что молекулы О-СМС не ковалентно связаны с NiO по всей поверхности. В этих местах свойства поверхности пленок, такие как гидрофобность и поверхностная энергия, могут значительно изменяться. Увеличение вязкости раствора и уменьшение локальной концентрации TPATC являются ключевыми факторами для решения этой проблемы. Раствор полимера отличается от раствора О-СМС в первую очередь своей более высокой вязкостью.

Были изготовлены модули со стандартным последовательным соединением 12 подъячеек с применением лазерной обработки P1-P3. Для изоляции полупрозрачных ITO электродов разметка P1 была выполнена УФ-лазером на подложках из ITO размером $5 \times 5 \text{ см}^2$.

Процессы нанесения NiO, C60, ВСП, тыльных электродов и перовскита 1.2%Cl-CsFAPbI₃ были аналогичны ранее описанным, с адаптацией параметров для более крупных подложек. Раствор ТРАТС, рТРА–TPD наносили при скорости печати 15 мм/с и скорости подачи 10 мкл/с. Размеры каждой подъячейки были $4,00 \times 0,31$ см², а их активная площадь — 1,24 см².

Для оценки толщины изготовленных органических прослоек использовалась профилометрия. После статистического анализа данных, собранных с 10 точек на подложке (ITO–стекло с буферной прослойкой NiO), было установлено, что средняя толщина слоя О-СМС, нанесенного методом slot-die, составляла примерно 8 нм ($\pm 1,2$ нм), в то время как толщина для смеси (О-СМС с (рТРА)-TPD) составляла примерно 10 нм ($\pm 1,5$ нм). Оптические свойства прослоек подробно приведены и проанализированы в оригинале научной статьи. Для анализа поверхностных свойств NiO с органическими прослойками была оценена равномерность угла смачивания (CWA) на подложках размером 50×50 мм², как показано на рисунке 132. Анализ карт распределения угла смачивания для опорной конфигурации NiO показал низкие значения, в среднем 27°. Нанесение тонких пленок NiO методом slot-die обеспечило высокую однородность смачивания поверхности, о чем свидетельствует стандартное отклонение в 3,2°. В опорной конфигурации NiO/ТРАТС наблюдалось значительное увеличение CWA, сопровождаемое заметными неоднородностями. Значения CWA варьировались от 1° до исключительно высокого 90°, а стандартное отклонение увеличилось до 19,3°. Очевидно, что неоднородность смачивания прослойки ТРАТС влияет на изготовление высококачественных пленок перовскитного абсорбера без дефектов (pin-holes). Мы связываем локальные изменения угла смачивания поверхности ТРАТС с капиллярными эффектами, возникающими во время формирования мокрой пленки в процессе печати методом slot-die. Применение смешанной конфигурации (СК) уменьшило образование локальных неоднородностей, связанных с О-СМС, во время нанесения методом slot-die (Рисунок 129б). По сравнению с NiO, смешанная органическая прослойка показала соответствующее увеличение CWA до 40,7° при уменьшении стандартного отклонения до 3,5°. Таким образом, оптимальная техника включает смешивание с ТРАТС, что улучшает гидрофобность и однородность поверхности. Это обеспечивает благоприятные поверхностные свойства для нанесения и кристаллизации перовскитного слоя. Для упрощения обозначений конфигураций устройств образец без органических прослоек обозначен «NiO». Образец с органической прослойкой ТРАТС (NiO/ТРАТС) обозначен как «О-СМС», а образец NiO со смесью ТРАТС и рТРА–TDP будет называться смешанная конфигурация (СК).

Неоднородные области с существенно различной смачиваемостью могут сильно влиять на оптоэлектронные свойства буферной прослойки, а также на структуру и морфологию кристаллизованного на поверхности перовскитного слоя.

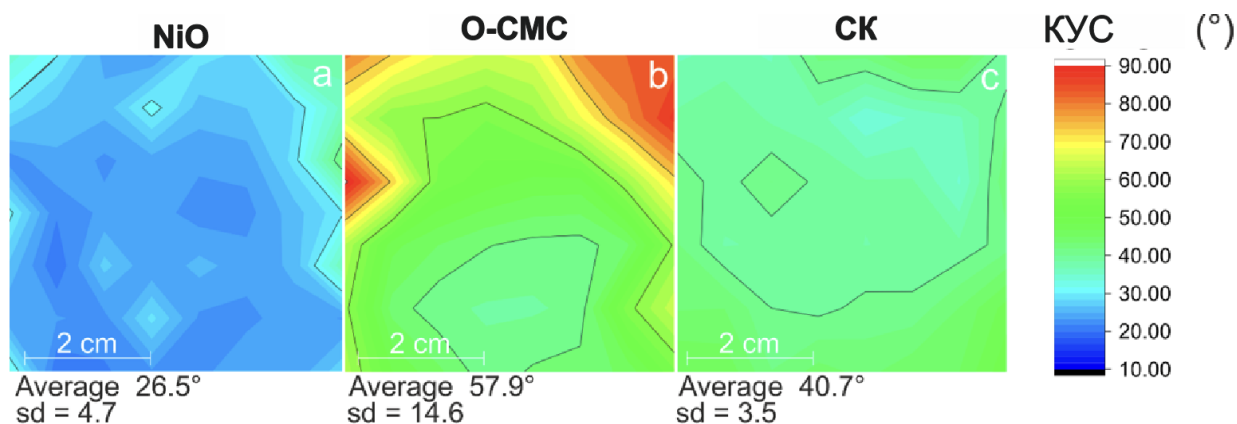


Рисунок 129 - Тепловая карта распределения угла смачивания (CWA) на подложке ITO/NiO размером 50×50 мм² (а) с прослойкой О-СМС (б), и со смешанной конфигурацией (СК) (в)

Подложка 50 x 50 мм была разделена на несколько фрагментов для раздельного анализа (Рисунок 130). Исследование морфологии поверхности перовскитной пленки с использованием атомно-силовой микроскопии показано на рисунке 134 (области для исследований). При модификации дырочно-транспортного интерфейса ПСМ было важно проанализировать свойства скрытого (используется термин «buried») интерфейса, так как для его исследований после кристаллизации перовскитной пленки необходимо деламинировать NiO с подложкой и сам перовскитный слой.

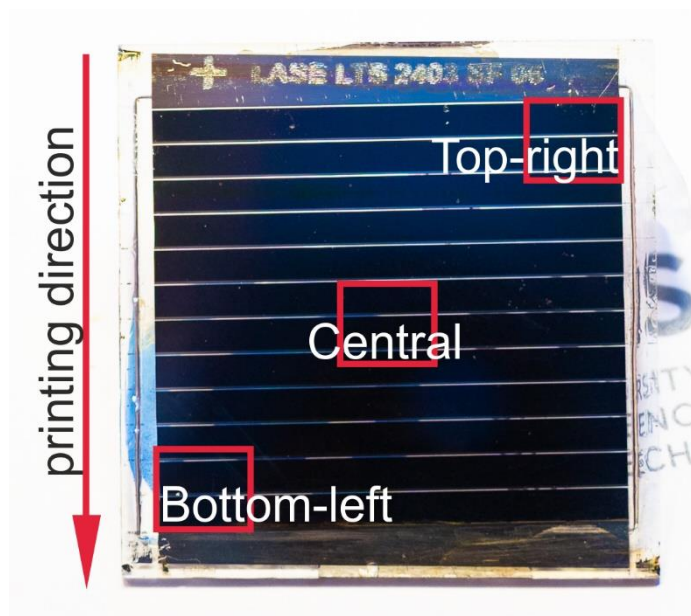


Рисунок 130 – Выбор областей исследования для перовскитного модуля

Макродефекты были обнаружены при исследовании скрытого интерфейса между перовскитной пленкой и транспортными слоями р-типа (ДТС) (Рисунок 134). Перовскитная

пленка, кристаллизованная на NiO, со средним углом смачивания (CWA) = 26.5° , характеризуется наличием пустот и включений по всей поверхности подложки. В центральной области образца с О-СМС наблюдается отсутствие дефектов, тогда как в областях с низким углом смачивания выявлены пустоты глубиной до 112 нм. Также мы обнаружили зерна диаметром до 300 нм, выступающие на 50 нм в правом верхнем углу. Использование смешанного слоя позволило сформировать непрерывную и однородную пленку по всей поверхности подложки размером 50 x 50 мм². Изменения в морфологии скрытых интерфейсов между перовскитным абсорбером и О-СМС привели к значительным флуктуациям толщины пленки на подложке.

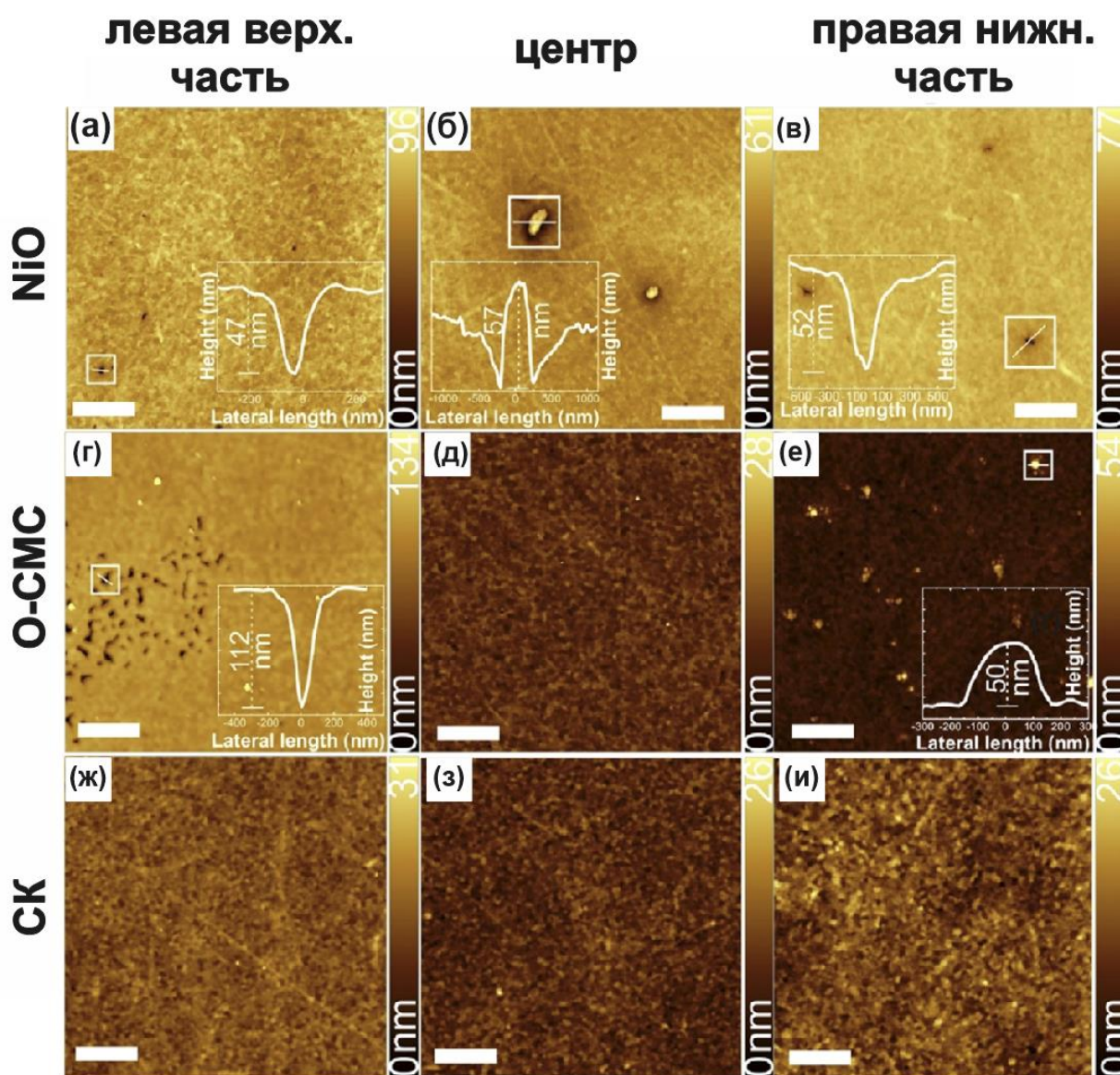


Рисунок 131 - Морфология скрытых интерфейсов перовскита, кристаллизованного в различных зонах подложки с разными углами смачивания (BL — нижний левый угол, СА — центральная область, TR — верхний правый угол). а) NiO BL, б) NiO СА, в) NiO TR, г) O-CMS BL, д) O-CMS СА, е) O-CMS TR, ж) Смешанный слой BL, з) Смешанный слой СА, и) Смешанный слой TR. Шкала: 2 мкм

Исследования методом РФА (представлены в оригинале статьи) показали, что во всех исследованных образцах доминирует тетрагональная фаза β -CsFAPbI₃ с пространственной группой $P4/mbm$, для которой характерны пики на углах 14.08°, 19.96°, 22.33°, 24.50°, 26.51°, 28.35° и 31.80°. В некоторых образцах, особенно на подложках со смешанным слоем и О-СМС, были обнаружены низкоинтенсивные дополнительные пики, которые соответствуют плоскостям 001 и 101 гексагональной фазы $P-3m1$ (164) для иодида свинца.

В ходе исследования р-і-п перовскитных солнечных модулей (PCM) с последовательным соединением 12 подъячеек и общей активной площадью 14.9 см² (площадь одной ячейки — 1.24 см²) были получены следующие результаты. ВАХ PCM для лучших образцов показана на рисунке 132 и в таблице 18. Средние значения V_{xx} возросли с 11.72 В для модулей на основе NiO до 11.88 В для устройств с О-СМС и до 12.08 В для Смешанной конфигурации. Примечательно, что лучшие значения V_{xx} для модулей с О-СМС превысили показатели смешанной конфигурации («Blend»), хотя воспроизводимость модулей с О-СМС была ниже при серийном прототипировании с использованием технологии методом slot die и ОМПВ. Модификация модулей NiO с органическими прослойками позволила увеличить ток короткого замыкания ($I_{кз}$) с 23.63 мА до 24.78 мА для модулей смешанной конфигурации, что эквивалентно росту на 4.8%. Устройства с О-СМС продемонстрировали небольшое увеличение фототока до 23.97 мА. Средний коэффициент заполнения (ФЗ) для модулей NiO составил 66%, для смешанной конфигурации — 68%, тогда как О-СМС показали наименьший средний ФЗ в 62%. Лучшие значения ФЗ варьировались от 74% до 75% для модулей смешанной конфигурации и модулей на основе NiO, тогда как у О-СМС этот показатель составил 66%. Анализ ВАХ показал, что модули с О-СМС имели увеличенные омические потери, с последовательным сопротивлением (R_s) на уровне 3.4 Ом, что на 34% выше, чем у модулей с NiO и смешанной конфигурации. В результате КПД лучших PCM достигло 15.83% для смешанной конфигурации, 14.63% для NiO и 13.98% для О-СМС.

Спектры внешней квантовой эффективности показали уменьшение в диапазоне 320–430 нм для всех устройств с органическими прослойками из-за их паразитного поглощения (рисунок 132). Тем не менее, в диапазоне 420–620 нм наивысшие значения ВКЭ были получены для Смешанных модулей ($\approx 90\%$ при 580 нм), тогда как устройства на основе NiO показали ВКЭ около 85%. В ближнем инфракрасном диапазоне устройства с NiO продемонстрировали снижение ВКЭ до 70%, тогда как органические прослойки обеспечили сохранение значений ВКЭ на уровне более 80%. Интегрирование спектров ВКЭ дала следующие значения $J_{кз}$: 20.35 мА/см² для NiO, 21.44 мА/см² для О-СМС и 22.10 мА/см² для Blend устройств. Это согласуется с измерениями I–V и демонстрирует, что использование

органических прослоек улучшает сбор зарядов и снижает электронные ловушки в устройствах с О-СМС. Темновые ВАХ показали значительное снижение тока утечки почти на порядок для устройств с О-СМС и Смешанными прослойками — с $\approx 10^{-7}$ А/см² (NiO) до 10^{-8} А/см². Это указывает на снижение микроскопических дефектов и улучшение электрической изоляции в устройствах с органическими прослойками.

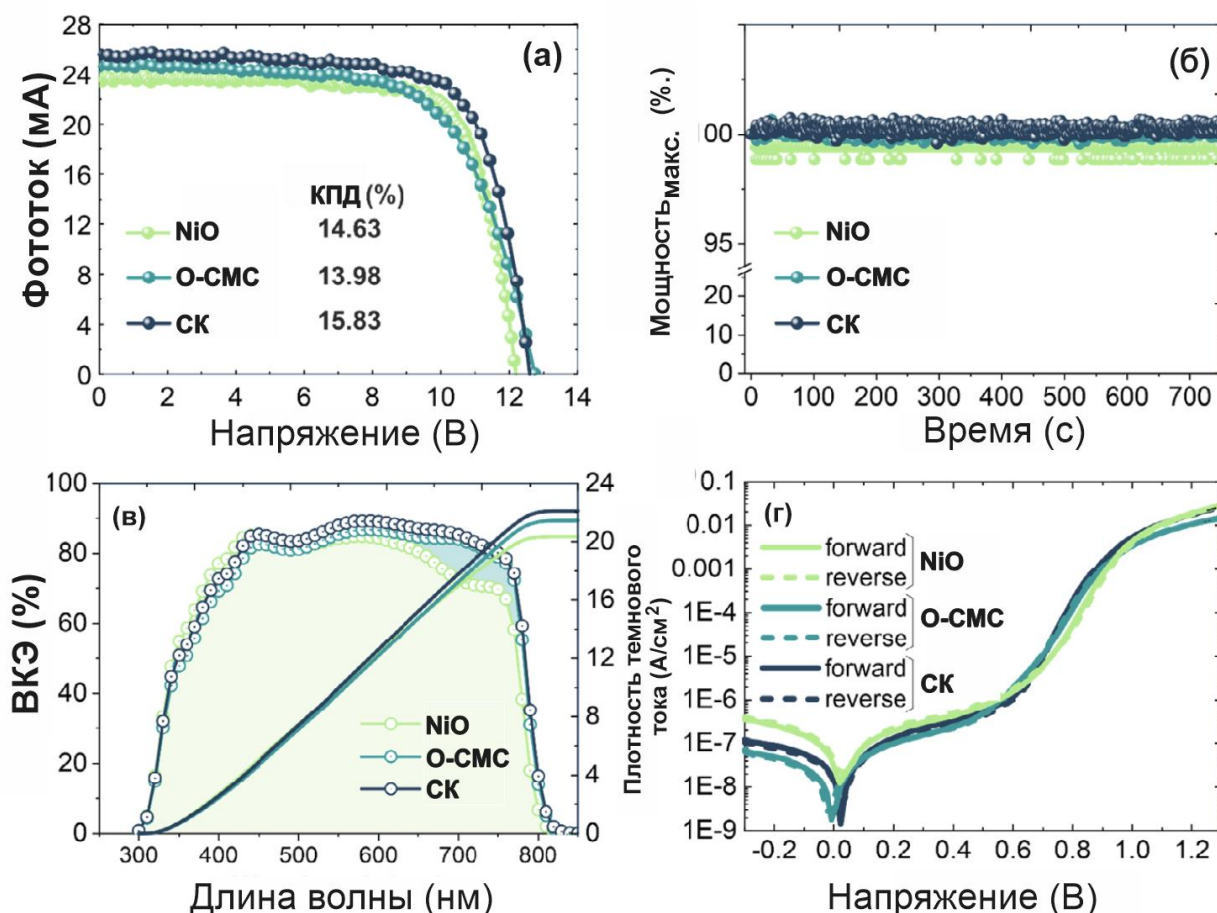


Рисунок 132 - а) ВАХ для ПСМ, изготовленных slot die методом; б) стабилизация Р_{макс} для ПСМ; в) спектры внешней квантовой эффективности для устройств с малой площадью различных конфигураций; и г) темновые ВАХ для устройств с малой площадью, изготовленных с различными органическими прослойками

Таблица 18 - Параметры ВАХ для различных конфигураций модулей

Конфигурация	V _{хх} (В)	I _{кз} (А)	J _{кз} (мА см ⁻²)	ФЗ (отн.ед)	КПД (%)	Р _{макс} (мВт)
NiO	12.23 (11.72)	23.63 (23.68)	19.03 (19.07)	0.75 (0.66)	14.63 (12.20)	217.69 (183.03)
O-CMS	12.73 (11.85)	24.73 (23.97)	19.91 (19.30)	0.66 (0.62)	13.98 (11.79)	208.02 (175.79)
СК	12.48 (12.08)	25.58 (24.78)	20.60 (19.95)	0.74 (0.68)	15.83 (13.74)	235.55 (204.50)

Изучение свойств извлечения носителей заряда для перовскитных солнечных модулей (ПСМ) с различными прослойками показало важные результаты, которые позволяют оценить эффективность транспорта зарядов. Измерения переходного фототока (TPC) продемонстрировали, что устройства с органическими прослойками (О-СМС и смешанной конфигурацией) обеспечивают более быстрое извлечение заряда по сравнению с немодифицированными образцами на основе NiO. Время нарастания (τ_r) для NiO составило 2.89 мкс, в то время как для устройств с О-СМС и смешанной конфигурацией оно уменьшилось до 2.32 и 2.23 мкс соответственно. В режиме затухания сигнала (FALL) ФЭП с органическими прослойками также продемонстрировали более быстрый отклик на 20–25% по сравнению с немодифицированными устройствами, что указывает на лучшее извлечение заряда и подавление безызлучательной рекомбинации.

Температурные испытания ПСМ проводились для оценки производительности при различных температурах. Температурные коэффициенты для ВАХ были рассчитаны с использованием уравнения $TP_{\text{макс}}$, которое позволяет определить изменения максимальной мощности ($P_{\text{макс}}$) при различных температурах (рисунок 133). Для оценки влияния колебаний температуры и нестандартного освещения ПСМ были протестированы в диапазоне температур от -5 до 35°C с использованием термостатической установки с элементами Пельтье и солнечного симулятора класса ААА. Измерения проводились в двух режимах: сначала устройства нагревались до 35°C с последующим постепенным охлаждением с шагом 5°C , что позволило оценить поведение устройств в условиях реальной эксплуатации, таких как колебания температуры и нестандартные условия освещенности. Методика и расчеты температурных коэффициентов подробно описаны в оригинале научной статьи.

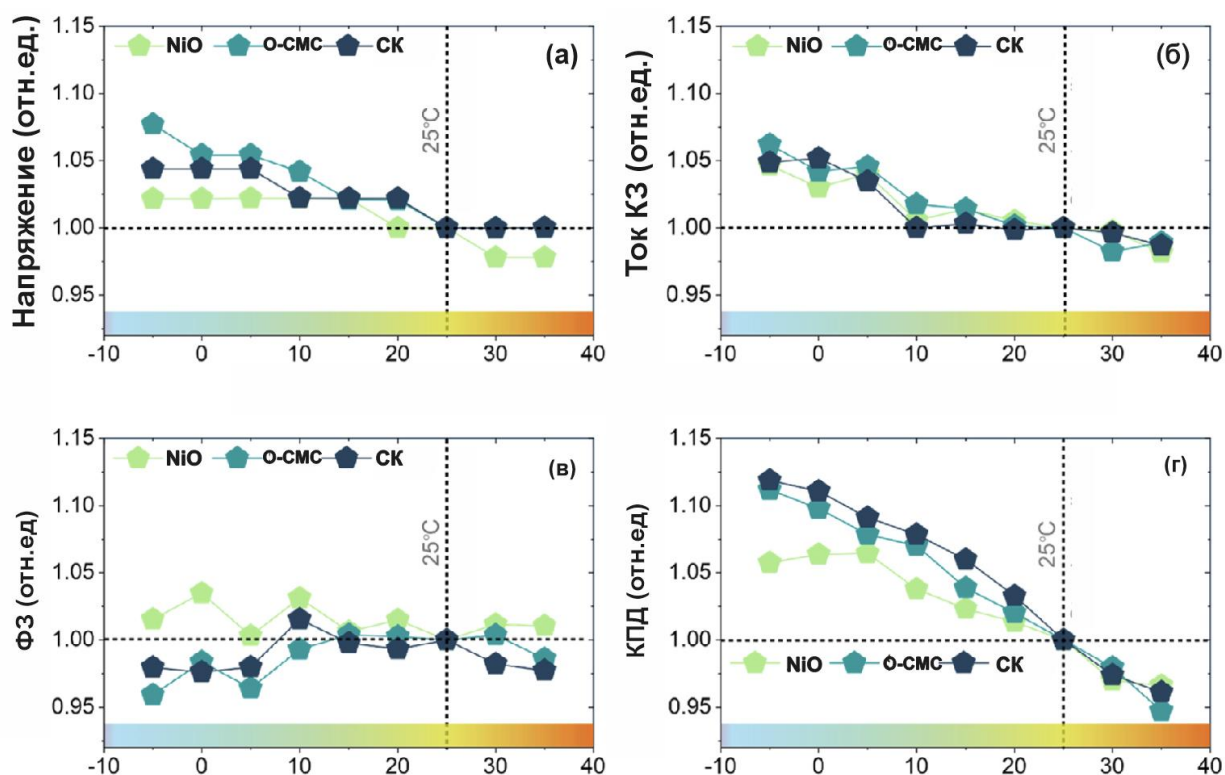


Рисунок 133 - Температурная зависимость фотоэлектрических параметров модулей при освещении АМ 1.5G (100 мВт/см^2). а) Зависимость V_{xx} от температуры, б) Зависимость J_{kz} от температуры, в) Зависимость Φ_3 от температуры, г) Зависимость $P_{\text{макс}}$ от температуры

Анализ рассчитанных температурных коэффициентов для перовскитных солнечных модулей (ПСМ) с различными органическими прослойками показал значительные различия в характеристиках при изменении температуры. При охлаждении до -5°C было отмечено общее улучшение параметров Т для V_{xx} , J_{kz} и $P_{\text{макс}}$ для всех конфигураций ПСМ. В частности, значение TV_{xx} для ПСМ на основе NiO составило $+0.07\% \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Полимерные и смешанные конфигурации продемонстрировали аналогичную динамику, увеличив значение TV_{xx} до $+0.14\% \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Конфигурация с O-CMC показала наиболее значительное увеличение — до $+0.26\% \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, что более чем в три раза превысило значение для NiO. При повышении температуры до 35°C наблюдалось снижение характеристик, особенно для устройств на основе NiO, где TV_{xx} составило $-0.22\% \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Устройства с O-CMC и смешанными прослойками продемонстрировали устойчивость при высоких температурах, сохраняя значения V_{xx} на уровне, близком к показателям при 25°C .

Анализ зависимости J_{kz} от температуры (Рисунок 133) показал, что при охлаждении J_{kz} увеличилось для всех конфигураций: с $+0.16$ до $+0.18\% \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ для NiO и смешанных конфигураций, и до $+0.21\% \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ для O-CMC. При нагреве устройства на основе NiO показали наиболее значительное снижение J_{kz} — до $-0.18\% \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, тогда как устройства с O-CMC и смешанными прослойками продемонстрировали менее выраженное снижение — около -

0.12% °C⁻¹.

Зависимость фактора заполнения (ФЗ) от температуры показала схожие данные для всех конфигураций, затрудняющие точное определение тренда, однако для устройств с органическими прослойками наблюдалась негативная динамика ФЗ при повышении температуры. Анализ изменений максимальной мощности ($P_{\text{макс}}$) в зависимости от температуры продемонстрировал, что производительность ПСМ увеличивалась при пониженных температурах, тогда как при высоких температурах наблюдалось её снижение. Температурные коэффициенты эффективности модулей ($TR_{\text{макс}}$) для различных конфигураций представлены в таблице 18 и дают ясное представление о том, как температура влияет на работу устройств.

Таблица 18 - Рассчитанные значения $T_{\text{рmax}}$ для различных конфигураций модулей

$T_{\text{рmax}}$ [%°C ⁻¹]	NiO	O-CMC	СК
Низкая температура (−5 °C)	+0.19	+0.37	+0.40
Повышенная температура (+35 °C)	−0.34	−0.53	−0.39

Температурные эффекты в фотоэлектрических преобразователях оказывают значительное влияние на их работу, особенно через изменения ширины запрещенной зоны перовскита, динамики поверхностной рекомбинации и энергетического уровня. В нашем исследовании не наблюдалось значительных изменений ширины запрещенной зоны перовскитного поглотителя для различных поверхностей, что подтверждается схожими значениями температурных коэффициентов $J_{\text{кз}}$ ($TJ_{\text{кз}}$) для ПСМ с разными конфигурациями. Основным фактором, влияющим на изменения температурного коэффициента максимальной мощности ($TR_{\text{макс}}$), было изменение $V_{\text{хх}}$.

Согласно диодному уравнению фототока, $V_{\text{хх}}$ зависит от ряда параметров, таких как время жизни носителей заряда, концентрация собственных носителей и фактор неидеальности. При повышении температуры увеличивается концентрация собственных носителей, что ведет к росту тока насыщения в темноте и снижению $V_{\text{хх}}$. Заряженные дефекты в микрокристаллическом перовските могут влиять на транспорт и концентрацию носителей, что способствует накоплению зарядов на интерфейсах, особенно на границе с ДТС. Эти дефекты играют ключевую роль в температурных изменениях работы устройств, особенно в плане их взаимодействия с электронами и ионами.

После анализа фотоэлектрических параметров мы изучили стабильность работы ПСМ при непрерывном фотонасыщении, как показано на рисунке 137. Тестирование проводилось в условиях напряжения холостого хода (V_{xx}) при температуре $63.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ в соответствии с протоколом ISOS-L-2. Все устройства прошли фазу «burn-in» (наработка с компенсацией заряженных ловушек)[268,269] в течение первых 100 часов, после чего началось постепенное снижение мощности. Контрольный модуль NiO показал T80 (время, за которое мощность падает на 20%) около 1000 часов, в то время как конфигурация с О-СМС не достигла 500 часов (рисунок 137). В противоположность этому, ПСМ со смешанной конфигурацией продемонстрировал исключительную стабильность с T80, равным 1630 часов. Мы полагаем, что снижение стабильности модулей с О-СМС связано с образованием неоднородных кластеров и макродефектов на интерфейсе переноса дырок. Эти дефекты могут привести к разложению перовскита и образованию центров безызлучательной рекомбинации, что в итоге снижает стабильность устройства. Полученные данные по стабильности и эффективности ПСМ соответствуют современным передовым уровням и согласуются с существующей литературой. Масштабирование методов обработки растворов включает в себя несколько важных факторов, таких как использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), оптимизацию смеси растворителей и другие способы, позволяющие контролировать процессы формирования пленок. Увеличение угла смачивания (CWA) при нанесении раствора может уменьшать количество зародышей при кристаллизации, что приводит к увеличению среднего размера зерен и уменьшению границ между ними. Разработанный способ получения смешанной конфигурации прослоек, состоящих из О-СМС и полимеров, предоставляет определенные преимущества для технологических процессов масштабирования. Этот подход позволяет эффективно контролировать смачивание поверхности и энергетическое выравнивание для конкретной перовскитной композиции. Важно отметить, что такой метод нанесения подходит не только для процессов обработки растворов, но и для методов вакуумного нанесения перовскитных пленок, таких как термическое испарение, которое очень чувствительно к состоянию поверхности.

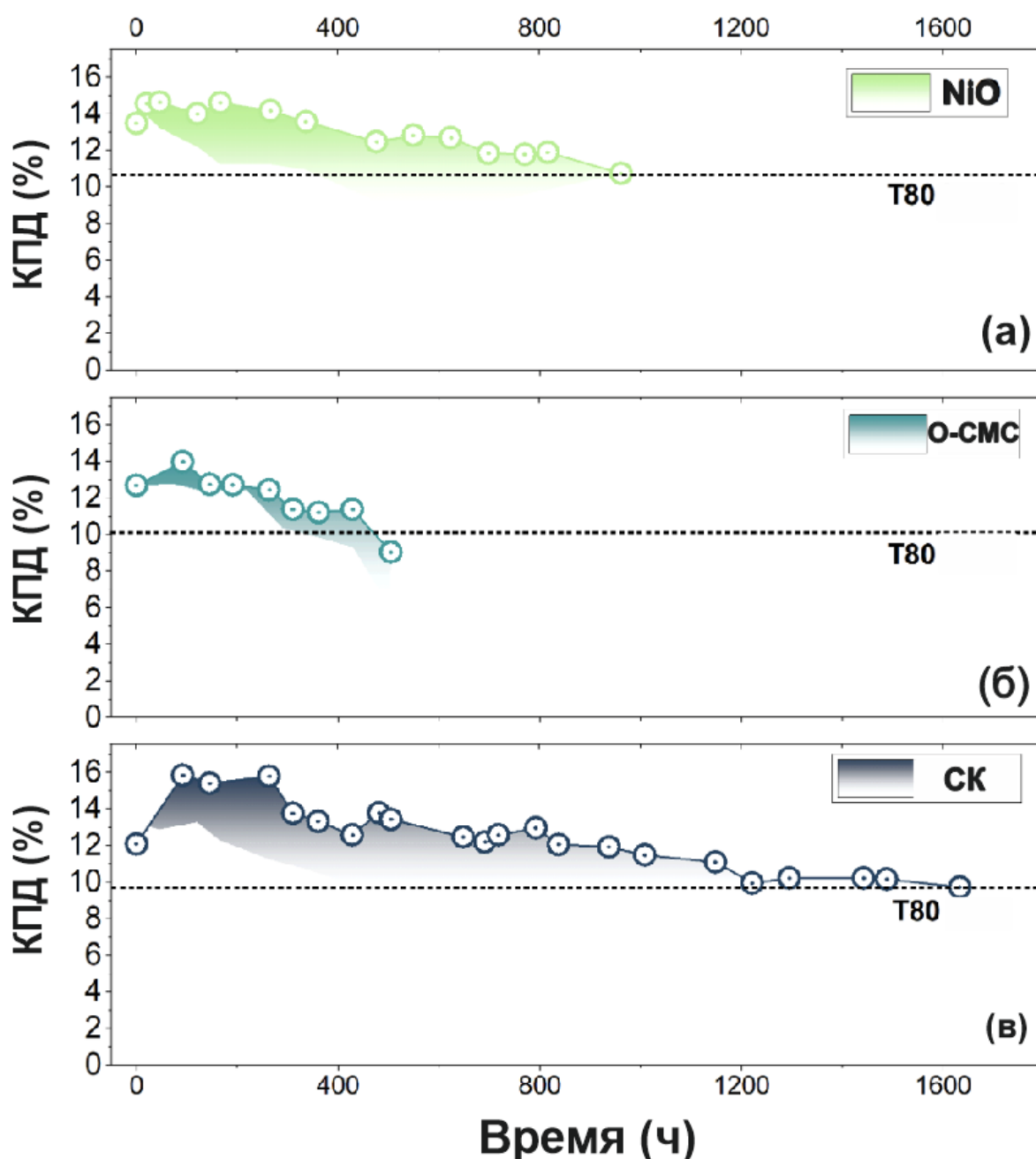


Рисунок 134 - Фото-стабильность ПСМ, изготовленных методом slot-die, с абсолютными значениями КПД при непрерывном фотонасыщении (условия V_{xx} , $63.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$)

Добавление полимеров в пассивационную прослойку интерфейса p-p+ не только улучшает однородность покрытия, но и снижает механические напряжения на интерфейсе перовскит/ДТС, действуя как буферный слой. Это способствует лучшей интеграции О-СМС в качестве модификатора интерфейсов, устраняя технологические сложности, связанные с контролем кристаллизации и поверхностной пассивацией. Использование растворителя, такого как хлороформ (ХФ), обеспечивает хорошую растворимость для обоих материалов (ТРАТС и рТРА–ТДР), что делает этот метод особенно эффективным для нанесения методом slot-die.

Также возможно применять этот метод к другим полимерам для транспортировки

дырок, таким как политриариламин[270], при условии, что их растворимость будет совместима с О-СМС. Для других часто применяемых О-СМС, таких как 2PACz, рекомендуется использование спиртов (например, метанола или этанола), что ограничивает их совместимость с полимерами. Однако потенциал органических полупроводников и их синтеза позволяет предположить, что эта проблема может быть решена через подбор соответствующих материалов и технологий для их применения в крупномасштабных процессах.

Разработанный способ позволил настроить свойства О-СМС для использования в этом методе без изменения последовательности процессов. Метод был верифицирован для модулей с slot-die нанесенными буферными слоями и перовскитной пленкой, что особенно важно при послойном нанесении устройств р-і-п структур. Полученные результаты подчеркивают важность не только точной настройки полупроводниковых свойств, но и технической реализации процесса для масштабирования технологии. Унификация этапов процесса для пассивирующих прослоек может помочь приблизить эффективность перовскитных солнечных модулей к промышленным стандартам, аналогичным гетеро структурированным кремниевым ячейкам с аморфными слоями.

5 Применение перовскитных модулей в источниках электроэнергии в различных режимах эксплуатации

5.1 Разработка раскладываемой солнечной батареи для применения в неблагоприятных условиях освещенности

После комплексной разработки послойного нанесения слоев перовскитных модулей, скрайбирования P1-P3, оптимизации состава двухкатионного перовскита и стабилизации гетероструктур $p-p^+$ и $n-p^+$, мы перешли к валидации работы эффективной устройств в натурных условиях.

Реальная эксплуатация солнечных батарей сильно привязана ко времени суток, уровню освещенности и типу местности. Одним из перспективных решений по энергообеспечению маломощной электроники, систем связи и персональных приборов является использование индивидуальных источников электроэнергии (ИИЭЭ) на основе модулей. Данный тип изделий представляет собой раскладную батарею солнечных ФЭП с типовыми разъемами для электропитания. ИИЭЭ выполняется в виде матерчатого пенала для удобства транспортировки. Основой современных ФЭП наземного использования являются солнечные элементы (СЭ) на основе кристаллического кремния (Si). Различные архитектуры Si СЭ показывают высокое паспортное значение коэффициента полезного действия (КПД $>22\%$) только при прямом солнечном свете высокой интенсивности. При эксплуатации в облачную погоду или пересеченной местности КПД кремниевых ФЭП критически падает до значений менее 10% , что объясняется физическими рекомбинационными эффектами[271–278]. Устранение данного эксплуатационного недостатка потенциально возможно при использовании альтернативного типа СЭ, основой которого является – галогенидный перовскит. Данный материал обладает более высоким коэффициентом поглощения (α) в видимой области солнечного спектра ($\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с Si ($\alpha \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$), а также сниженными рекомбинационными потерями в условиях низкого уровня засветки. Использование нового поколения ФЭП на основе галогенидных перовскитов позволяет сохранять высокое значение КПД, как при прямом свете, так и в условиях низкой освещенности, типичной при реальной эксплуатации ИИЭЭ.

В данном разделе представлены результаты по разработке ИИЭЭ на перовскитных модулях типоразмера $100 \times 100 \text{ мм}$ с 12 подъячейками. В рамках исследований изделие работало в условиях падения прямого солнечного света, но также частичной затененности и света низкой интенсивности. В данном контексте стандартный термин – перовскитный солнечный модуль применим не в полной мере. Для описания работ в данной главе

используется термин – перовскитный фотомодуль (ПФМ). Приборная структура ПФМ включала несущую подложку стекла, и типовую приборную структуру, разработанную в главах 2-4 данной диссертационной работы: ИТО (анод) / NiO (ДТС) / 1.2%Cl-CsFAPbI₃ (перовскитный слой) / C60 (ЭТС) / батокупроин: Ti₃C₂ (буферная прослойка для блокирования дырок) / висмут-медь (катод).

После изготовления заготовок ПФМ следовал этап объединения модулей в пенал. Для обеспечения максимальной мощности пенала общей площади 2400 см² ПФМ в количестве 12 шт. были коммутированы с комбинированием последовательного и параллельного соединения. Все 12 ПФМ были объединены в пары, соединенные последовательно. Из-за различий напряжений каждого из модулей соединение последовательно в пары позволило сбалансировать напряжение пар модулей между собой, что нивелирует потери пенала по выходному напряжению. Выбор пар осуществлялся путем измерений ПФМ под искусственным освещением в условиях освещенности 1000 люкс и подбором оптимальных пар модулей. Для обеспечения высокого тока 6 пар модулей со сбалансированным напряжением были соединены параллельно. Параллельное соединение обеспечило сложение тока пар модулей при сохранении высокого напряжения, обеспеченного последовательным соединением ПФМ в парах. Итоговая схема подключения ПФМ в пенале показана на рисунке 135.

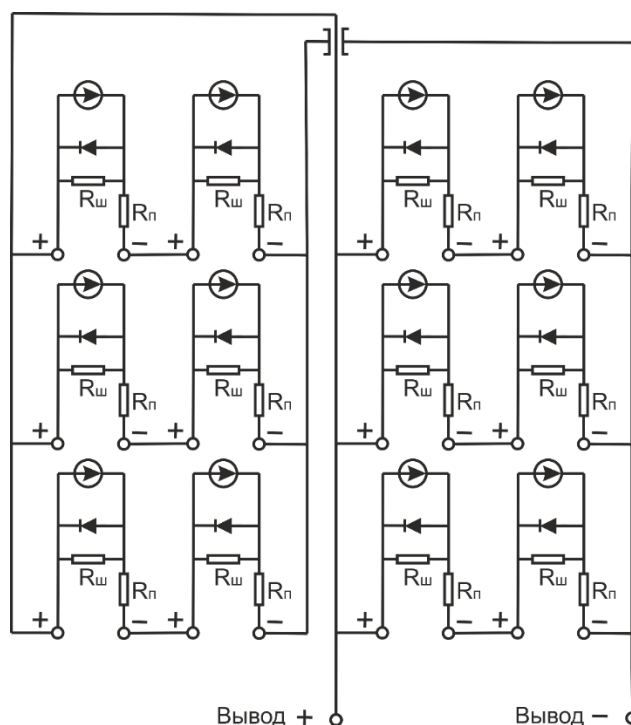


Рисунок 135 – Схема подключения модулей в пенале на основе ПФМ для натурных испытаний. Эквивалентная схема каждого источника электроэнергии с диодом и сопротивлением отображает каждый ПФМ

Сшивка модулей в пенал производилась в АО “ИСТОК” (г. Тверь), которое является профильным предприятием по производству ИИЭЭ гражданского и военного назначения[279]. В соответствии с технологией производства устройств ПЗСУ Кварар[280], пары модулей были сшиты фиксирующими полосами ткани. Далее модули были объединены в 2 части по 3 пары модуля (по половине пенала), и потом сшиты между собой. После сшивки лицевой стороны пенала ПФМ спаивались согласно указанной выше схеме с использованием медных многожильных а проводов. Провода фиксировались термоклеем для обеспечения дополнительной прочности соединений (рисунок 136).



Рисунок 136 – Спайка ПФМ в пенале

После спайки ПФМ в пенале производилась сшивка лицевой с тыльной стороны пенала. Выведение контактов производилось из тыльной стороны пенала. Внешний вид изделия ИИЭЭ на ПФМ представлен на рисунке 137. Общая активная площадь всех ПФМ в пенале составила 777,6 см².

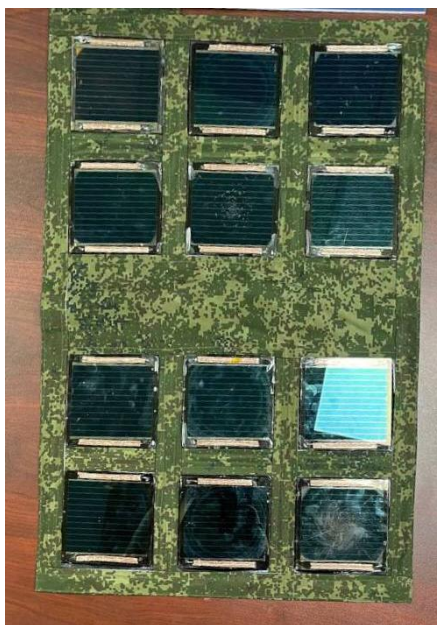


Рисунок 137 – Фотоснимок ИИЭЭ на ПФМ разработки НИТУ МИСИС и АО «ИСТОК»

После прототипирования изделий были разработаны методики и программа испытаний ИИЭЭ для условий меняющейся освещенности. При разработке методик испытаний для практической апробации в рамках данного раздела работ было предложено несколько основных положений:

- Динамично меняющиеся условия освещения необходимо фиксировать для разного типа местности с количественной оценкой физических величин освещенности (E , Лк) и энергетической освещенности (U , Вт/м²).
- Для разных типов местности необходимо контролировать температуру окружающей среды для учетов вклада температурных эффектов производительности модулей.
- При оценке производительности ИИЭЭ в условиях освещенности различных категорий нелинейно меняется величина напряжения холостого хода и фактора заполнения ВАХ.
- Главным эксплуатационным параметром работы ИИЭЭ является генерируемая мощности.
- Проведение испытаний было проведено при фиксировании параметров окружающей условий проводить на месте испытаний экспериментального образца, подразумевающих уличные условия на местности разной специфики и освещенности.

Практическая апробация экспериментального образца индивидуального источника электрической энергии на перовскитных фотомодуля была проведена в августе 2023 г. на территории АО «ИСТОК» г. Тверь.

Результаты натурных показали работоспособность экспериментального образца

ИИЭЭ на ПФМ.

В ходе работ проводилась аттестация окружающих условий. Освещенность и энергетическая освещённость измерялись люксметром и радиометром соответственно. Фотография готового к измерениям ИИЭЭ на ПФМ, подключенных средств измерений и операторов оборудования на местности представлена на рисунке 138.



Рисунок 138 – Измерение ИИЭЭ на ПФМ на местности №1

Список поверенного оборудования для испытаний представлен в таблице 19.

Таблица 19 – Перечень средств измерений, контроля и вспомогательного оборудования

Наименование СИ	Дата Испытаний	Модель/серийный номер
Рулетка измерительная	23.08.2023	RGK R-2, 2M1143
Термогигрометр	23.08.2023	RGK TH-30, SN22010217
Секундомер	23.08.2023	VA-SW01, VA000003707
Люксметр	23.08.2023	«ТКА-ЛЮКС» №3317129
Радиометр неселективный	23.08.2023	Аргус-03, 438
Мультиметр цифровой	23.08.2023	RGK DM-30, SN20170168
Программируемый источник измеритель	23.08.2023	Keithley 2401, 436326
Персональный компьютер	23.08.2023	HP ProBook 650 G3
АКБ на 220В	23.08.2023	AP-SS-005

Испытания проводились в трех погодных условиях сумрачно, пасмурно и солнечно, различавшихся по уровню освещенности. Для категории освещенности «сумрачно» использовался диапазон от 200 до 2000 Лк; для категории «пасмурно» диапазон от 2000 до 70000

Лк; и для категории «солнечно» от 70000 до 200000 Лк. Каждая локация испытаний аттестовалась фотографией, измерениями спектра излучения, освещенности и энергетической освещенности. Спектры падающего света для 3-х мест натурных испытаний представлены на рисунке 139.

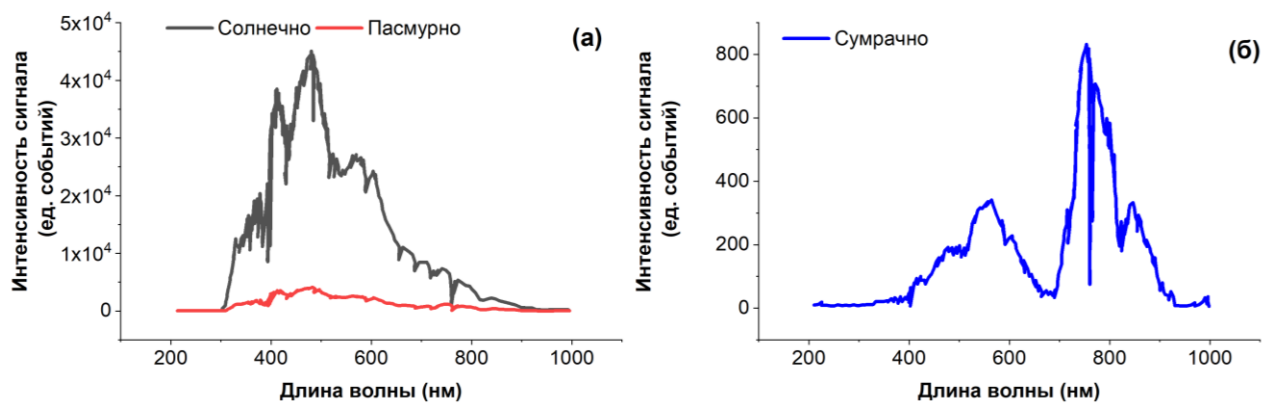


Рисунок 139 – Спектры естественного солнечного света, представленного для трех местностей с освещенностью категорий солнечно, пасмурно (а), сумрачно (б)

Нормализованные графики освещения для местностей различных категорий представлены на рисунке 140. Измерений проводились на спектрометре с оптоволоконной магистралью, обеспечивающей светопропускание в диапазоне 200 – 950 нм.

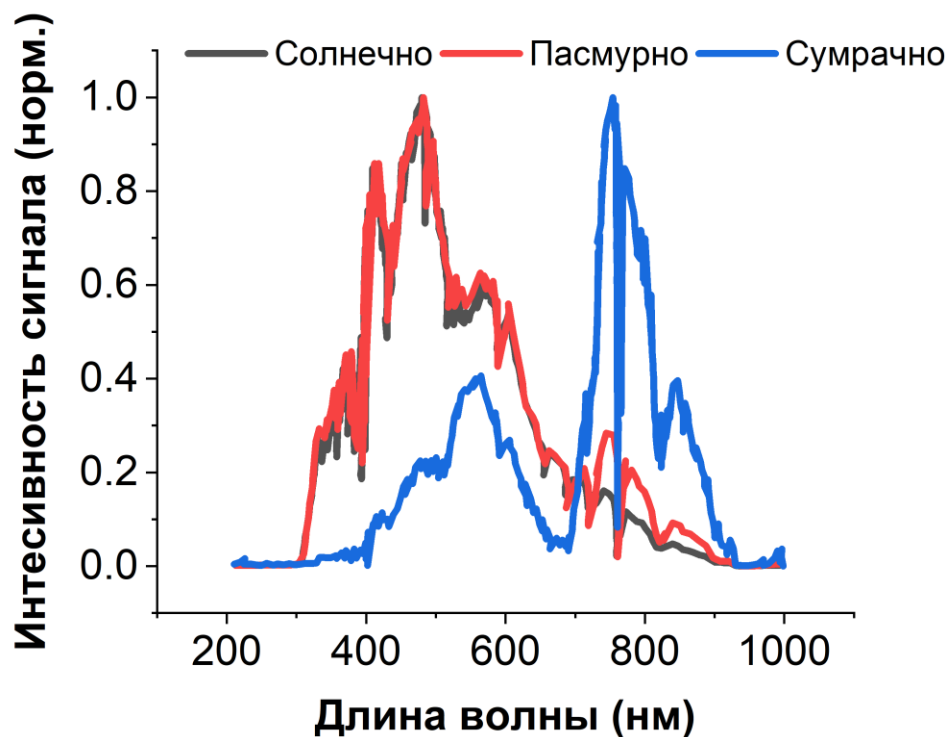
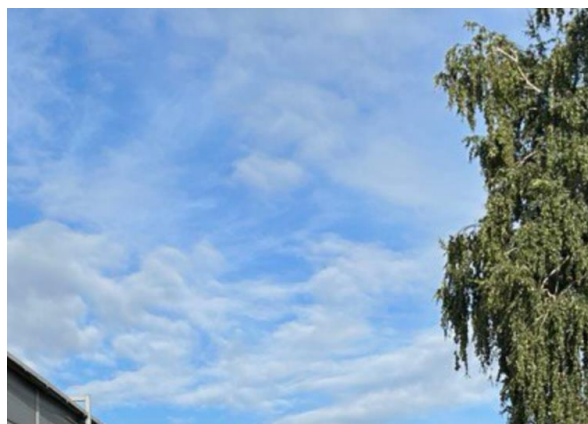


Рисунок 140 – Нормализованные графики спектров падающего света для разных условий освещенности

Анализ полученных данных измерений показывает, что при падении интенсивности падающего солнечного света, связанной с рассеянием в атмосферных облаках, а также

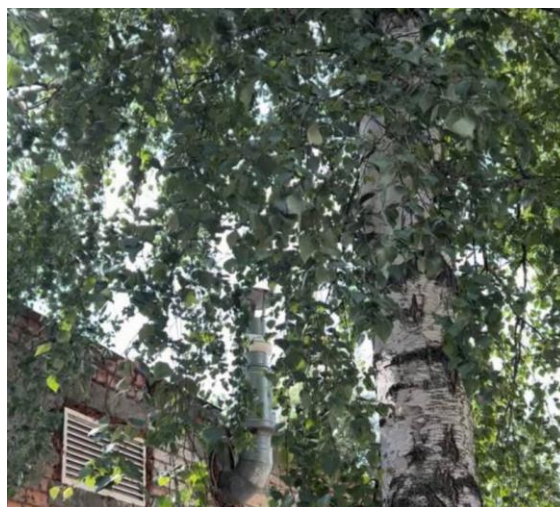
естественным затенением падают основные пики области 500–650 нм, в то время как растет пик низкоэнергетический фотонов 780 – 800 нм. Полученные данные указывают, что использование перовскита CsFAPbI_3 с краем поглощения ~ 810 нм близко к оптимальному для неблагоприятной освещенности. Фотоснимки условий освещения при проведении натурных испытаний представлены на рисунке 141.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 141 – Фотоснимки условий освещенности для испытаний ИИЭЭ на ПФМ в условиях «солнечно» (а); «пасмурно» (б) и «сумрачно» (в)

На местности №1 (73633,3 Лк) была присвоена категория освещенности – «солнечно». Среднеквадратичное отклонение E составило 1040,8 Лк, что говорит о приемлемой стабильности условий во время измерений. Средние значения величины U составили 327,7 Вт/м². В условиях «солнечно» экспериментальный образец ИИЭЭ на основе ПФМ обеспечил среднее значение выдаваемого напряжения холостого хода, равного 23,54 В. На местности №2 (3170 Лк) была присвоена категория освещенности – «пасмурно». Среднеквадратичное отклонение E составило 130,7 Лк, что говорит о приемлемой стабильности условий

во время измерений, которая отвечает требованиям не более ± 400 Лк. Средние значения величины U составили 20,0 Вт/м². В качестве местности №3 была выбрана пересеченная местность с затенением в виде деревьев и близко расположенного строения. По рассчитанному среднему арифметическому значению освещенности на местности №3 (513 Лк) была присвоена категория освещенности – «сумрачно». Среднеквадратичное отклонение E составило 5,7 Лк, что говорит о приемлемой стабильности условий во время измерений. Данные полученные по измерениям на местностях с различной освещенностью представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Фотоэлектрические параметры ИИЭЭ на ПФМ, измеренные в натурных условиях

Номер местности проведения ПА (ДИ)	Средняя освещенность Е (Лк) по раундам измерений	Ср. кв. отклонение по освещенности ($\pm$ Лк) по раундам измерений	Категория освещенности	Средняя энергетическая освещенность по местности проведения ПА (ДИ) (Вт/м^2)	Ср. кв. отклонение по энерг. освещенности ($\pm \text{Вт/м}^2$)	Средняя максимальная мощность по местности проведения ПА (ДИ), Вт	Ср. кв. отклонение по мощности ($\pm \text{Вт}$) по раундам измерений	Среднее значение V_{xx} на местности (В)	Среднеквадратичное отклонение V_{xx} на местности (В)
1	73500	264,5	Солнечно	321,3	0,57	4,72	0,11	23,54	0,12
2	3170	130,7	Пасмурно	22,0	2,0	0,148	0,006	15,06	0,42
3	513	5,7	Сумрачно	3,9	0,32	0,0217	0,0006	14,43	0,134

Отмечается, что для ИИЭЭ на ПФМ не был выявлен критический спад напряжения холостого хода менее 12 В даже в сумеречных условиях освещенности. Таким образом в полученной конфигурации для функционирования ИИЭЭ не нужны дополнительные преобразователи напряжения (DC-DC) для питания приборов от 5 В. Был проведен прямой сравнительный анализ для ИИЭЭ на ПФМ и ПЗСУ Квazar на кристаллическом кремнии. Сравнивались показатели напряжения холостого и мощности, при этом отмечается, что реальная фотоактивная площадь ПЗСУ Квazar на 42 % превышает аналогичную для ИИЭЭ на ПФМ. Было выявлено, что при пороговом уровне освещенности 400 Лк, ИИЭЭ на ПФМ превосходит ПЗСУ Квazar по удельной вырабатываемой мощности с единицы активной площади. В условиях «Сумрачно» (от 200 до 400 Лк) ИИЭЭ на вырабатывает 0,042 мВт/Лк·см², в то время как ПЗСУ Квazar демонстрирует величину 0,031 мВт/Лк·см² (на 27 % меньше). При малых условиях интенсивности (менее 100 Лк) показатели удельной мощности для ИИЭЭ на ПФМ составил 0,036 мВт/Лк·см², а для кремниевого аналога только 0,02 мВт/Лк·см² (на 44 % меньше, см. рисунок 142). Полученные результаты подтверждают работоспособность ИИЭЭ на ПФМ и целесообразность разработок в направлении подобных изделий для эксплуатации в неблагоприятных окружающих условиях с низкой освещённостью. Экспериментальный образец, выполненный НИТУ МИСИС был интегрирован в пенал пр-ва АО «ИСТОК» и не требовал дополнительных работ по модификации. На основании полученных результатов АО «ИСТОК» был составлен акт о внедрении результатов по данной диссертационной работы в 2024 г.

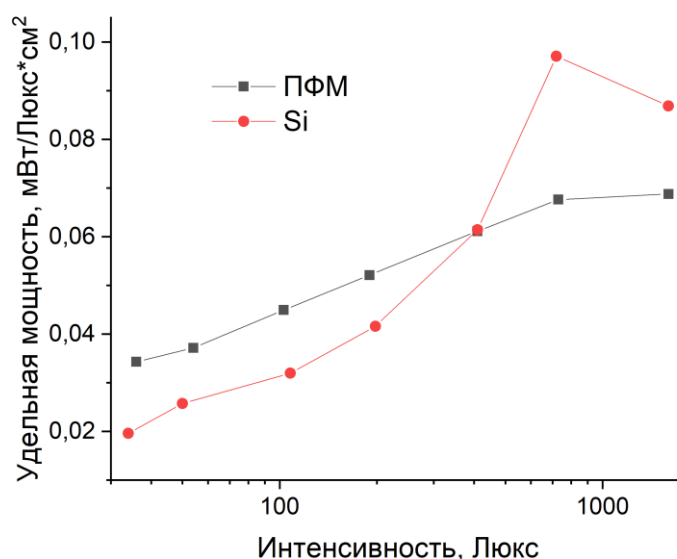


Рисунок 142 – Удельная мощность изделий ПЗСУ Квazar и ИИЭЭ на ПФМ

Разработанное изделие ИИЭЭ на ПФМ было представлено на выставке МО РФ «Армия 2023» совместно с АО «ИСТОК» в павильоне инженерных войск (рисунки 143, 144).

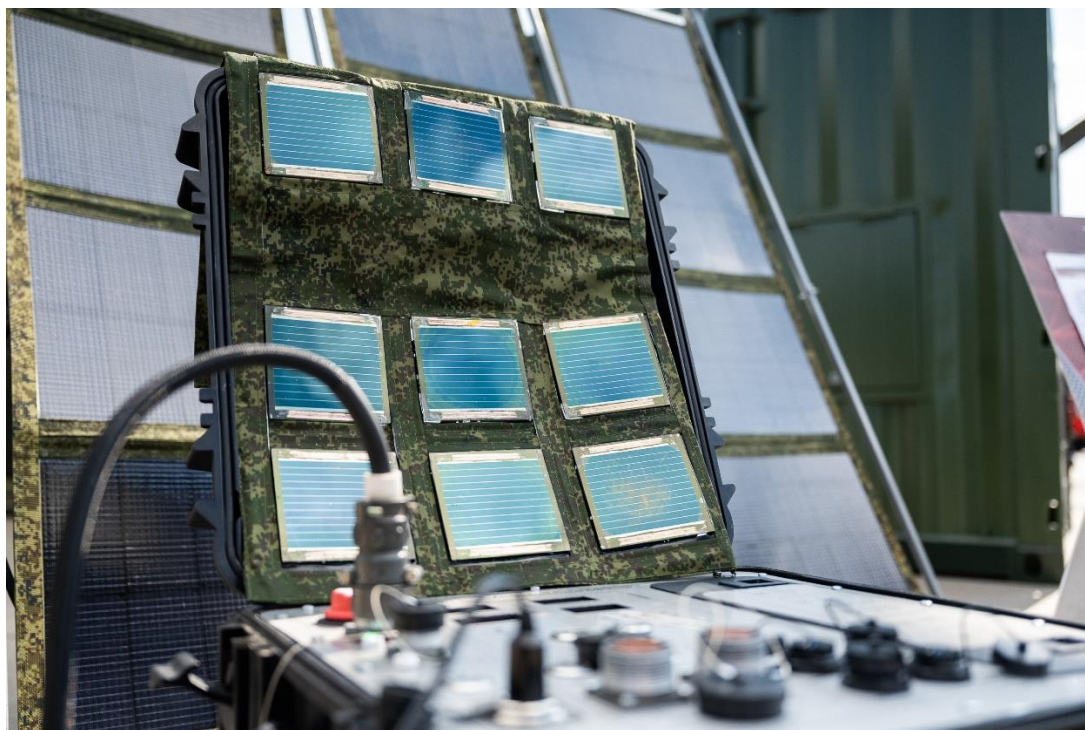


Рисунок 143 – ИИЭЭ на ПФМ разработки НИТУ МИСИС и АО «ИСТОК»



Рисунок 144 – ИИЭЭ на ПФМ в разложенном виде

5.2 Эксплуатация перовскитных фотомодулей в условиях низкой освещенности искусственных источников света

5.2.1 Настройка оптических свойств перовскитных пленок для эффективной конверсии света искусственных источников белого света

Устройства микрогенерации энергии обеспечивают устойчивое электропитания для портативных устройств, сенсоров и систем Интернета вещей (IoT). Эти приборы потребляют в диапазоне от микроватт до милливатт, что делает фотовольтаику для внутренних помещений (IPV) перспективным решением для их автономного питания. IPV может эффективно работать при искусственном освещении, например светодиодов (LED). Чтобы повысить эффективность применения фотовольтаических модулей для этих целей, необходимо учитывать спектральное соответствие между входящим светом и оптическими свойствами ФЭП. В зависимости от цветовой температуры источников света (выражаемой в кельвинах) и условий освещения характеристики освещения могут варьироваться.

Перовскитные ФЭП являются перспективной технологией для использования в условиях низкой освещенности, например, в помещениях с интенсивностью света от 200 до 1000 люкс. Галогенидные перовскиты обладают рядом уникальных свойств, которые делают их эффективными для таких применений.

Теплые источники света (1700–3000 K) с пиками в красной и зеленой областях спектра обычно используются в жилых и офисных помещениях, тогда как холодные источники света (4000–7000 K), с пиком в синей области, применяются в больницах, промышленных зонах и дисплеях. Светодиоды занимают лидирующую позицию среди источников света и к 2030 году ожидается, что около 90% освещения будет обеспечиваться LED-технологией, что увеличивает актуальность их использования в сочетании с фотовольтаикой для микрогенерации.

Оптимизация оптических свойств поглощающих слоев на основе перовскитов является актуальной темой для применения ФЭП в условиях освещения внутри зданий. В данном разделе работ исследовалась взаимосвязь между цветовой температурой (СТ) светодиодов (LED) и шириной запрещенной зоны перовскитного поглощающего слоя перовскита на фотоэлектрические параметры перовскитных ФЭП. Результаты исследований опубликованы в публикации Д.С. Саранина и соавторов[281]. Были исследованы четыре конфигурации поглощающих слоев с шириной запрещенной зоны от 1.60 до 1.97 эВ при различных цветовых температурах освещения (от 1700 до 6500 K). Основным параметром, на который

оказывает влияние спектр излучения и ширина запрещенной зоны перовскита, является E_g . Для поиска оптимального поглощающего слоя на основе перовскита для преобразования света светодиодов с различной цветовой температурой (ЦТ) рассматривались несколько химических составов с целью настройки ширины запрещенной зоны перовскита. Исследованные составы НР с относительными значениями ширины запрещенной зоны (E_g):

$CS_{0.05}FA_{0.80}MA_{0.15}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$ — 1,60 эВ (далее ГП-1.60);

$CS_{0.2}FA_{0.8}Pb(I_{0.72}Br_{0.25}Cl_{0.03})_3$ — 1,72 эВ (далее ГП-1.72);

$CS_{0.2}FA_{0.8}Pb(I_{0.57}Br_{0.40}Cl_{0.03})_3$ — 1,82 эВ (далее ГП-1.82);

$CS_{0.2}FA_{0.8}Pb(I_{0.37}Br_{0.60}Cl_{0.03})_3$ — 1,97 эВ (далее ГП-1.97).

Спектры поглощения для всех исследованных перовскитов (от ГП-1.60 с $E_g = 1.60$ эВ до ГП-1.92 с $E_g = 1.92$ эВ) показаны на рисунке 145. Оптимизация согласования ширины запрещенной зоны (E_g) поглощающих слоев с излучением источника света важна для снижения паразитных потерь, таких как передача ($E_{\text{фотона}} < E_g$) и термализация ($E_{\text{фотона}} \gg E_g$). На рисунке 1а показано, что граница излучения светодиодов находится около 700 нм (1.77 эВ). ГП-1.82 и ГП-1.97 имеют более короткий порог поглощения по сравнению с этой границей, с расхождениями +0.05 эВ и +0.20 эВ соответственно. ГП-1.72 демонстрирует хорошее совпадение с излучением, с расхождением -0.05 эВ, а ГП-1.60 имеет более длинную длину волны с расхождением -0.27 эВ.

После проведения структурных и оптических характеристик плёнок перовскитного поглощающего слоя были изготовлены устройства с инвертированной архитектурой p-i-n.

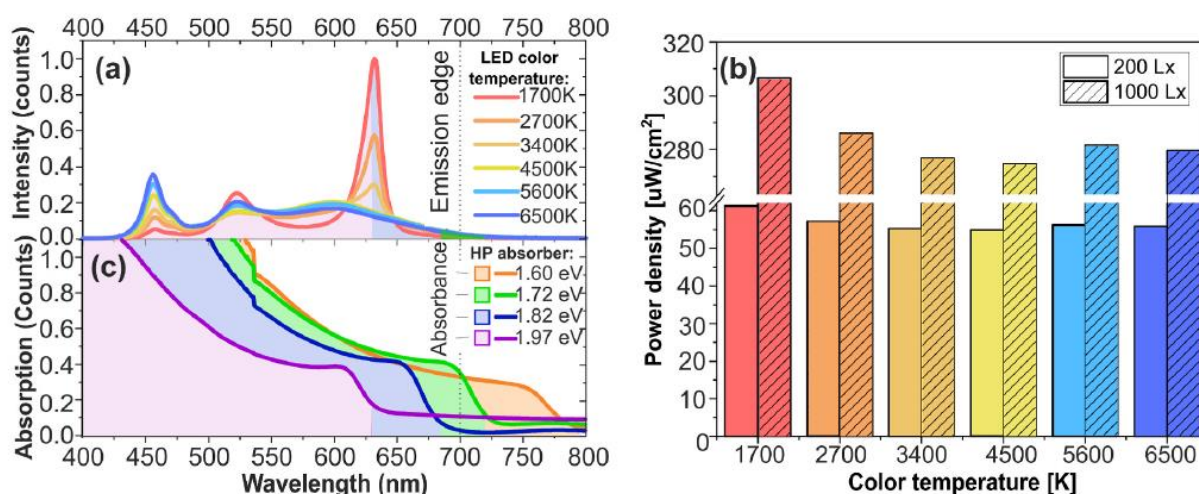


Рисунок 145 - а) Нормализованные спектры света светодиодов используемых в помещении источников света (от 1700 К до 6500 К); б) Выходная мощность излучения светодиодов при разных цветовых температурах (СТ); в) Спектры поглощения структур ИТО/перовскит для четырех различных составов перовскита: 1.60 эВ, 1.72 эВ, 1.82 эВ, 1.97 эВ. Пунктирная линия указывает на границу излучения светодиода

Измеренная внешняя квантовая эффективность представлена на рисунке 146(а), а

спектральный отклик — на рисунке 146(б). Устройства ГП-1.60 демонстрируют ВКЭ на уровне ~85% в диапазоне 420–770 нм. Настройка ширины запрещенной зоны для ГП-1.72 и 1.82 приводит к "синему сдвигу" спектральных характеристик без значительного изменения максимальной ВКЭ. Более того, устройства ГП-1.72 показали улучшенную ВКЭ на ~4–5% в ближнем ультрафиолетовом (320–390 нм) и видимом диапазоне (420–700 нм) по сравнению с ГП-1.60. Спектры ВКЭ для ГП-1.72 и ГП-1.82 продемонстрировали наивысший уровень преобразования ~90% в диапазоне 450–575 нм. Устройства с $E_g = 1.97$ показали снижение ВКЭ до 80%–82% в диапазоне 420–620 нм. Высокое содержание брома в ГП-1.97 (Br–60%, I–37%, Cl–3%) может приводить к разделению фаз, богатых бромом и йодом, под воздействием света, что нарушает ориентацию кристаллов и повышает плотность ловушек, снижая эффективность сбора заряда.

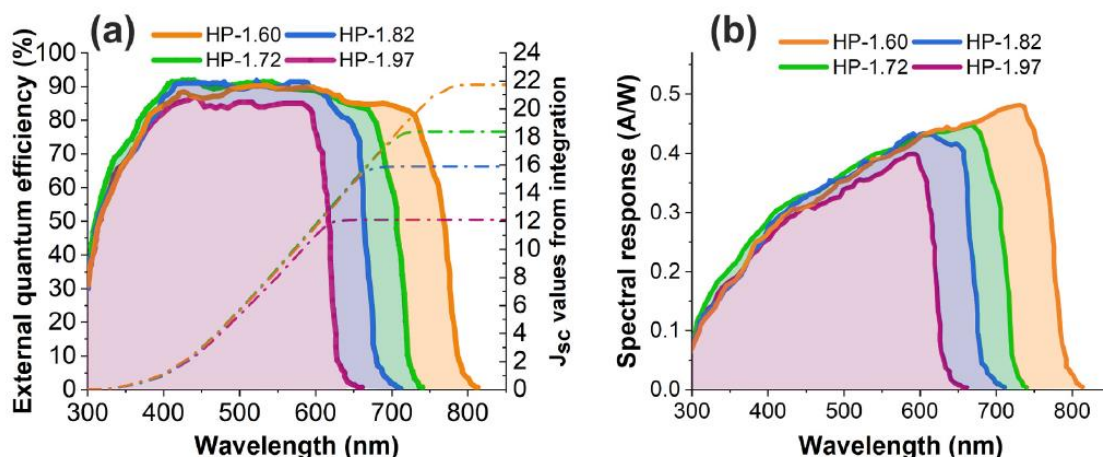


Рисунок 146 - а) Внешняя квантовая эффективность и б) спектральный отклик устройств с ГП-1.60, ГП-1.72, ГП-1.82 и ГП-1.97. На графиках ВКЭ также представлены расчетные значения J_{sc} , полученные путем интегрирования в диапазоне 300–850 нм при учете солнечной интенсивности 1-солнца со спектральной освещенностью AM1.5 G

В исследовании были проанализированы перовскитные ФЭП с тремя различными толщинами поглощающих слоев: 200 нм, 450 нм и 600 нм, чтобы оценить их производительность при освещении как под солнечным светом (AM1.5G, 100 мВт/см²), так и под искусственным светом (LED) с различной цветовой температурой (СТ). Результаты рутинного анализа влияния толщины на приборные характеристики, статистическое распределение данных и пр. представлены в оригинальных материалах научной статьи. Под стандартным солнечным освещением максимальная эффективность преобразования мощности (КПД) была достигнута для устройств с толщиной поглощающего слоя 450 нм. Для устройства с ГП-1.60 ($E_g = 1.60$ эВ) КПД составил 18,8%, при этом значения $V_{oc} = 1,03$ В, $J_{sc} = 23,4$ мА/см² и ФЗ = 0,78. С увеличением ширины запрещенной зоны (E_g) для ГП-1.72 до ГП-1.97 наблюдалось повышение напряжения холостого хода (V_{oc}) от 1,12 В до 1,22 В, что

связано с увеличением разницы квазиуровней Ферми уровней (КФУ) для электронов и дырок. Однако плотность тока короткого замыкания ($J_{кз}$) снижалась с 19,57 мА/см² для ГП-1.72 до 12,8 мА/см² для ГП-1.97 из-за синего сдвига поглощающего края спектра.

Под освещением светодиодов оптимальная толщина поглощающего слоя для достижения максимального КПД и плотности мощности была 600 нм, независимо от цветовой температуры. Это отличие связано с тем, что пик излучения светодиодов ближе к ширине запрещенной зоны ГП, что требует большего поглощения для полного использования света. Результаты подтвердили, что толщина 600 нм обеспечивает лучшее поглощение света от LED источников, в отличие от условий при одном солнце, где разница между 450 нм и 600 нм была минимальной. Анализ зависимости выходной мощности от цветовой температуры (рисунок 147) показал прямую корреляцию между напряжением холостого хода и шириной запрещенной зоны при обеих освещенностях (200 и 1000 Лк). Для ГП-1.97 наблюдалось значительное увеличение $V_{хх}$ с ростом ЦТ, тогда как для других конфигураций изменения были минимальными. Значение $V_{хх}$ для ГП-1.97 возросло с 0,97 В при 1700 К до 1,01 В при 6500 К. Плотность тока короткого замыкания ($J_{кз}$) также варьировалась в зависимости от ширины запрещенной зоны и ЦТ, демонстрируя более сложное поведение.

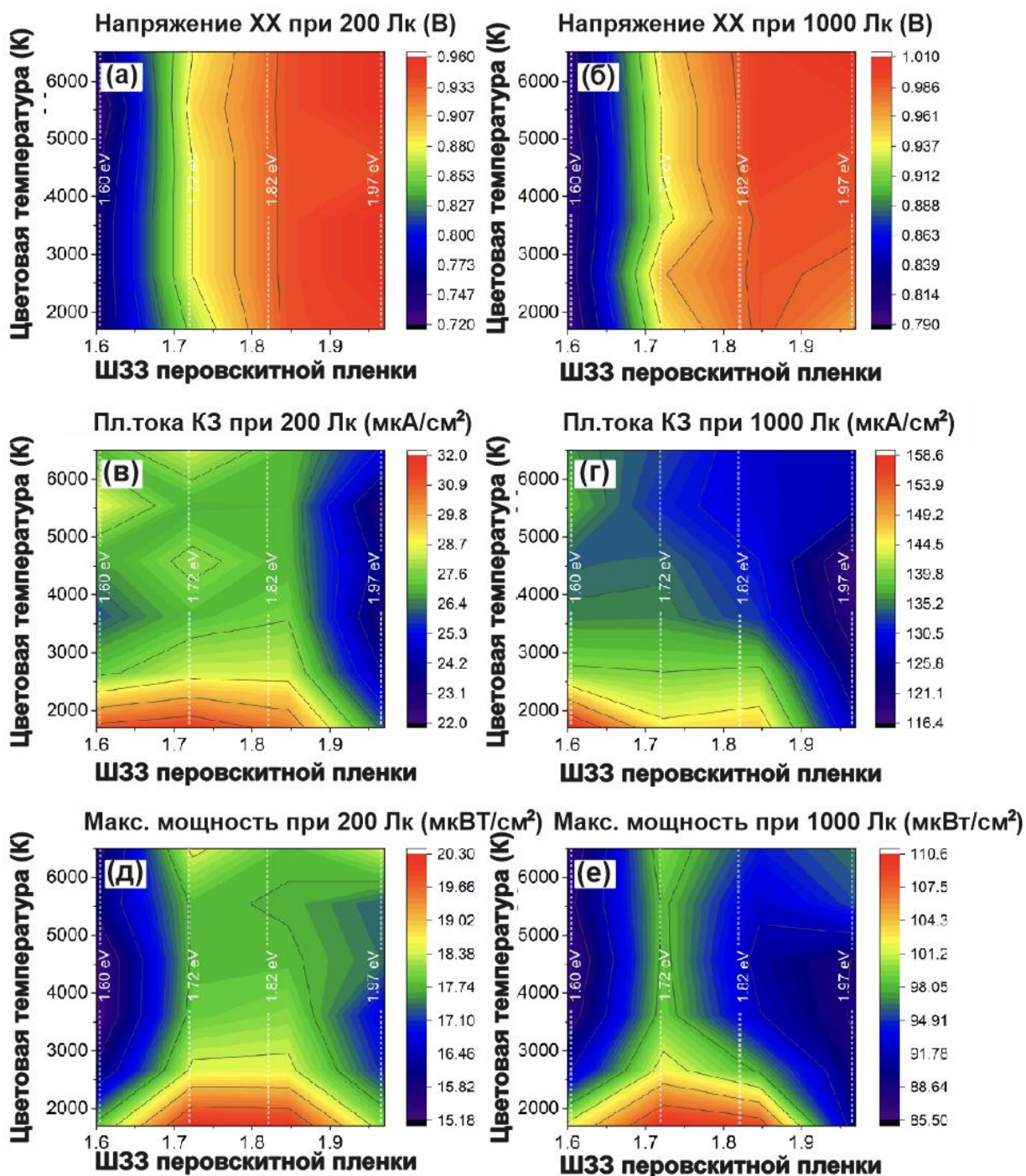


Рисунок 147 - Цветовые карты выходной мощности лучших ФЭП при различных цветовых температурах: значения V_{xx} при (а) 200 Лк и (б) 1000 Лк; значения $J_{кз}$ при (в) 200 Лк и (г) 1000 Лк; значения R_{max} при (д) 200 Лк и (е) 1000 Лк

В исследовании были проанализированы фотоэлектрические параметры перовскитных ФЭП с разной шириной запрещенной зоны (E_g). Для каждой конфигурации перовскитного поглощающего слоя были исследованы такие параметры, как плотность тока короткого замыкания ($J_{кз}$), напряжение холостого хода (V_{xx}), коэффициент заполнения (Φ_3) и эффективность преобразования мощности (КПД). Для устройств с ГП-1.60 ($E_g = 1.60$ эВ) $J_{кз}$ составил 158,6 мкА/см², ГП-1.72 показали $J_{кз} = 145,5$ мкА/см², ГП-1.82 — 147,0 мкА/см²,

а ГП-1.97 — 126,5 мкА/см². При этом было отмечено, что устройства ГП-1.72 продемонстрировали наиболее стабильные значения $J_{\text{кз}}$ при изменении цветовой температуры с минимальными потерями в пределах 4–9,5% при 1000 Лк, в отличие от других конфигураций. Анализ изменений КПД показал, что для устройств ГП-1.72 значения КПД составили 36,1% при 1000 Лк и 1700 К, и 35,9% при 4500 К, что является наивысшими показателями среди исследованных конфигураций. Расчеты предела Шокли-Квайссера (ПШК)[282] также были выполнены для оценки теоретического предела производительности ФЭП под светодиодным освещением. Расчет теоретического ПШК для $J_{\text{кз}}$ и $V_{\text{хх}}$ демонстрирует схожие тенденции с экспериментальными данными, подтверждая высокие результаты для ГП-1.72, при этом максимальные значения КПД достигаются при низкой СТ (1700 К). Для устройств ГП-1.97 был отмечен большой спад $V_{\text{хх}}$ по сравнению с расчетными значениями ПШК, что может быть связано с эффектами сегрегации фаз и рекомбинации на ловушках, что характерно для перовскитов с высоким содержанием брома. Это привело к увеличению потерь $V_{\text{хх}}$ до 0,55 В, что значительно выше, чем у других конфигураций. Кроме того, в диапазоне СТ 4500–6500 К для ГП-1.97 наблюдалось повышение $J_{\text{кз}}$, что указывает на специфические особенности их работы при высоких цветовых температурах. В итоге ГП-1.72 продемонстрировал наилучшую производительность при всех исследованных цветовых температурах и условиях освещения, что делает его оптимальной конфигурацией для фотовольтаики в условиях искусственного освещения. Данные сопоставления теоретического значения КПД и экспериментально полученных значений представлены на рисунке 148.

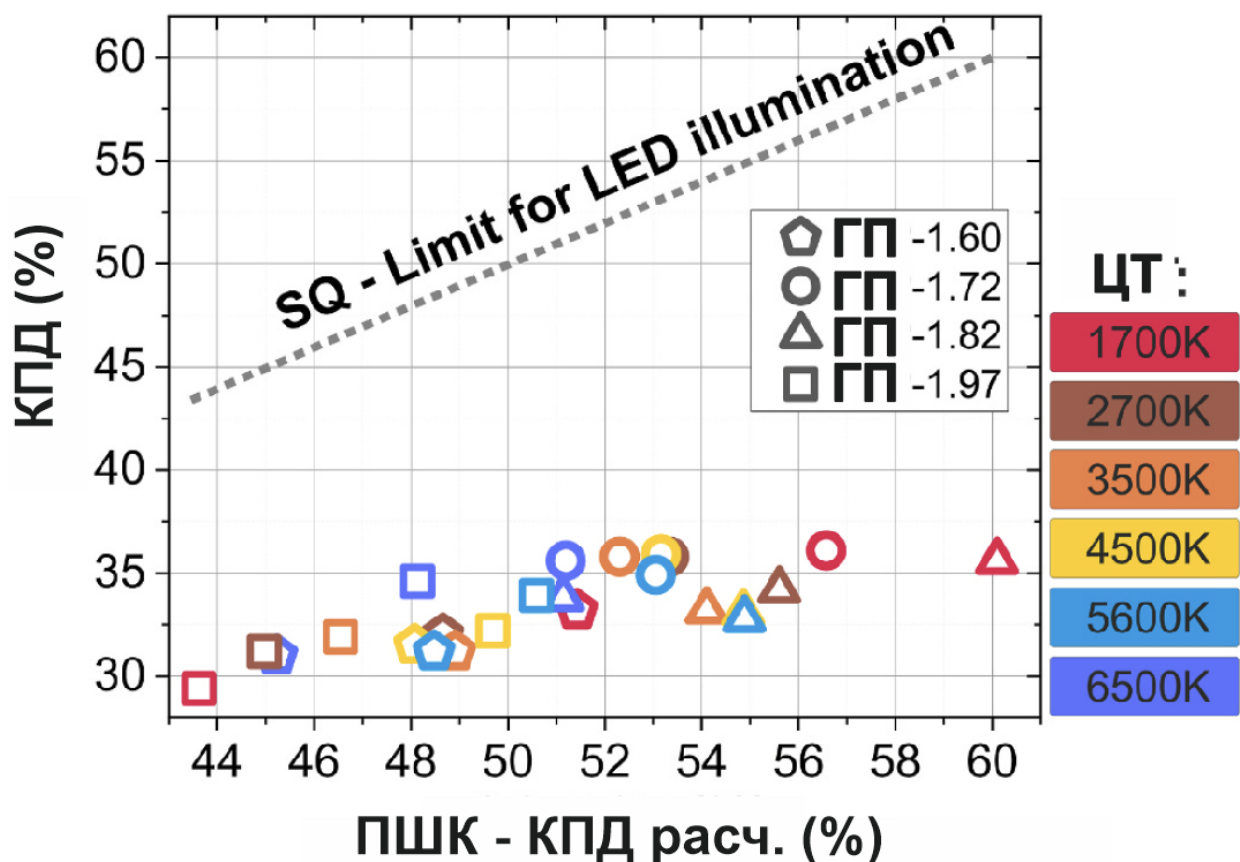


Рисунок 148 – Диаграмма расчетных значений ПШК для светодиодного освещения с полученными данными измерений

Возможность настраивать ширину запрещенной зоны перовскитов позволяет контролировать выходные параметры устройств, такие как напряжение холостого хода (V_{xx}), что играет ключевую роль в оптимизации производительности солнечных элементов при различных условиях освещенности. Перспективность этого подхода подтверждается следующими наблюдениями:

1. Использование перовскитов с минимальной шириной E_g (1,60 эВ) характерно самыми низкими значениями V_{xx} (около 0,75 В при 200 Лк и 0,80 В при 1000 Лк). Это указывает на ограничение производительности при уменьшении ширины запрещенной зоны.
2. Увеличение E_g до 1,97 эВ приводит к максимальным значениям V_{xx} , достигающим 0,96 В при 200 Лк и 0,99 В при 1000 Лк. Эти устройства показывают наивысшие значения V_{xx} при увеличении ширины запрещенной зоны, но связь с цветовой температурой остается слабой.
3. Перовскиты с $E_g = 1,72$ эВ демонстрируют оптимальную сбалансированную производительность среди всех исследованных конфигураций, показывая лучшие КПД практически для всех цветových температур (1700–6500К). В частности, КПД составляет от 31,8% до 34,9% при 200 Лк и от 34,9% до 36,1% при 1000 Лк.
4. Максимальная мощность для устройств на основе ГП-1.72 составляет 20,3

мкВт/см² при 200 Лк и 110,6 мкВт/см² при 1000 Лк под теплым светом (ЦТ = 1700К). Для нейтральных и холодных ЦТ (3400–5600К), производительность сохраняется на уровне 17,8–17,9 мкВт/см² при 200 Лк и 98,6–99,6 мкВт/см² при 1000 Лк.

5. Зависимость КПД от цветовой температуры при 1000 Лк показала противоположные тенденции для перовскитов с различными E_g . Для $E_g = 1,60$ эВ КПД уменьшилось с 33,2% (1700К) до 31,0% (6500К), тогда как для $E_g = 1,97$ эВ наблюдалось увеличение КПД с 29,4% (1700К) до 34,6% (6500К).

5.2.2 Внедрение перовскитных фотомодулей для питания беспроводных устройств в условиях микрогенерации

Полученные результаты для ФЭП подтверждают высокие перспективы перовскитов для эффективного преобразования энергии при низкой освещенности, а также открывают новые возможности для использования их в нишевых приложениях, где необходима настройка оптических свойств под конкретные условия эксплуатации.

Для целого ряда современных устройств IoT (Bluetooth Low Energy и пр.) с питанием от аккумуляторных накопителей энергии существует проблема поддержания заряда между сеансами связи, вызванной повышенным энергопотреблением или недоступностью центральных энергосетей. В данном разделе диссертации представлены результаты совместной разработки с ООО Лайт Пауэр Солюшнс, позволившей решить данную проблему за счет преобразования света низкой интенсивности (50–1000 Лк), который является практически всегда доступным в процессе эксплуатации (офисный свет, непрямой солнечный свет). Данный подход позволяет без ограничений интегрировать IoT в труднодоступные места и устранить необходимость замены/дозарядки аккумуляторов питания. Ключевым реализуемым подходом в данном разделе является применение миниатюризированных фотовольтаических модулей на основе перовскита (50 x 50 мм) для работы в условиях низкой освещенности и интеграции ПФМ в устройствах потребления (IoT).

Конструкция устройства для автономного питания беспроводного датчика описывается следующим образом: устройство IoT питается от аккумулятора, который заряжается перовскитным фотомодулем через плату управления (ПУ). Поскольку модуль устройства может быть питаться от разряда аккумулятора, устройство IoT может быть независимым от источника энергии, а модуль сбора энергии может выбираться в соответствии с наиболее доступным источником энергии. Фотомодуль сбора энергии может непрерывно заряжать или регулярно перезаряжать аккумулятор без постепенного снижения зарядной емкости, как в случае с обычными конденсаторами. Модули сбора энергии представляют собой

перовскитные фотомодули (ПФМ) размером 50×50 мм² с 6 или 12 последовательно соединенными подъячейками, структурированные лазерным скрайбированием, как показано на рисунке 149.

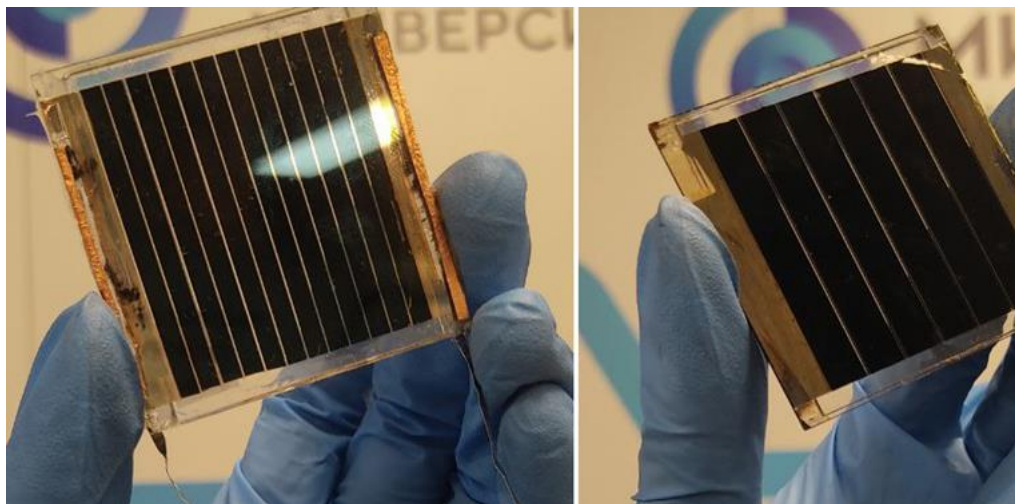


Рисунок 149 - Изображение изготовленных ПФМ для автономного блока питания устройств IoT

При эксплуатации литий-полимерных аккумуляторов есть ограничение по максимальному напряжению заряда. Выше 4.2 В аккумулятор нежелательно заряжать, т. к. резко возрастает вероятность возгорания. В солнечной энергетике для уменьшения тока саморазряда через фотомодуль при отсутствии внешней засветки применяется диод Шоттки, так как обеспечивает возможность запирает ток в обратном направлении. Согласно данным измерений ВАХ перовскитного модуля (рисунок 150), при освещенности от 200 до 1000 Лк, устройство генерирует от 29 до 205 мкА фототока при напряжении 3В. Потенциально это позволяет зарядить аккумулятор до потенциала от 3,25 до 4 В. Максимальное напряжение составляет примерно $\approx 30\text{—}80\%$ от емкости литий-полимерного аккумулятора. Данные показатели укладываются в ограничения по условиям перезаряда накопителя.

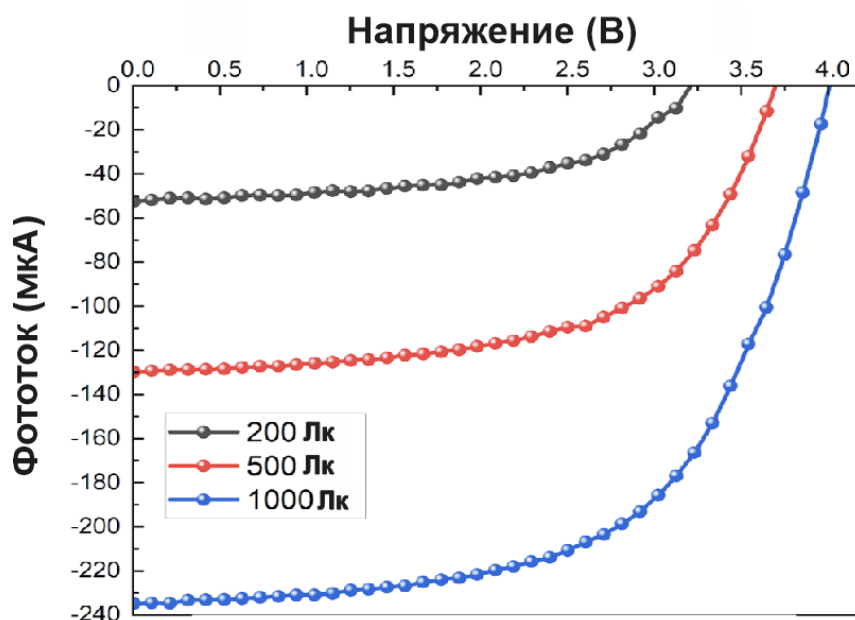


Рисунок 150 – ВАХ перовскитного фотомодуля 50x50 мм² (6 ячеек) при различной освещенности в опытной конфигурации для анализа характеристик напряжения ХХ

Основываясь на ВАХ, мы можем гарантировать непрерывную работу IoT в режиме ожидания при потреблении тока ниже 30 мкА/ч с напряжением питания 3 вольта. Условия низкоинтенсивного освещения сильно отличаются от прямого солнечного света, а искусственные источники света (светодиоды и т. д.) имеют различный спектр излучения. Установлено, что выходные характеристики солнечных элементов коррелируют с характеристиками источника света в зависимости от баланса высокоинтенсивных пиков в синей и красной областях излучения. Результаты исследований (раздел 5.2.1) показали, что наиболее сбалансированные характеристики демонстрирует составы перовскита с шириной запрещенной зоны близкой к 1,72 эВ. Помимо оптимизации состава перовскитной фотопоглащающей пленки, технологической задачей является масштабирование модулей, обеспечивающих высокое рабочее напряжение для устройства потребления. Стандартная ширина подъячеек для модулей, работающих при прямом солнечном свете составляет 5-8 мм. Соответственно для обеспечения высокого напряжения необходимо создание крупногабаритных модулей, что затрудняет их применение и интеграцию с маломощными устройствами потребления. Изменение геометрии модулей для обеспечения высокого напряжения с сохранением малых габаритов устройств и высокой производительности также является важной технической задачей.

Для решения сформулированных задач был разработан технологический маршрут изготовления перовскитного модуля для искусственного освещения низкой интенсивности и высокого напряжения ХХ за счет применения ГП состава Cs_{0,2}FA_{0,8}Pb(I_{0,75}Br_{0,25})₃. Для увеличения выходного напряжения перовскитного фотомодуля в процессе производства на

подложках 50 мм на 50 мм было выполнено структурирование на последовательно соединенные подъячейки длиной 3,25 мм в количестве 12 шт. Лазерное скрайбирование включало в себя 3 последовательных процесса Р1, Р2 и Р3. После завершения процесса Р3 изготовленное устройство представляет собой солнечный модуль на основе галогенидных перовскитов, выполненный на подложке 50*50 мм с 12 последовательно соединенными подъячейками и общей активной площадью 14,6 см².

Изменение форм-фактора перовскитных модулей для обеспечения высокого напряжения с сохранением малых габаритов устройств было выполнено согласно схеме рисунка 151 с сокращенной шириной подъячеек 3,25 мм. Критерием достижения технического результата являлось получение высокого выходного напряжения с сохранением высокого КПД модулей.

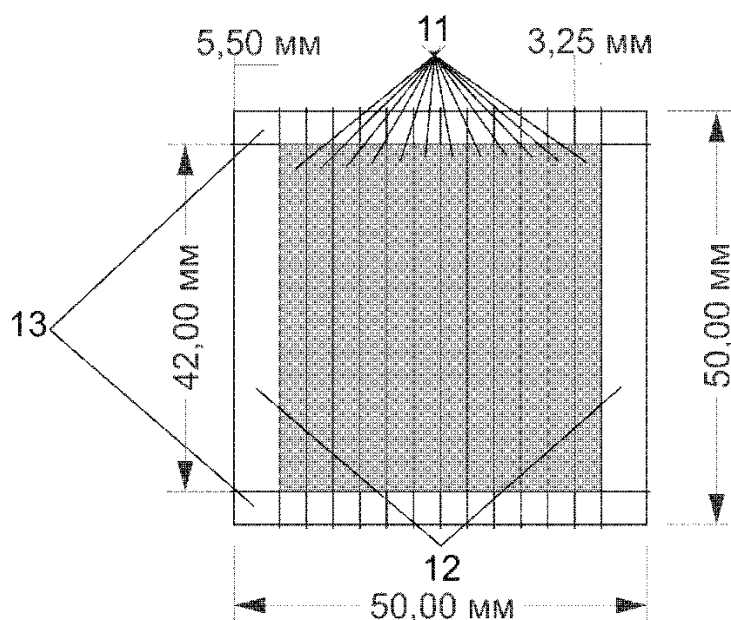


Рисунок 151 – Схема перовскитного модуля с форм-фактором подъячеек, расположением их на подложке вместе с выводными контактами, где области 12 являются активными областями перовскитного солнечного модуля в виде отдельных подъячеек, соединенных последовательным соединением, а области 13 являются контактными областями модуля

Приборные характеристики ПФМ – 12 ячеек с оптимизированным составом и геометрией представлены на рисунке 152.

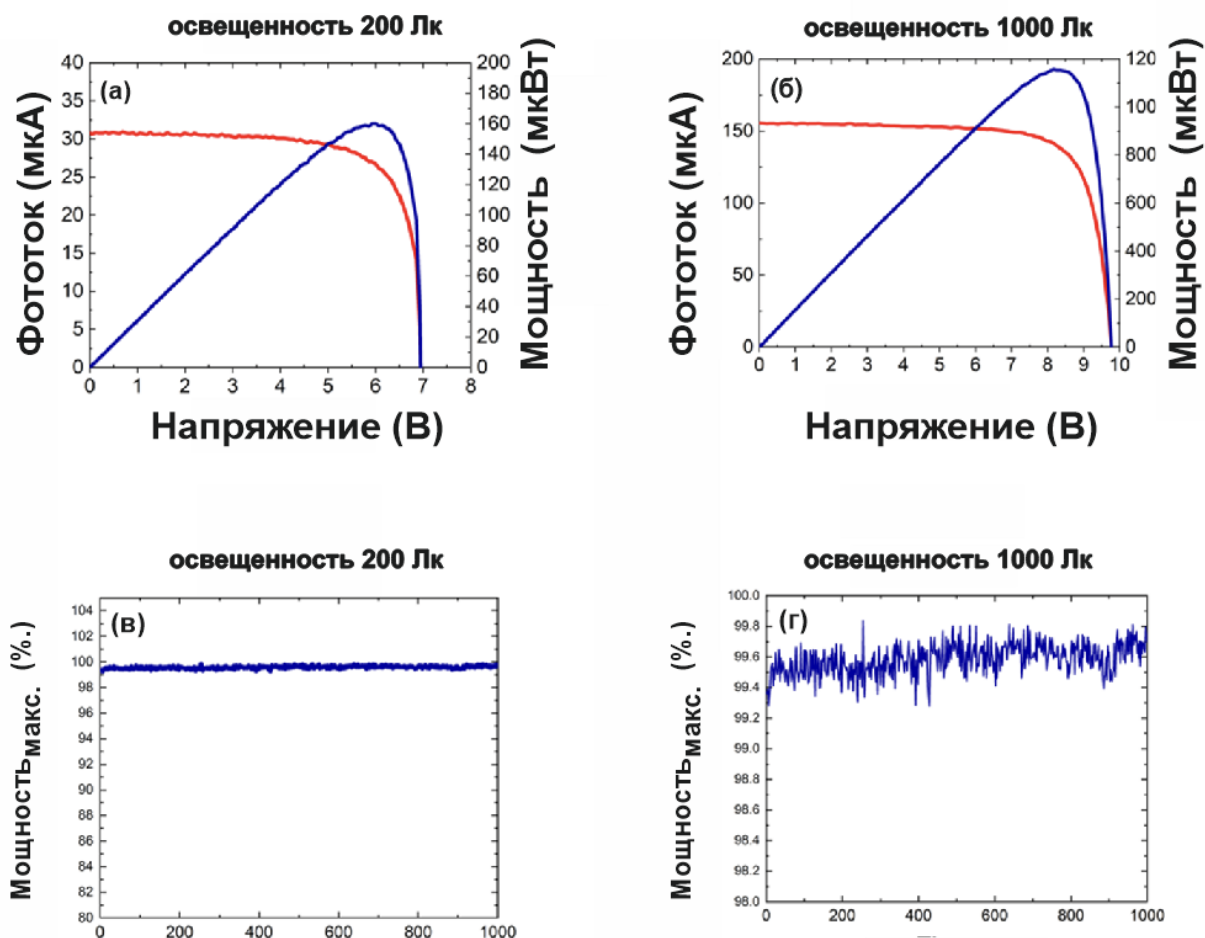


Рисунок 152 – Приборные характеристики модулей $50 \times 50 \text{ мм}^2$ при 200 -1000 Лк со стабилизации максимальной мощности (конфигурация ПФМ – 25 см^2 – 12 ячеек – паянная коммутация)

С использованием накопителя $30 \text{ мА} \cdot \text{ч}$ и согласующей платы разработки ООО Лайт Пауэр Солюшнс с встроенным микроконтроллером поиска точки максимальной мощности, был собран блок питания на основе ПФМ. В качестве объекта испытаний было использовано устройства IoT Вега Абсолют – SH-2[283], работающего по протоколу NB-IoT[284]. Штатно элементом питания для счётчика импульсов может служить одна или две встроенные батареи ёмкостью 6400 мАч , либо внешний источник питания, которым в нашем эксперименте являлся блок питания на ПФМ с накопителем $30 \text{ мА} \cdot \text{ч}$. SH-2 работал с периодичностью импульсов 10 минут. Валидация отправки сигнала отслеживалась по подключению со штатным конфигуратором.

Первоначально, лабораторные испытания проходили при освещении светодиодных холодным светом 3400 К при 200 Лк. Мы измеряли напряжение на накопителе после 4 часов работы, параллельно также измерялась ВАХ модуля (рисунки 153, 154). При генерационной мощности пульсирующего освещения (50 Гц) – 200 Лк и мощности 95.7 мкВт , напряжение на накопителе ($30 \text{ мА} \cdot \text{ч}$) увеличилось с 3.574 до 3.576 В , что соответствует скорости $5 \cdot 10^{-4} \text{ В/ч}$.

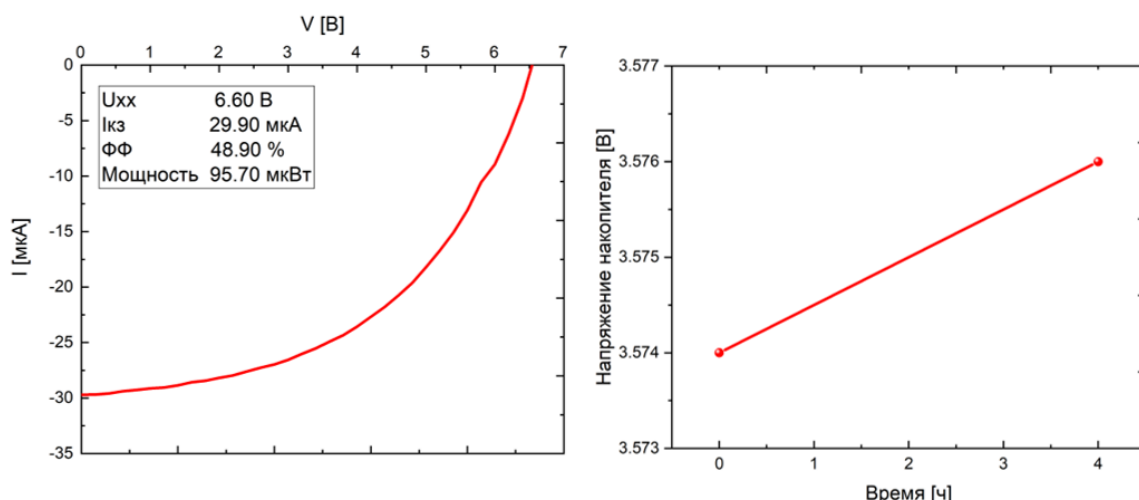


Рисунок 153 – ВАХ ПФМ LASE PGA/LTS 2401 AA5 при интеграции в блок питания (а), изменение напряжения на накопителе Блока при освещении 200 Лк и активной нагрузке SH-12 Вега IOT (Опытная конфигурация ПФМ – 25 см² – 12 ячеек – паянная коммутация)

Стоит отметить, что в сравнении с подготовительной аттестацией ПФМ по ВАХ, после интеграции в блок питания ФЗ устройства снизился до 49%. Это свидетельствует о возможно негативном факторе перегрева при фиксации контактных шин, который ведёт к частичной деламинеции и увеличению контактного сопротивления.

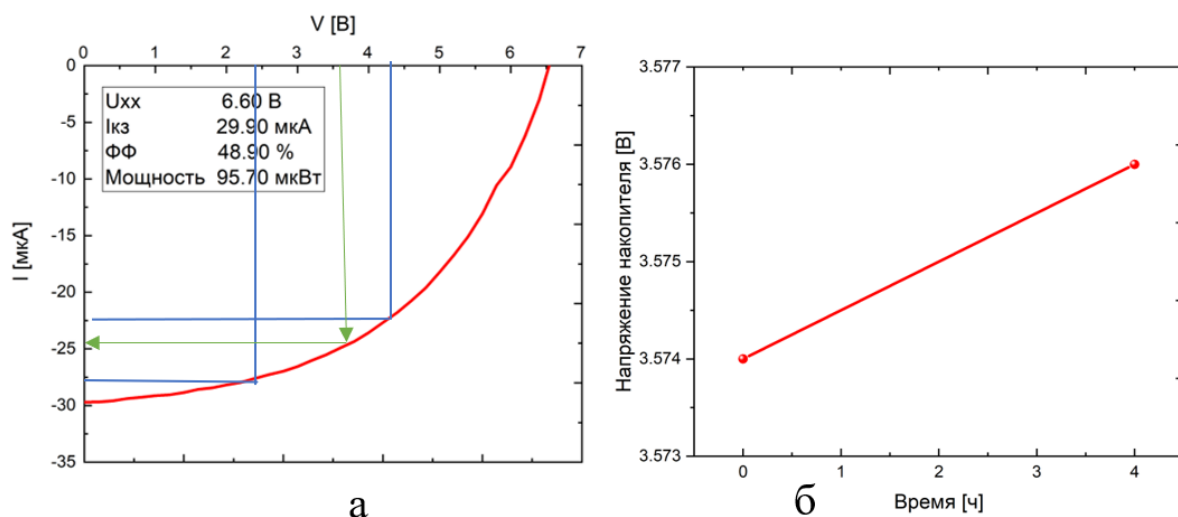


Рисунок 154 – ВАХ перовскитного фотомодуля (а) и изменение напряжения накопителя в режиме зарядки под внешней засветкой 200 люкс (конфигурация ПФМ – 25 см² – 12 ячеек – паянная коммутация)

Анализ графиков ВАХ позволяет сделать определить максимальное напряжение, до которого можно в теории зарядить аккумулятор. При внешней засветке в 200 люкс до 6.5 В и при 1000 люкс до 9.5 В. Для полной зарядки установленного литий полимерного аккумулятора при освещенности 200 люкс потребуется ≈ 62 дня. График скорости зарядки литий-полимерного аккумулятора продемонстрирован на рисунке 156. Накопление 0.002 вольта заняло 4 часа, согласно ВАХ, постоянный фототок в рабочей точке на этом промежутке

составил 24,5 мкА. Полученные данные демонстрируют работоспособность накопителя энергии при питании от перовскитного фотомодуля. После успешной апробации блока при искусственном освещении мы перешли к суточным испытаниям с чередованием режимов день/ночь. Испытания проводились по адресу Москва, Ленинский проспект д.6.с.7, 07 декабря 2023 г. при температуре -10°C, облачная погода, максимальная суточная освещенность 7000 Лк (1.5 часа), средняя освещенность – 650 Лк (4.2 часа). Дневные условия – 7 часов, ночные условия – 15 часов. Данные изменения напряжения на накопителе представлены на рисунке 155. Анализ данных показывает, что мощности блока достаточно, чтобы поддерживать положительный тренд зарядки накопителя, который имеет повышенный ток саморазряда при отрицательных температурах. 100-часовые испытания показали темп набора заряда в суточной периодичности – 6 мкВ/час.

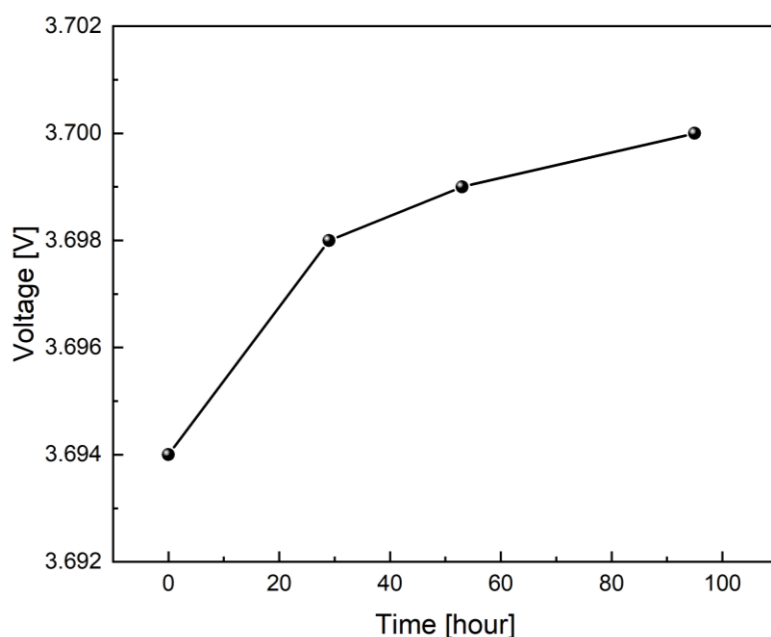


Рисунок 155 – Изменение заряда на 30 мА*ч накопителе при испытании в течение 4 суток 07 – 10 декабря 2023 г блока питания на ПФМ для устройства SH-2 (Конфигурация ПФМ – 25 см² – 12 ячеек – паянная коммутация)

Разработанный блок также был апробирован на работе накопителя 30 мА*ч для датчика АСТРА компании Теко[285] ранее испытанным с различным изменением номинала накопителя. Лабораторное тестирование блока проводилось в офисном помещении при монтаже на плоскость стены (рисунки 156).



Рисунок 156 – Лабораторные испытания блока питания с датчиком АСТРА – ТЕКО (конфигурация ПФМ – 25 см² – 12 ячеек – паянная коммутация)

Испытания показали, что суточная работа блока (освещение 8 часов; темнота 16 часов) при 200 Лк обеспечивает прирост напряжения на накопителе с 3.49 В до 3.58 В со скоростью $3.75 \cdot 10^{-4}$ В/ч (рисунок 157).

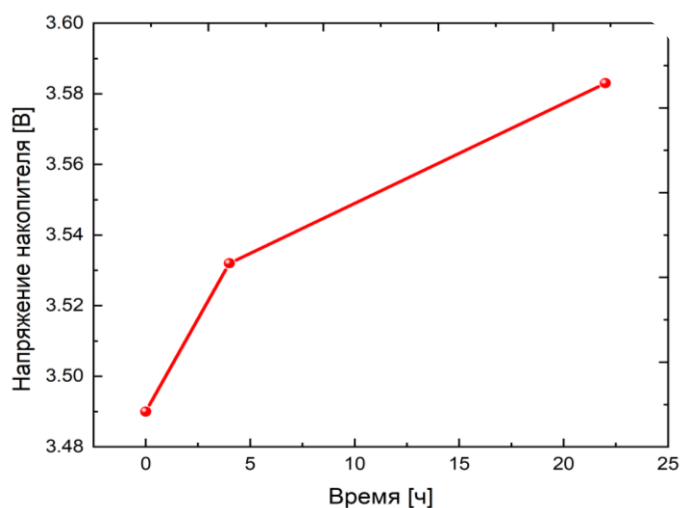


Рисунок 157 – Изменение напряжения на накопителе 30 мА*ч при активной нагрузке датчика ТЕКО с суточными испытаниями

Таким образом ПФМ 50 x 50 мм из 12 ячеек на основе ГП с ШЗЗ 1.72 эВ подтвердили работоспособность для автономного энергообеспечения в составе блока питания для микрогенерации.

5.3 Разработка экспериментальной панели на перовскитных модулях для стандартного типа эксплуатации

Солнечная панель (СП) представляет собой сборочное изделие (рисунок 158). Коммутированная цепь модулей покрывается несколькими слоями полимеров и монтируется на фотоэлектрическом закаленном стекле для защиты от физических повреждений в разных погодных условиях. Ламинат обычно обрамлен рамкой и с распределительной коробкой для сборки. Важно учитывать и другие материалы, из которых изготовлен ламинат, а также учитывать другие материалы, которые составляют большую часть спецификации материалов для СП. Стекло солнечного качества (для защиты корпуса), алюминий (для каркаса и структуры) и полимеры (в частности, этивинилацетат и полиолефин для герметизации, барьерные пленки, такие как полиэтилентерефталат тыльной поверхности задних панелей, материалы распределительных коробок) составляют большую часть веса солнечного фотоэлектрического модуля. К примеру, кремниевый модуль составляет всего 3-4% от массы СП, а стекло, полимеры, алюминий, и другие металлы, такие как серебро – более 90%. На стеклянную раму приходится более 65% массы СП. Такая пропорция характерна для всех видов СП, разработанных для генерации на СЭС.

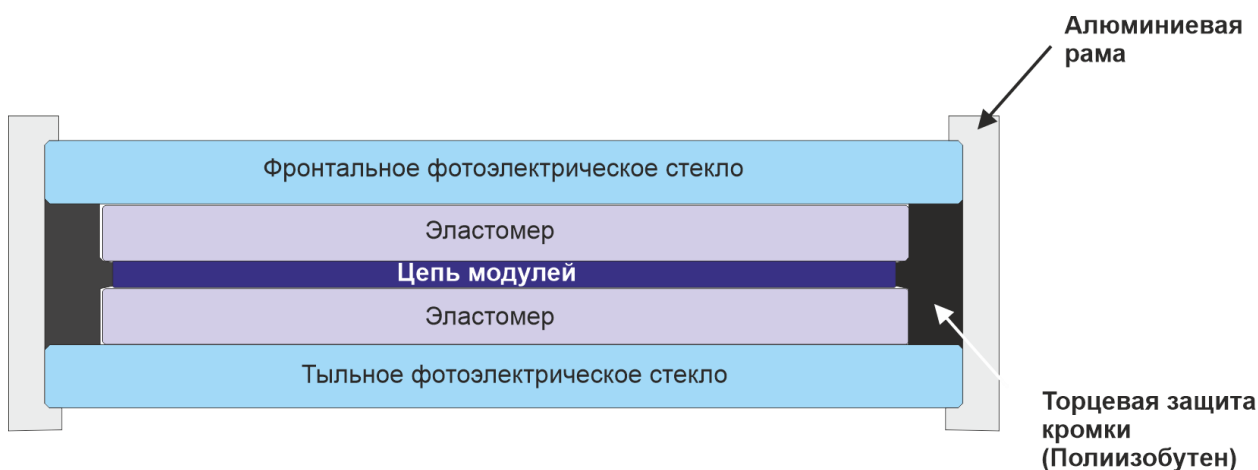


Рисунок 158 – Эскиз СП на основе кремниевых ФЭП

Технология сборки перовскитной СП, особенно на стеклянной подложке, требует особого внимания к процессам ламинации и коммутации из-за чувствительности перовскитных материалов к внешним факторам. Ламинация является ключевым этапом в производстве солнечных панелей, обеспечивая защиту активных слоев от окружающей среды и механических повреждений. В случае перовскитных панелей необходимо учитывать следующие особенности:

Перовскитные материалы чувствительны к высоким температурам. Температура

ламинации должна быть строго контролируемой и обычно не превышать 100–120 °С. Более высокие температуры могут привести к термической деградации перовскитного слоя и снижению эффективности панели.

Перед ламинацией необходимо провести обезгаживание для удаления остаточных растворителей и газов из слоев. Этот процесс проводится при пониженной температуре (примерно 60–80 °С) и под вакуумом около 10^{-2} мбар. Это позволяет избежать образования пузырей и дефектов в ламинированной структуре.

Традиционный этиленвинилацетат (EVA), используемый в кремниевых панелях, не всегда подходит для перовскитных элементов из-за более высоких температур плавления и возможного взаимодействия с перовскитным слоем. Предпочтение отдается материалам с низкой температурой плавления и высокой прозрачностью, таким как иономеры (например, сурлин) или термопластичные полиуретаны (TPU). Эти материалы обеспечивают хорошую адгезию при более низких температурах ламинации. Основная последовательность при сборке солнечной панели состоит из процессов:

1) Электрическое соединение ячеек в цепи (линейки или строки)

Модули соединяются между собой, формируя последовательные или параллельные цепи.

2) Укладка линеек в массив

Соединенные ячейки укладываются в общий массив для формирования полного модуля.

3) Электрическое соединение линеек металлическими лентами

Линейки соединяются между собой с помощью металлических лент для обеспечения целостности электрической схемы.

4) Размещение массива на слое инкапсулянта на стеклянном или полимерном листе. На основу из стекла или полимера укладывается слой инкапсулянта (эластомера), на который помещается массив линеек.

5) Укладка верхнего слоя инкапсулянта и лицевого стекла

Поверх массива линеек размещается дополнительный слой инкапсулянта и лицевое стекло, создавая многослойную структуру.

6) Ламинация стопки путем расплавления инкапсулянта

Вся конструкция подвергается процессу ламинации, где при повышенной температуре инкапсулянт расплавляется и скрепляет слои между собой.

7) Установка анодированной рамки из экструдированного алюминия по краям модуля (при необходимости)

По периметру модуля устанавливается алюминиевая рамка для повышения прочности и защиты конструкции. Этот этап может быть пропущен в некоторых конструкциях.

На основе задела, полученного по разделам 2.8 и 4.3 данной работы мы провели экспериментальные сборки СП на основе перовскитных модулей. В ООО «НТЦ тонкопленочный технологий в энергетике» (г. Санкт-Петербург) для экспериментального изготовления солнечной панели использовали на основе 16 перовскитных солнечных модулей (ПСМ) геометрии 100x100 мм (12 ячеек последовательного соединения). ПСМ, полученные по жидкофазной технологии с легированными фотоактивными слоями, были использованы для ламинации солнечной панели 500 x 500 мм на химически-закаленном стекле (2 мм). Для прототипирования панели использовался серийный метод кристаллизации ОМВП. Изображение процесса вакуумной обработки и отжига проиллюстрировано на рисунке 159.

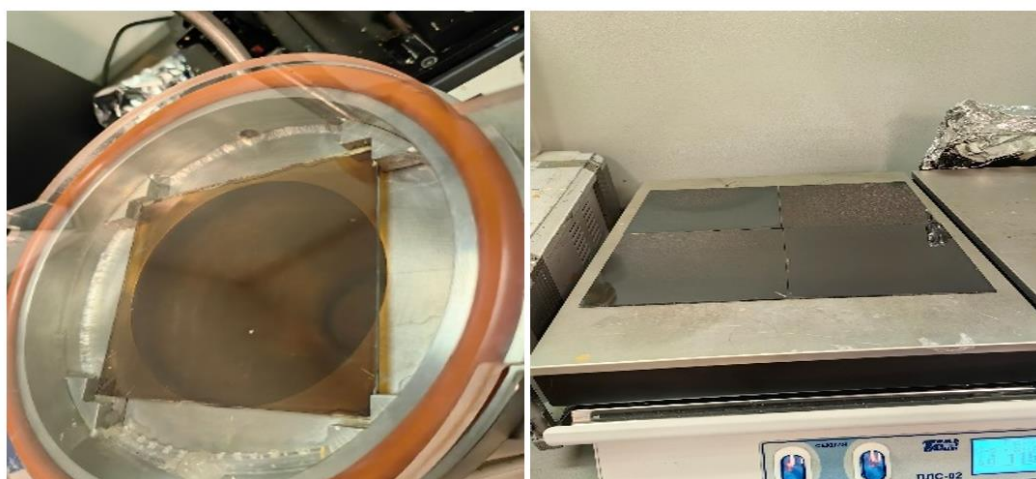


Рисунок 159 – ОМВП в камере и отжиг перовскитного слоя

Металлический электрод Bi (15 нм) / Cu (85 нм) был получен термо-резистивным напылением. После лазерной обработки соединение между подъячейками было получено как на следующей схеме на рисунке 160.

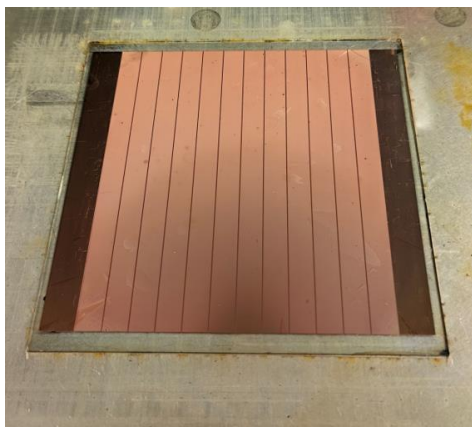


Рисунок 160 – Изображение полученного солнечного модуля после скрайбирования РЗ

Измерение вольтамперных характеристик полученных перовскитных солнечных

модулей проводились при освещении под солнечным симулятором со спектром AM G 1.5 при стандартном условии 100 мВ/см^2 . Результаты измерения показаны в таблице 21.

Таблица 21 – Фотоэлектрические параметры перовскитных модулей при AM G 1.5

№ модуля	V _{хх} , В	I _{кз} , мА	ФЗ	P, Вт	КПД, %
1	11.86	96.59	52.77	0.60	9.51
2	10.72	87.50	36.43	0.34	5.37
3	11.61	95.21	62.12	0.69	10.79
4	10.46	90.70	30.03	0.28	4.48
5	11.10	95.76	51.28	0.55	8.57
6	10.72	97.61	51.14	0.53	8.41
7	10.35	76.44	24.66	0.20	3.07
10	11.48	91.33	55.25	0.58	9.11
11	12.07	94.45	56.24	0.64	10.08
12	11.86	86.12	49.04	0.50	7.88
13	12.87	68.27	69.54	0.61	9.60
14	11.73	87.22	53.14	0.54	8.55
15	11.86	93.14	50.23	0.55	8.73
16	11.86	93.36	51.26	0.57	8.93
17	11.73	92.37	52.20	0.57	8.89
19	11.99	91.98	55.02	0.61	9.54
Расчетные ожидаемые параметры панели	46.5	362	47.8	8.06	7.9

После аттестации модулей устройства были направлены в ООО НТЦ ТПТ для экспериментальной ламинации эластомерами – ПОФ. Ход коммутации представлен на рисунке 161 (контактная пайка модулей) в соответствии со схемой рисунка 162. Шины In-Sn-Ag (1.5 мм) были припаяны с индием на верхних электродах меди.

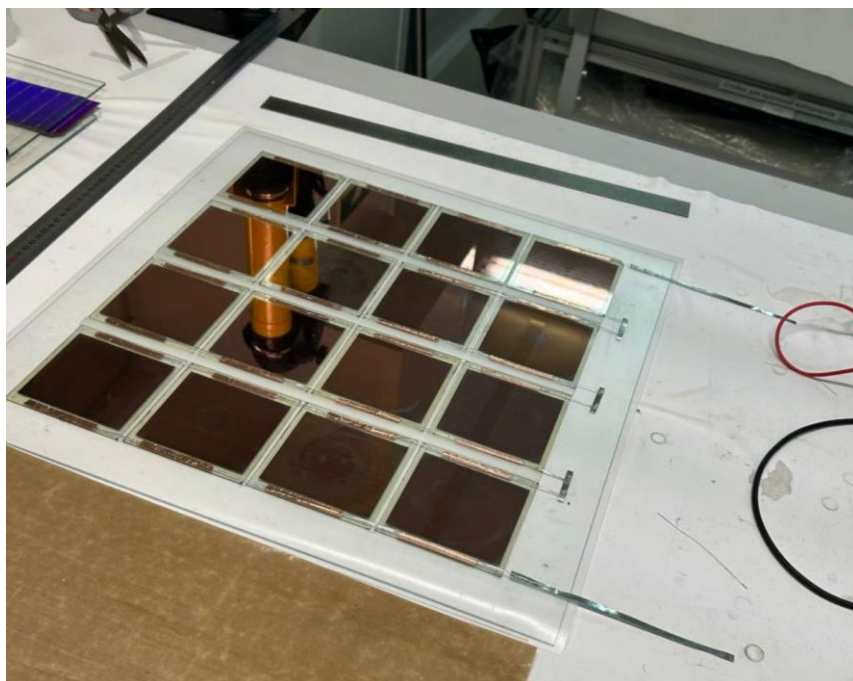


Рисунок 161 – Коммутация 16 модулей 100 x 100 мм контактными шинами

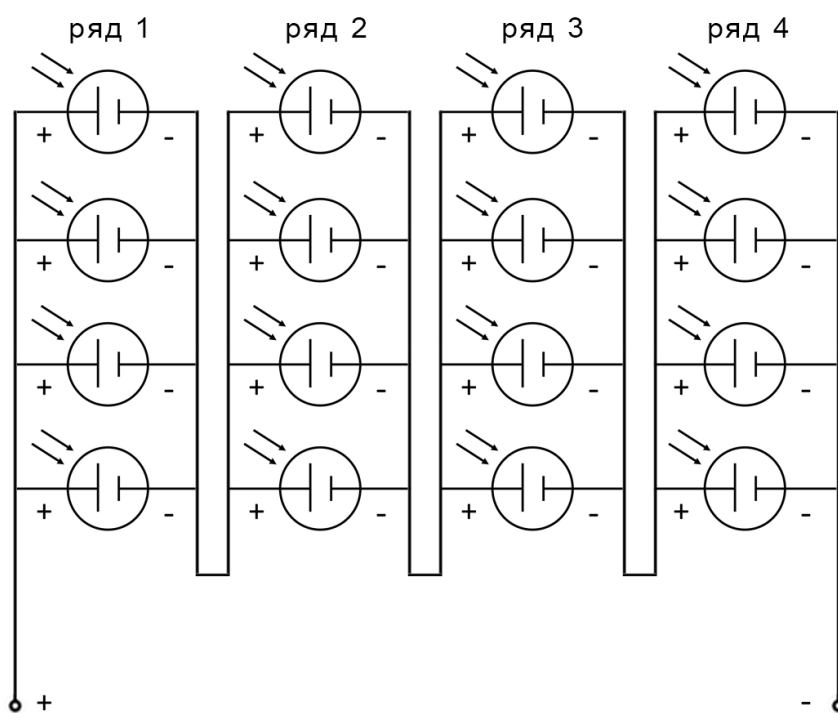


Рисунок 162 – Схема соединения модулей на панели

После выполнения пайки была проведена ламинация ПОФ при давлении 10 атмосфер и температуре 120°C в течение 20 минут. Собранный панель предоставлена на рисунке 163.

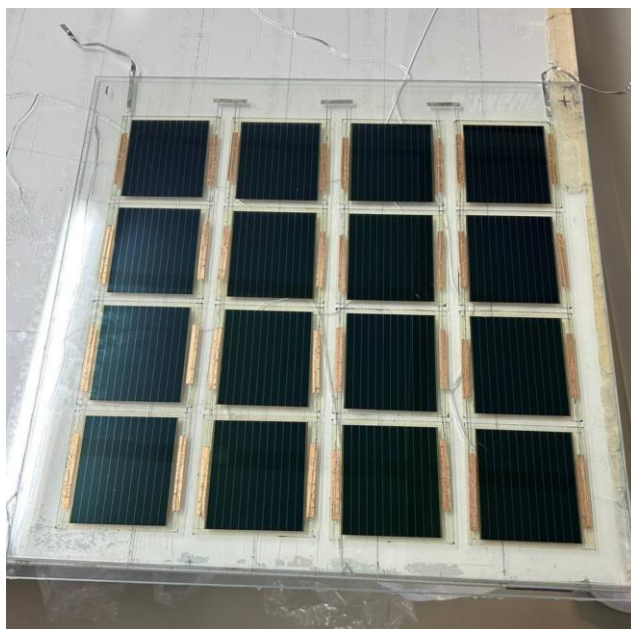


Рисунок 163 - Панель из 16 модулей, ламинированная в ПОФ на химически-упрочненном стекле

Адаптация промышленных технологических процессов ламинации для масштабирования перовскитных солнечных панелей с коммутированными цепями ПСМ позволила изготовить полноформатное изделие готовое к прохождению промышленных испытаний ресурса: световая стабилизация (Экспозиция 50 кВтч с шагом 5 кВтч); УФ экспозиция 60 кВтч; термоциклирование. ВАХ экспериментальной панели в стандартных условиях представлен на рисунке 164.

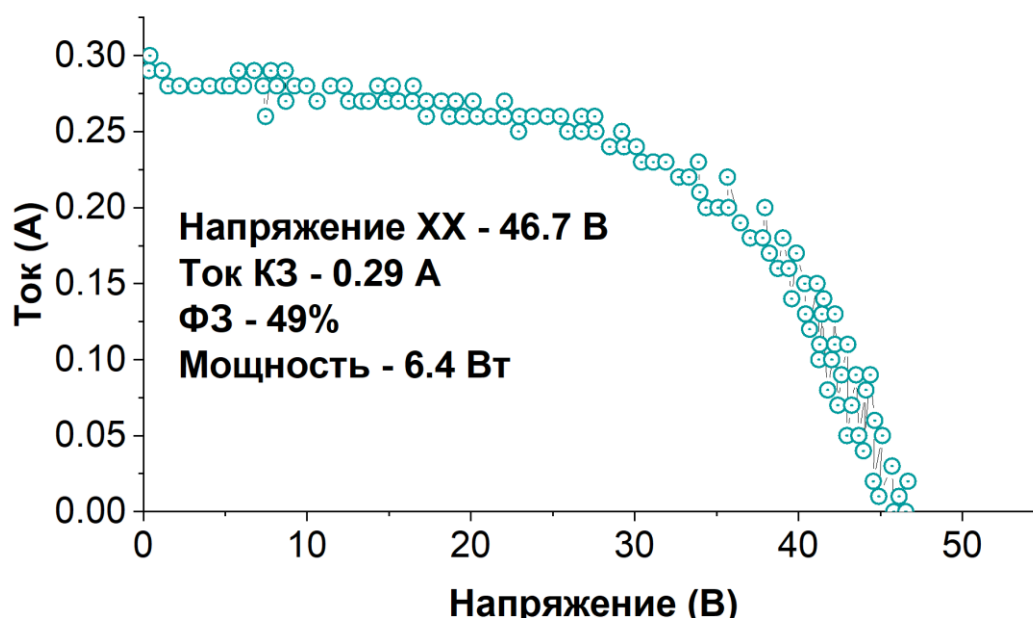


Рисунок 164 – ВАХ экспериментальной панели 500 x 500 мм

Перовскитная солнечная панель в настоящее время проходит ресурсные испытания, предварительные результаты показывают стабильность при УФ экспозиции в пределах

снижения мощности не более 10%, что позволяет прогнозировать успешное подтверждение ресурса фотоиндуцированной деградации и переходу к термическим нагрузкам. Полученные фотоэлектрические характеристик демонстрируют, что для 4 линеек ПСМ получено высокие напряжение 46.7 В, что в пересчете на 1 линейку дает показатель 11.7 В и 0.97 В на одну ячейку. Данные показывают 88% от показателей V_{xx} лучший ФЭП лабораторного типа (площадь менее 1 см²), что говорит о релевантности реализованных подходов и возможности дальнейшей оптимизации. Фактор заполнения на уровне 49% указывает на приемлемые шунтирующие свойства коммутированной панели, но повышенном контактном сопротивлении, которое может быть снижено при переходе на пайку способом smart wire (ламинация залуженной проволоки при низких температурах <120°C). Оценочный КПД изделия достигает 9%.

Внедренные результаты позволили получить технологический опыт по применению промышленной ламинации полиолефинами (ПОФ) и создать первый прототип солнечной панели на основе перовскитов в РФ. Фактически данное изделие позволило подтвердить достижение цели комплексной работы по масштабированию технологии жидкофазного получения перовскитных модулей до панельного исполнения. На основании полученных результатов ООО «НТЦ ТПТ» был составлен акт о внедрении результатов по данной диссертационной работы в 2024 г.

ВЫВОДЫ

В результате комплексных исследований по разработке технологии жидкофазного получения и легирования тонкопленочных перовскитов для повышения эксплуатационных характеристик солнечных батарей на их основе получены результаты, позволяющие сделать следующие выводы:

1. Жидкофазная модификация и введение легирующих агентов в фотоактивные и зарядо-транспортные слои p-p⁺ и n-p⁺ гетероструктур обеспечивают высокий КПД перовскитных ФЭП (20%) и модулей (15%) в стандартных наземных условиях солнечного излучения AM 1.5 G. Повышение фотоэлектрических характеристик достигается за счет снижения энергетических барьеров при ведении диспергированных микрочешуек Ti₃C₂ на этапе нанесения перовскитных пленок и ЭТС (n-p⁺), а также при нанесении прослойки O-CMC для интерфейса перовскит/ДТС(p-p⁺). Разработанные способы снижают вклад процессов безызлучательной рекомбинации при селективном транспорте фотоносителей p- n- типа.

2. В ходе исследований процессов жидкофазной пассивации решена проблема стремительной коррозии перовскитных ФЭП и модулей за счет применения комбинированных подходов, включающих использование двухкатионного состава перовскита CsFAPbI₃, легированного Cl; модификации контакта ЭТС (фуллерен)/металл карбидами титана Ti₃C₂; интеграции прослойки O-CMC на интерфейс ДТС (NiO)/поглощающий слой. Показано, что 1.2%Cl-CsFAPbI₃ обладает повышенной фазовой стабильностью и устойчив к процессам разложения при воздействии эксплуатационных факторов нагрева и фотонасыщения; применение Ti₃C₂ позволяет подавить динамику диффузии йодо-содержащих продуктов разложения перовскитной пленки и ионных дефектов к тыльным металлическим электродам p-i-n устройств; использование O-CMC подавляет химическое взаимодействие нестехиометрического NiO с перовскитной пленкой, ведущей к фазовой сегрегации последнего.

3. Разработаны базовые процессы жидкофазного экструзивного метода (способ слот-матрицы) для послойного нанесения ФЭП и модулей на подложках большой площади. Жидкофазная технология была совмещена с обработкой мокрых пленок в вакууме (ОМПВ), которая позволила обеспечить процесс кристаллизации перовскитных поглощающих слоев и сушки зарядо-транспортных слоев n-типа с равномерной толщиной по всей площади нанесения приборной структуры. Решена проблема получения сплошных перовскитных покрытий с воспроизводимой однородной морфологией. Результат достигается при введении хлоридных добавок в растворы нанесения перовскитных пленок для контроля динамики зародышеобразования при ОМПВ, а также настройка смачиваемости поверхности ДТС за счет применения органических полимерных полупроводников.

4. Разработаны процессы многоступенчатого лазерного скрайбирования при импульсной наносекундной накачке на длине волны 355 нм (УФ) для структурирования модулей с последовательным соединением подъячеек. Использование УФ диапазона для обработки тонкопленочных покрытий перовскитных устройств показало универсальность и высокую эффективность для обработки оксидных покрытий (Р1), приборной структуры (Р2), и тыльный металлических электродов (Р3). Показана эффективная работа модулей (КПД – 15%) с 12 подъячейками последовательного соединения с шириной мертвой зоны 500 мкм.

5. Проанализированы закономерности изменения численных параметров ионных дефектов в перовскитных ФЭП. Комплексное исследование продемонстрировало, что доминирующие типы дефектов связаны с положением йода в молекуле в виде вакансий, антиструктуры и междоузлий. Модификация интерфейсов стабилизированного состава CsFAPbI₃ позволяет снизить концентрацию ионных дефектов до 10^{13} см⁻³. Было показано, что стремительное снижение фотоэлектрических характеристик связано с формированием глубоких центров с энергией активации 0.6–0.7 эВ, соответствующих йоду в междоузлиях. Введение легирующих агентов в CsFAPbI₃ позволяет подавить формирование глубоких центров и повысить стабильность ФЭП.

6. С применением разработанной жидкофазной технологии перовскитных модулей были разработаны изделия, готовые к натурной измерениям и типовым испытаниям. Солнечная панель (общий габарит 500 x 500 мм) на химически-упрочненном стекле (16 модулей на подложках 100 x 100 мм) была изготовлена совместно с ООО «НТЦ ТПТ» с применением промышленной ламинации полиолефинами, достигнута мощность 6.45 Вт при напряжении холостого хода 48.6 В. Разработка обеспечила возможность перехода к испытаниям на ресурс. Показано, что перовскитные ФЭП и модули эффективны для преобразования света низкой интенсивности. Раскладываемая солнечная батарея (12 модулей на подложках 100 x 100 мм) была изготовлена совместно с АО «ИСТОК» и продемонстрировала работоспособность в широком диапазоне освещенности от 10^2 до 10^5 Люкс с максимальной мощностью 4.7 Вт при 73500 Лк. Миниатюризированные модули на подложках 50 x 50 мм, обеспечили автономное электропитание различных беспроводных датчиков, работающих на беспроводных протоколах связи при условиях засветки от 200 до 1000 Лк.

Таким образом, проведение комплексных исследований позволило достичь цели данной диссертации, включавшей в себя разработку научных основ и поиск эффективных технологических решений для масштабируемой жидкофазной технологии гибридных перовскитных ФЭП, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками в условиях различной освещенности. Научные проблемы низкой воспроизводимости структурного совершенства перовскитных микрокристаллических слоев, оптоэлектронных

свойств гетероструктур в перовскитных ФЭП и снижения эффективности транспорта фотоносителей – решены с применением промышленных технологических процессов.

В ходе исследований успешно продемонстрировано масштабирование технологии при переходе от ФЭП малой площади (0.15 см^2) до модулей (64.8 см^2) и солнечных батарей на их основе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. <https://www.solarpowereurope.org/insights/outlooks/eu-market-outlook-for-solar-power-2023-2027/detail> [Electronic resource] // <https://www.solarpowereurope.org/insights/outlooks/eu-market-outlook-for-solar-power-2023-2027/detail>.
2. Collados-Rodríguez C. et al. Definition of Scenarios for Modern Power Systems with a High Renewable Energy Share // *Global Challenges*. John Wiley & Sons, Ltd, 2023. Vol. 7, № 4. P. 2200129.
3. Bera S. et al. A potential roadmap on the development, application, and loopholes of metal-organic frameworks in high-performance third-generation solar cells // *Chemistry of Inorganic Materials*. Elsevier, 2023. Vol. 1. P. 100024.
4. Muchuweni E. et al. Photovoltaics: background and novel carbon-based materials for third-generation solar cells // *Handbook of Emerging Materials for Sustainable Energy*. Elsevier, 2024. P. 197–235.
5. Ballif C. et al. Status and perspectives of crystalline silicon photovoltaics in research and industry // *Nat Rev Mater*. 2022. Vol. 7, № 8. P. 597–616.
6. Ramanujam J. et al. Flexible CIGS, CdTe and a-Si:H based thin film solar cells: A review // *Prog Mater Sci*. 2020. Vol. 110. P. 100619.
7. Pillai D.S., Shabunko V., Krishna A. A comprehensive review on building integrated photovoltaic systems: Emphasis to technological advancements, outdoor testing, and predictive maintenance // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. Vol. 156. P. 111946.
8. Hao D. et al. Solar energy harvesting technologies for PV self-powered applications: A comprehensive review // *Renew Energy*. 2022. Vol. 188. P. 678–697.
9. Dambhare M., Butey B., Moharil S. Solar photovoltaic technology: A review of different types of solar cells and its future trends // *J Phys Conf Ser*. 2021. Vol. 1913. P. 12053.
10. Verduci R. et al. Solar Energy in Space Applications: Review and Technology Perspectives // *Adv Energy Mater*. 2022. Vol. 12, № 29.
11. Wang R. et al. A Review of Perovskites Solar Cell Stability // *Adv Funct Mater*. John Wiley & Sons, Ltd, 2019. Vol. 29, № 47. P. 1808843.
12. Im J.H. et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell // *Nanoscale*. 2011.
13. Santra P.K., Kamat P. V. Mn-doped quantum dot sensitized solar cells: a strategy to boost efficiency over 5%. // *J Am Chem Soc*. 2012. Vol. 134, № 5. P. 2508–2511.
14. Krebs F.C. et al. Freely available OPV—The fast way to progress // *Energy Technology*. 2013. Vol. 1, № 7. P. 378–381.
15. <https://www.gminsights.com/industry-analysis/solar-cells-market> [Electronic resource].
16. <https://www.seia.org/research-resources/solar-market-insight-report-2023-year-review>.
17. Hallam B. et al. A Polysilicon Learning Curve and the Material Requirements for Broad Electrification with Photovoltaics by 2050 // *Solar RRL*. 2022. Vol. 6, № 10.
18. <https://www.gminsights.com/industry-analysis/thin-film-solar-cells-market> [Electronic resource].
19. Lee T.D., Ebong A.U. A review of thin film solar cell technologies and challenges // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 70. P. 1286–1297.
20. Song Z. et al. Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications // *J Photonics Energy*. 2016.
21. Yin W.-J. et al. Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3, № 17. P. 8926–8942.
22. Zheng L. et al. Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 23. P. 10582–10593.
23. Xi J. et al. Controlled thickness and morphology for highly efficient inverted planar heterojunction perovskite solar cells // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, № 24. P. 10699–10707.
24. Wang F. et al. Defects engineering for high-performance perovskite solar cells // *npj Flexible Electronics*. 2018.
25. Kim J. et al. The Role of Intrinsic Defects in Methylammonium Lead Iodide Perovskite // *J Phys Chem Lett*. 2014. Vol. 5, № 8. P. 1312–1317.
26. Ball J.M., Petrozza A. Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells // *Nat Energy*. 2016.
27. De Wolf S. et al. Organometallic halide perovskites: Sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance // *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2014.
28. Kulkarni S.A. et al. Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process // *J Mater Chem A Mater*. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 2, № 24. P. 9221–9225.
29. Filip M.R. et al. Steric Engineering of Metal-halide Perovskites with Tunable Optical Band Gaps // *Nat Commun*. 2014. Vol. 5. P. 5757.
30. Yaghoobi Nia N. et al. Perovskite solar cells // *Solar Cells and Light Management*. Elsevier, 2020. P. 163–228.

31. Tao S. et al. Absolute energy level positions in tin- and lead-based halide perovskites // Nat Commun. Springer US, 2019. Vol. 10, № 1. P. 1–10.
32. Li C. et al. Reducing Saturation-Current Density to Realize High-Efficiency Low-Bandgap Mixed Tin–Lead Halide Perovskite Solar Cells // Adv Energy Mater. 2019.
33. Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties // Inorg Chem. 2013. Vol. 52, № 15. P. 9019–9038.
34. Shockley W., Queisser H.J. Detailed Balance Limit of Efficiency of *p-n* Junction Solar Cells // J Appl Phys. American Institute of Physics, 1961. Vol. 32, № 3. P. 510–519.
35. Leijtens T. et al. Carrier trapping and recombination: The role of defect physics in enhancing the open circuit voltage of metal halide perovskite solar cells // Energy Environ Sci. 2016.
36. Kerner R.A., Rand B.P. Ionic–Electronic Ambipolar Transport in Metal Halide Perovskites: Can Electronic Conductivity Limit Ionic Diffusion? // J Phys Chem Lett. 2018. Vol. 9, № 1. P. 132–137.
37. Alarousu E. et al. Ultralong Radiative States in Hybrid Perovskite Crystals: Compositions for Submillimeter Diffusion Lengths // Journal of Physical Chemistry Letters. American Chemical Society, 2017. Vol. 8, № 18. P. 4386–4390.
38. Stranks S.D. et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber // Science (1979). 2013. Vol. 342, № 6156. P. 341–344.
39. Brenner T.M. et al. Hybrid organic - Inorganic perovskites: Low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties // Nature Reviews Materials. 2016.
40. NREL efficiency chart 2024, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html/> [Electronic resource]. 2024.
41. Di Giacomo F. et al. Up-scalable sheet-to-sheet production of high efficiency perovskite module and solar cells on 6-in. substrate using slot die coating // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2018.
42. Schmidt T.M. et al. Upscaling of Perovskite Solar Cells: Fully Ambient Roll Processing of Flexible Perovskite Solar Cells with Printed Back Electrodes // Adv Energy Mater. 2015. Vol. 5, № 15.
43. Carlé J.E., Krebs F.C. Technological status of organic photovoltaics (OPV) // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2013. Vol. 119. P. 309–310.
44. Jamaatisomarin F. et al. Laser Scribing of Photovoltaic Solar Thin Films: A Review // Journal of Manufacturing and Materials Processing. 2023. Vol. 7, № 3. P. 94.
45. Qin C. et al. Device Stability: The Relation of Phase-Transition Effects and Thermal Stability of Planar Perovskite Solar Cells (Adv. Sci. 1/2019) // Advanced Science. Wiley, 2019. Vol. 6, № 1. P. 1970004.
46. Li J. et al. Encapsulation of perovskite solar cells for enhanced stability: Structures, materials and characterization // J Power Sources. 2021. Vol. 485.
47. Juarez-Perez E.J. et al. Photodecomposition and thermal decomposition in methylammonium halide lead perovskites and inferred design principles to increase photovoltaic device stability // J Mater Chem A Mater. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 6, № 20. P. 9604–9612.
48. Lin W.C. et al. In situ XPS investigation of the X-ray-triggered decomposition of perovskites in ultrahigh vacuum condition // Npj Mater Degrad. Nature, 2021. Vol. 5, № 1.
49. Jiang Y. et al. Photodecomposition and thermal decomposition in methylammonium halide lead perovskites and inferred design principles to increase photovoltaic device stability // J Mater Chem A Mater. 2018.
50. Kumar S., Dhar A. Accelerated Thermal-Aging-Induced Degradation of Organometal Triiodide Perovskite on ZnO Nanostructures and Its Effect on Hybrid Photovoltaic Devices // ACS Appl Mater Interfaces. 2016. Vol. 8, № 28. P. 18309–18320.
51. Haeger T., Heiderhoff R., Riedl T. Thermal properties of metal-halide perovskites // J Mater Chem C Mater. Royal Society of Chemistry (RSC), 2020. Vol. 8, № 41. P. 14289.
52. Savenije T.J. et al. Thermally activated exciton dissociation and recombination control the carrier dynamics in organometal halide perovskite // Journal of Physical Chemistry Letters. 2014. Vol. 5, № 13. P. 2189–2194.
53. Reichert S. et al. Probing the ionic defect landscape in halide perovskite solar cells // Nat Commun. 2020. Vol. 11, № 1. P. 6098.
54. Alkhalifah G. et al. Defect-Polaron and Enormous Light-Induced Fermi-Level Shift at Halide Perovskite Surface // J Phys Chem Lett. 2022. Vol. 13, № 29. P. 6711–6720.
55. Yu H. et al. Native Defect-Induced Hysteresis Behavior in Organolead Iodide Perovskite Solar Cells // Adv Funct Mater. 2016.
56. Sangale S.S. et al. Influence of interfacial roughness on slot-die coatings for scaling-up high-performance perovskite solar cells // Commun Mater. 2024. Vol. 5, № 1. P. 201.
57. Kim G.-W. et al. Hole Transport Materials in Conventional Structural (n–i–p) Perovskite Solar Cells: From Past to the Future // Adv Energy Mater. 2020. Vol. 10.
58. Wu T. et al. The Main Progress of Perovskite Solar Cells in 2020–2021 // Nanomicro Lett. Springer Singapore, 2021. Vol. 13, № 1. P. 1–18.
59. Mei A. et al. Stabilizing Perovskite Solar Cells to IEC61215:2016 Standards with over 9,000-h Operational Tracking // Joule. 2020. Vol. 4, № 12. P. 2646–2660.

60. Khenkin M. V. et al. Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures // *Nat Energy*. 2020.
61. Khenkin M. V. et al. Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures // *Nat Energy*. 2020.
62. Chen D. et al. Progress in the understanding of light- and elevated temperature-induced degradation in silicon solar cells: A review // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2021. Vol. 29, № 11. P. 1180–1201.
63. Cai M. et al. Cost-Performance Analysis of Perovskite Solar Modules // *Advanced Science*. 2017.
64. Čulík P. et al. Design and Cost Analysis of 100 MW Perovskite Solar Panel Manufacturing Process in Different Locations // *ACS Energy Lett*. 2022. Vol. 7, № 9. P. 3039–3044.
65. Gong J., Darling S.B., You F. Perovskite photovoltaics: life-cycle assessment of energy and environmental impacts // *Energy Environ Sci*. 2015. Vol. 8, № 7. P. 1953–1968.
66. Wallace A.G., Symes M.D. Decoupling Strategies in Electrochemical Water Splitting and Beyond // *Joule*. 2018. Vol. 2, № 8. P. 1390–1395.
67. Gong J., Darling S.B., You F. Perovskite photovoltaics: life-cycle assessment of energy and environmental impacts // *Energy Environ Sci*. 2015. Vol. 8, № 7. P. 1953–1968.
68. Miyano K. et al. Lead Halide Perovskite Photovoltaic as a Model p-i-n Diode // *Acc Chem Res*. American Chemical Society, 2016. Vol. 49, № 2. P. 303–310.
69. Park N.G., Grätzel M., Miyasaka T. Organic-inorganic halide perovskite photovoltaics: From fundamentals to device architectures // *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures*. 2016. 1–366 p.
70. Yang C. et al. Achievements, challenges, and future prospects for industrialization of perovskite solar cells // *Light Sci Appl*. 2024. Vol. 13, № 1. P. 227.
71. Siegler T.D. et al. The Path to Perovskite Commercialization: A Perspective from the United States Solar Energy Technologies Office // *ACS Energy Lett*. 2022. Vol. 7, № 5. P. 1728–1734.
72. https://www.sekisuichemical.com/news/2023/1385583_40406.html [Electronic resource].
73. Feng S.-P. et al. Roadmap on commercialization of metal halide perovskite photovoltaics // *Journal of Physics: Materials*. 2023. Vol. 6, № 3. P. 032501.
74. Liu T. et al. Inverted Perovskite Solar Cells: Progresses and Perspectives // *Adv Energy Mater*. 2016.
75. Sajid S. et al. Breakthroughs in NiOx-HTMs towards stable, low-cost and efficient perovskite solar cells // *Nano Energy*. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 51. P. 408–424.
76. Kim J. et al. Effect of defects on reaction of NiO surface with Pb-contained solution // *Sci Rep*. 2017.
77. Boyd C.C. et al. Overcoming Redox Reactions at Perovskite-Nickel Oxide Interfaces to Boost Voltages in Perovskite Solar Cells // *Joule*. Cell Press, 2020. Vol. 4, № 8. P. 1759–1775.
78. Du Y. et al. Polymeric Surface Modification of NiOx-Based Inverted Planar Perovskite Solar Cells with Enhanced Performance // *ACS Sustain Chem Eng*. 2018.
79. Ratcliff E.L. et al. Evidence for near-Surface NiOOH Species in Solution-Processed NiO // *Chemistry of Materials*. 2011.
80. D'Amario L. et al. Unveiling hole trapping and surface dynamics of NiO nanoparticles // *Chem Sci*. 2017.
81. Di Girolamo D. et al. Stability and Dark Hysteresis Correlate in NiO-Based Perovskite Solar Cells // *Adv Energy Mater*. Wiley-VCH Verlag, 2019. Vol. 9, № 31. P. 1901642.
82. Zhang J. et al. Obstructing interfacial reaction between NiOx and perovskite to enable efficient and stable inverted perovskite solar cells // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 426. P. 131357.
83. Senanayak S.P. et al. Charge transport in mixed metal halide perovskite semiconductors // *Nat Mater*. 2023. Vol. 22, № 2. P. 216–224.
84. Jiang Y. et al. Mitigation of Vacuum and Illumination-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells by Structure Engineering // *Joule*. Cell Press, 2020. Vol. 4, № 5. P. 1087–1103.
85. Gu L. et al. Vacuum Quenching for Large-Area Perovskite Film Deposition // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2022. Vol. 14, № 2. P. 2949–2957.
86. Gao L.-L. et al. Large-area high-efficiency perovskite solar cells based on perovskite films dried by the multi-flow air knife method in air // *J Mater Chem A Mater*. 2017. Vol. 5, № 4. P. 1548–1557.
87. Castro E. et al. Progress in fullerene-based hybrid perovskite solar cells // *Journal of Materials Chemistry C*. 2018.
88. Liu X. et al. Triple cathode buffer layers composed of PCBM, C60, and LiF for high-performance planar perovskite solar cells // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015. Vol. 7, № 11. P. 6230–6237.
89. Zhong Y. et al. Role of PCBM in the Suppression of Hysteresis in Perovskite Solar Cells // *Adv Funct Mater*. John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 30, № 23. P. 1908920.
90. Hong Y. et al. Bathocuproine, an old dog, new tricks for boosting the performance of perovskite solar cells // *Mater Today Energy*. 2024. Vol. 42. P. 101554.
91. Tuna O. et al. High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen // *J Phys D Appl Phys*. 2010. Vol. 43, № 5. P. 055402.
92. Chavan G.T. et al. A Brief Review of Transparent Conducting Oxides (TCO): The Influence of Different Deposition Techniques on the Efficiency of Solar Cells // *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13, № 7. P. 1226.

93. Lippens P., Muehlfeld U. Indium Tin Oxide (ITO): Sputter Deposition Processes // Handbook of Visual Display Technology. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. P. 779–794.
94. Hugel J., Carabatos C. Band structure and optical properties of NiO. I. Band structure calculations // Journal of Physics C: Solid State Physics. IOP Publishing, 1983. Vol. 16, № 35. P. 6713–6721.
95. Di Girolamo D. et al. Progress, highlights and perspectives on NiO in perovskite photovoltaics // Chem Sci. 2020. Vol. 11, № 30. P. 7746–7759.
96. Johnson R.W., Hultqvist A., Bent S.F. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications // Materials Today. 2014. Vol. 17, № 5. P. 236–246.
97. Kim H.-M. et al. Atomic layer deposition for nanoscale oxide semiconductor thin film transistors: review and outlook // International Journal of Extreme Manufacturing. 2023. Vol. 5, № 1. P. 012006.
98. Cai X. et al. A review for nickel oxide hole transport layer and its application in halide perovskite solar cells // Materials Today Sustainability. 2023. Vol. 23. P. 100438.
99. Liu S. et al. Recent progress in the development of high-efficiency inverted perovskite solar cells // NPG Asia Mater. 2023. Vol. 15, № 1. P. 27.
100. Lee G.-E., Baek S.-Y., Kim S.-S. Modification of low temperature solution-processed NiO with Me-4PACz for efficient and air-stable p-i-n perovskite solar cells // Journal of Solid State Electrochemistry. 2024. Vol. 28, № 8. P. 2679–2687.
101. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NICKEL/NICKEL OXIDE BY THERMOLYSIS OF ETHYLENEDIAMINE COMPLEXES.
102. Nazli Dİnçer Kaya F. et al. Nickel(II) complexes prepared from NNN type ligands and pseudohalogens : SSSynthesis, structure and thermal decomposition // J Therm Anal Calorim. 2008. Vol. 92, № 2. P. 617–624.
103. Napari M. et al. Nickel oxide thin films grown by chemical deposition techniques: Potential and challenges in next-generation rigid and flexible device applications // InfoMat. 2021. Vol. 3, № 5. P. 536–576.
104. Saranin D.S. et al. Tris(ethylene diamine) nickel acetate as a promising precursor for hole transport layer in planar structured perovskite solar cells // J Mater Chem C Mater. 2018. Vol. 6, № 23. P. 6179–6186.
105. Jiao J. et al. Solvent engineering for the formation of high-quality perovskite films: a review // Results in Engineering. 2023. Vol. 18. P. 101158.
106. Kwon U. et al. Solution-Processible Crystalline NiO Nanoparticles for High-Performance Planar Perovskite Photovoltaic Cells // Sci Rep. 2016.
107. Poulain R. et al. Electronic and Chemical Properties of Nickel Oxide Thin Films and the Intrinsic Defects Compensation Mechanism // ACS Appl Electron Mater. 2022. Vol. 4, № 6. P. 2718–2728.
108. Cheng Y. et al. Impact of surface dipole in NiOx on the crystallization and photovoltaic performance of organometal halide perovskite solar cells // Nano Energy. 2019.
109. You J. et al. Inverted planar structure of perovskite solar cells // Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures. 2016. P. 307–324.
110. Sani Garba Danjuma. Nickel Oxide (NiO) Devices and Applications: A Review // International Journal of Engineering Research and. 2019. Vol. V8, № 04.
111. Soo Kim D., Chul Lee H. Nickel vacancy behavior in the electrical conductance of nonstoichiometric nickel oxide film // J Appl Phys. 2012. Vol. 112, № 3. P. 034504.
112. Saranin D. et al. Hysteresis-free perovskite solar cells with compact and nanoparticle NiO for indoor application // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2021.
113. Tseng W.-S. et al. The effects of interfacial dipole caused by annealing-free Al-doped NiOx in efficient perovskite solar cells // Solar Energy. 2022. Vol. 233. P. 345–352.
114. Shkir Mohd. et al. Tailoring the linear and nonlinear optical properties of NiO thin films through Cr³⁺ doping // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2018. Vol. 29, № 8. P. 6446–6457.
115. Liao P. et al. A New Method for Fitting Current–Voltage Curves of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells // Nanomicro Lett. 2018.
116. Wetzelaer G.J.A.H. et al. Trap-Assisted Non-Radiative Recombination in Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells // Advanced Materials. 2015.
117. Yoshio I., Kenzo S., Shunro O. Non-stoichiometry of Nickel Oxide. Vol. 33, № 10.
118. Klein A. et al. Non-stoichiometry and electronic properties of interfaces // Journal of Materials Science. 2007.
119. Vergara L.I., Passeggi M.C.G., Ferrón J. The role of passivation in titanium oxidation: Thin film and temperature effects // Appl Surf Sci. 2002.
120. Kauffman G.B. The Bronsted-Lowry acid base concept // J Chem Educ. 1988.
121. Kim J. et al. Transparent conductor-embedding nanocones for selective emitters: Optical and electrical improvements of Si solar cells // Sci Rep. 2015.
122. Wolff C.M. et al. Nonradiative Recombination in Perovskite Solar Cells: The Role of Interfaces // Advanced Materials. 2019.
123. Caprioglio P. et al. On the Origin of the Ideality Factor in Perovskite Solar Cells // Adv Energy Mater. 2020. Vol. 10, № 27.

124. Qing J. et al. Chlorine Incorporation for Enhanced Performance of Planar Perovskite Solar Cell Based on Lead Acetate Precursor // *ACS Appl Mater Interfaces*. American Chemical Society, 2015. Vol. 7, № 41. P. 23110–23116.
125. Dong J. et al. Controlling the conduction band offset for highly efficient ZnO nanorods based perovskite solar cell // *Appl Phys Lett*. 2015.
126. Gostishchev P. et al. Ion-Beam Sputtering of NiO_x Hole Transporting Layers for p–i–n Halide Perovskite Solar Cells // *ACS Appl Energy Mater*. 2024. Vol. 7, № 3. P. 919–930.
127. Saranin D. et al. Copper iodide interlayer for improved charge extraction and stability of inverted perovskite solar cells // *Materials*. 2019.
128. Sepalage G.A. et al. Copper(I) Iodide as Hole-Conductor in Planar Perovskite Solar Cells: Probing the Origin of J-V Hysteresis // *Adv Funct Mater*. 2015. Vol. 25, № 35. P. 5650–5661.
129. Gotoh K. et al. Development of spin-coated copper iodide on silicon for use in hole-selective contacts // *Energy Procedia*. Elsevier, 2017. Vol. 124. P. 598–603.
130. Zhao Q. et al. Mie resonance-based dielectric metamaterials // *Materials Today*. Elsevier, 2009. Vol. 12, № 12. P. 60–69.
131. Shubina T. V. et al. Mie Resonances, Infrared Emission, and the Band Gap of InN // *Phys Rev Lett*. American Physical Society, 2004. Vol. 92, № 11. P. 117407.
132. Yang C. et al. Room-temperature Domain-epitaxy of Copper Iodide Thin Films for Transparent CuI/ZnO Heterojunctions with High Rectification Ratios Larger than 109 // *Sci Rep*. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № 1. P. 21937.
133. Yang C. et al. Room-temperature synthesized copper iodide thin film as degenerate p-type transparent conductor with a boosted figure of merit. // *Proc Natl Acad Sci U S A*. National Academy of Sciences, 2016. Vol. 113, № 46. P. 12929–12933.
134. Wang P. et al. Copper iodide as a potential low-cost dopant for spiro-MeOTAD in perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. C*. 2016. Vol. 4, № 2. P. 9003–9008.
135. Liang P.-W. et al. Roles of Fullerene-Based Interlayers in Enhancing the Performance of Organometal Perovskite Thin-Film Solar Cells // *Adv Energy Mater*. John Wiley & Sons, Ltd, 2015. Vol. 5, № 10. P. 1402321.
136. Ferguson A.J., Blackburn J.L., Kopidakis N. Fullerenes and carbon nanotubes as acceptor materials in organic photovoltaics // *Mater Lett*. 2013. Vol. 90. P. 115–125.
137. Li C.Z. et al. Solution-processible highly conducting fullerenes // *Advanced Materials*. 2013.
138. Chen L.-C. et al. Fullerene-Based Electron Transport Layers for Semi-Transparent MAPbBr₃ Perovskite Films in Planar Perovskite Solar Cells // *Coatings*. 2016. Vol. 6, № 4. P. 53.
139. Hu X. et al. Interfacial defects passivation using fullerene-polymer mixing layer for planar-structure perovskite solar cells with negligible hysteresis // *Solar Energy*. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 206. P. 816–825.
140. Hoye R.L.Z., Musselman K.P., Macmanus-Driscoll J.L. Research update: Doping ZnO and TiO₂ for solar cells // *APL Mater*. 2013. Vol. 1, № 6.
141. Schneider T. et al. Enhanced electron extraction from solution processed organic solar cells employing rhodamine B doped fullerene layers // *Synth Met*. 2016. Vol. 221. P. 201–205.
142. Barbot A. et al. N-type doping and thermoelectric properties of co-sublimed cesium-carbonate-doped fullerene // *J Mater Sci*. 2013. Vol. 48, № 7. P. 2785–2789.
143. Babak Taheri¹, Narges Yaghoobi Nia, Antonio Agresti, Sara Pescetelli, Claudio Ciceroni, Antonio Esau Del Rio Castillo, Lucio Cinà S.B., Francesco Bonaccorso A.D.C. Graphene-engineered automated sprayed mesoscopic structure for perovskite device scaling-up // *2d Mater*. 2018.
144. Agresti A. et al. Graphene-Perovskite Solar Cells Exceed 18 % Efficiency: A Stability Study // *ChemSus-Chem*. 2016. Vol. 9, № 18. P. 2609–2619.
145. O’Keeffe P. et al. Graphene-Induced Improvements of Perovskite Solar Cell Stability: Effects on Hot-Carriers // *Nano Lett*. 2019.
146. Khakbaz P. et al. Simulation study of Fermi level depinning in metal-MoS₂ contacts // *Solid State Electron*. Pergamon, 2021. Vol. 184. P. 108039.
147. Chen Q. et al. Continuous Low-Bias Switching of Superconductivity in a MoS₂ Transistor // *Advanced Materials*. 2018.
148. Peng B. et al. Achieving Ultrafast Hole Transfer at the Monolayer MoS₂ and CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Interface by Defect Engineering // *ACS Nano*. American Chemical Society, 2016. Vol. 10, № 6. P. 6383–6391.
149. Wang Y. et al. Photostability of MAPbI₃ Perovskite Solar Cells by Incorporating Black Phosphorus // *Solar RRL*. 2019.
150. Kang Z. et al. MXene-Silicon Van Der Waals Heterostructures for High-Speed Self-Driven Photodetectors // *Adv Electron Mater*. Wiley-Blackwell, 2017. Vol. 3, № 9. P. 1700165.
151. Hart J.L. et al. Control of MXenes’ electronic properties through termination and intercalation // *Nat Commun*. 2019.
152. Naguib M. et al. 25th anniversary article: MXenes: A new family of two-dimensional materials // *Advanced Materials*. 2014.

153. Frey N.C. et al. Tuning Noncollinear Spin Structure and Anisotropy in Ferromagnetic Nitride MXenes // *ACS Nano*. 2018. Vol. 12, № 6. P. 6319–6325.
154. Schultz T. et al. Surface Termination Dependent Work Function and Electronic Properties of Ti₃C₂T_x MXene // *Chemistry of Materials*. 2019.
155. Lotfi R. et al. A comparative study on the oxidation of two-dimensional Ti₃C₂ MXene structures in different environments // *J Mater Chem A Mater. Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 6, № 26. P. 12733–12743.
156. Hu T. et al. Chemical Origin of Termination-Functionalized MXenes: Ti₃C₂T₂ as a Case Study // *Journal of Physical Chemistry C*. 2017.
157. Akuzum B. et al. Rheological Characteristics of 2D Titanium Carbide (MXene) Dispersions: A Guide for Processing MXenes // *ACS Nano*. 2018.
158. Vito A. Di et al. Nonlinear Work Function Tuning of Lead-Halide Perovskites by MXenes with Mixed Terminations. 2020. Vol. 1909028. P. 1–7.
159. Agresti A. et al. Titanium-carbide MXenes for work function and interface engineering in perovskite solar cells // *Nat Mater*. 2019. Vol. 18, № 11. P. 1228–1234.
160. Saranin D. et al. Transition metal carbides (MXenes) for efficient NiO-based inverted perovskite solar cells // *Nano Energy*. 2021.
161. Jiang Q., Zhu K. Rapid advances enabling high-performance inverted perovskite solar cells // *Nat Rev Mater*. 2024. Vol. 9, № 6. P. 399–419.
162. Caprioglio P. et al. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät On the Relation between the Open-Circuit Voltage and Quasi-Fermi Level Splitting in Efficient Perovskite Solar Cells On the Relation between the Open-Circuit Voltage and Quasi-Fermi Level Splitting in Efficient Perovskite Solar Cells. 2019.
163. Sun Y. et al. A low-temperature-annealed and UV-ozone-enhanced combustion derived nickel oxide hole injection layer for flexible quantum dot light-emitting diodes // *Nanoscale. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 11, № 3. P. 1021–1028.
164. Zhang J. et al. Solution-processed Sr-doped NiO_x as hole transport layer for efficient and stable perovskite solar cells // *Solar Energy. Elsevier*, 2018. Vol. 174, № September. P. 1133–1141.
165. Wehrenfennig C. et al. High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites // *Adv. Mater*. 2014. Vol. 26, № 10. P. 1584–1589.
166. Staub F., Rau U., Kirchartz T. Statistics of the Auger Recombination of Electrons and Holes via Defect Levels in the Band Gap Application to Lead-Halide Perovskites: research-article // *ACS Omega. American Chemical Society*, 2018. Vol. 3. P. 8009–8016.
167. Polyakov A.Y. et al. Trap states in multication mesoscopic perovskite solar cells: A deep levels transient spectroscopy investigation // *Appl Phys Lett*. 2018. Vol. 113, № 26. P. 263501.
168. Lin Q. et al. Electro-optics of perovskite solar cells // *Nat Photonics. Nature Publishing Group*, 2014. Vol. 9, № 2. P. 106–112.
169. Wolff C.M. et al. Reduced Interface-Mediated Recombination for High Open-Circuit Voltages in CH₃NH₃PbI₃ Solar Cells // *Advanced Materials*. 2017. Vol. 29, № 28. P. 1700159.
170. Liang P. et al. Roles of Fullerene-Based Interlayers in Enhancing the Performance of Organometal Perovskite Thin-Film Solar Cells // *Adv Energy Mater*. 2015. Vol. 5, № 10. P. 402321.
171. Sun H. et al. Ionization Energies, Electron Affinities, and Polarization Energies of Organic Molecular Crystals: Quantitative Estimations from a Polarizable Continuum Model (PCM)-Tuned Range-Separated Density Functional Approach // *J Chem Theory Comput*. 2016. Vol. 12. P. 2906–2916.
172. Chen C. et al. Effect of BCP buffer layer on eliminating charge accumulation for high performance of inverted perovskite solar cells // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 7, № 57. P. 35819–35826.
173. Kirchartz T. et al. Photoluminescence-Based Characterization of Halide Perovskites for Photovoltaics // *Adv Energy Mater. John Wiley & Sons, Ltd*, 2020. Vol. 10, № 26. P. 1904134.
174. Wolff C.M. et al. Nonradiative Recombination in Perovskite Solar Cells: The Role of Interfaces // *Advanced Materials*. 2019. Vol. 31, № 52. P. 1902762.
175. Tvingstedt K. et al. Removing Leakage and Surface Recombination in Planar Perovskite Solar Cells // *ACS Energy Lett*. 2017. Vol. 2, № 2. P. 424–430.
176. Harwell J.R. et al. Probing the energy levels of perovskite solar cells: Via Kelvin probe and UV ambient pressure photoemission spectroscopy // *Physical Chemistry Chemical Physics. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 18, № 29. P. 19738–19745.
177. Jiménez-López J. et al. Charge Injection, Carriers Recombination and HOMO Energy Level Relationship in Perovskite Solar Cells // *Sci Rep*. 2017.
178. Jamal M.S. et al. Effect of defect density and energy level mismatch on the performance of perovskite solar cells by numerical simulation // *Optik (Stuttg). Elsevier*, 2019. Vol. 182, № December 2018. P. 1204–1210.
179. Li C. et al. Iodine Migration and its Effect on Hysteresis in Perovskite Solar Cells // *Advanced Materials*. 2016. Vol. 28, № 12. P. 2446–2454.
180. Grätzel M. The light and shade of perovskite solar cells // *Nature Publishing Group. Nature Publishing Group*, 2014. Vol. 13, № 9. P. 838–842.

181. Colella S. et al. MAPbI₃-xCl_x mixed halide perovskite for hybrid solar cells: The role of chloride as dopant on the transport and structural properties // *Chemistry of Materials*. 2013. Vol. 25, № 22. P. 4613–4618.
182. Abdelmageed G. et al. Mechanisms for light induced degradation in MAPbI₃ perovskite thin films and solar cells // *Appl Phys Lett*. 2016. Vol. 109, № 23.
183. Rocks C. et al. Understanding surface chemistry during MAPbI₃ spray deposition and its effect on photovoltaic performance // *J Mater Chem C Mater*. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 5, № 4. P. 902–916.
184. Ryu S. et al. Light Intensity-dependent Variation in Defect Contributions to Charge Transport and Recombination in a Planar MAPbI₃ Perovskite Solar Cell // *Sci Rep*. 2019. Vol. 9, № 1. P. 19846.
185. Abdelmageed G. et al. Mechanisms for light induced degradation in MAPbI₃ perovskite thin films and solar cells Mechanisms for light induced degradation in MAPbI₃ perovskite thin films and solar cells // Citation: *Applied Physics Letters J. Appl. Phys. J. Appl. Phys. J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 109, № 10. P. 233905–185901.
186. Migunov D. et al. Atomic force microscopy study of cross-sections of perovskite layers // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. al-Farabi Kazakh State National University, 2019. Vol. 21, № 1. P. 83–87.
187. Holzhey P., Saliba M. A full overview of international standards assessing the long-term stability of perovskite solar cells // *J Mater Chem A Mater*. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 6, № 44. P. 21794–21808.
188. Hagfeldt A., Saliba M. Methylammonium-free, high-performance and stable perovskite solar cells on a planar architecture. 2018. Vol. 3583, № October. P. 1–9.
189. Leijtens T. et al. Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors // *Nature Energy* 2018 3:10. Nature Publishing Group, 2018. Vol. 3, № 10. P. 828–838.
190. Boyd C.C. et al. Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics // *Chem Rev*. American Chemical Society, 2018. P. acs.chemrev.8b00336.
191. Hörantner M.T. et al. The Potential of Multijunction Perovskite Solar Cells // *ACS Energy Lett*. American Chemical Society, 2017. Vol. 2, № 10. P. 2506–2513.
192. Hoke E.T. et al. Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics // *Chem Sci*. 2015. Vol. 6, № 1. P. 613–617.
193. Tripathi N. et al. Hysteresis-free and highly stable perovskite solar cells produced via a chlorine-mediated interdiffusion method // *J Mater Chem A Mater*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 22. P. 12081–12088.
194. Larini V. et al. From Bulk to Surface Passivation: Double Role of Chlorine-Doping for Boosting Efficiency of FAPbI₃ -rich Perovskite Solar Cells // *Solar RRL*. 2022. Vol. 6, № 8. P. 2200038.
195. Chen Q. et al. The optoelectronic role of chlorine in CH₃NH₃PbI₃(Cl)-based perovskite solar cells // *Nature Communications* 2015 6:1. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 6, № 1. P. 1–9.
196. Cao C. et al. Iodine and Chlorine Element Evolution in CH₃NH₃PbI₃-xCl_x Thin Films for Highly Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells // *Chemistry of Materials*. American Chemical Society, 2016. Vol. 28, № 8. P. 2742–2749.
197. Jang J., Choe G., Yim S. Effective Control of Chlorine Contents in MAPbI₃-xCl_x Perovskite Solar Cells Using a Single-Source Vapor Deposition and Anion-Exchange Technique // *ACS Appl Mater Interfaces*. American Chemical Society, 2019. Vol. 11, № 22. P. 20073–20081.
198. Khadka D.B. et al. Enhancement in efficiency and optoelectronic quality of perovskite thin films annealed in MACl vapor // *Sustain Energy Fuels*. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 1, № 4. P. 755–766.
199. Schulz P. et al. Electronic Level Alignment in Inverted Organometal Perovskite Solar Cells // *Adv Mater Interfaces*. 2015. Vol. 2, № 7.
200. Meggiolaro D., Mosconi E., De Angelis F. Formation of Surface Defects Dominates Ion Migration in Lead-Halide Perovskites // *ACS Energy Lett*. 2019.
201. Srivastava S. et al. Advanced spectroscopic techniques for characterizing defects in perovskite solar cells // *Commun Mater*. 2023. Vol. 4, № 1. P. 52.
202. Talbanova N. et al. The buffer – Free semitransparent perovskite solar cells with ion-beam sputtered back electrode // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2024. Vol. 266. P. 112683.
203. Dong Q. et al. Interpenetrating interfaces for efficient perovskite solar cells with high operational stability and mechanical robustness // *Nat Commun*. 2021. Vol. 12, № 1. P. 973.
204. Liu J. et al. Perovskite-organic hybrid tandem solar cells using a nanostructured perovskite layer as the light window and a PFN/doped-MoO₃/MoO₃ multilayer as the interconnecting layer // *Nanoscale*. 2016. Vol. 8, № 6. P. 3638–3646.
205. Wu S. et al. A chemically inert bismuth interlayer enhances long-term stability of inverted perovskite solar cells // *Nature Communications* 2019 10:1. Nature Publishing Group, 2019. Vol. 10, № 1. P. 1–11.
206. Yakusheva A. et al. Photo Stabilization of p-i-n Perovskite Solar Cells with Bathocuproine: MXene // *Small*. 2022. Vol. 18, № 37. P. 2201730.
207. Gostishchev P. et al. Cl-Anion Engineering for Halide Perovskite Solar Cells and Modules with Enhanced Photostability // *Solar RRL*. 2023. Vol. 7, № 4. P. 2200941.

208. Tauc J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si // *Mater Res Bull.* 1968. Vol. 3, № 1. P. 37–46.
209. Fan L. et al. Elucidating the role of chlorine in perovskite solar cells // *J Mater Chem A Mater. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 5, № 16. P. 7423–7432.
210. Leyden M.R. et al. Large formamidinium lead trihalide perovskite solar cells using chemical vapor deposition with high reproducibility and tunable chlorine concentrations // *J Mater Chem A Mater. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 3, № 31. P. 16097–16103.
211. Bisquert J., Orcid E.J.J., Orcid E.J.J. The Causes of Degradation of Perovskite Solar Cells: editorial // *J Phys Chem Lett. American Chemical Society*, 2019. Vol. 10. P. 5889–5891.
212. Juarez-Perez E.J., Ono L.K., Qi Y. Thermal degradation of formamidinium based lead halide perovskites into *sym*-triazine and hydrogen cyanide observed by coupled thermogravimetry-mass spectrometry analysis // *J Mater Chem A Mater.* 2019. Vol. 7, № 28. P. 16912–16919.
213. Tzirakis M.D., Orfanopoulos M. Radical reactions of fullerenes: From synthetic organic chemistry to materials science and biology // *Chem Rev. American Chemical Society*, 2013. Vol. 113, № 7. P. 5262–5321.
214. Sadoughi G. et al. Observation and Mediation of the Presence of Metallic Lead in Organic-Inorganic Perovskite Films // *ACS Appl Mater Interfaces. American Chemical Society*, 2015. Vol. 7, № 24. P. 13440–13444.
215. Chen B. et al. Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells // *Chemical Society Reviews*. 2019.
216. Ando M. et al. Self-aligned self-assembly process for fabricating organic thin-film transistors // *Appl Phys Lett.* 2004. Vol. 85, № 10. P. 1849–1851.
217. Zenasni O. et al. Inverted Surface Dipoles in Fluorinated Self-Assembled Monolayers // *Chemistry of Materials*. 2015. Vol. 27, № 21. P. 7433–7446.
218. Liu Y., Ji D., Hu W. Recent progress of interface self-assembled monolayers engineering organic optoelectronic devices // *DeCarbon.* 2024. Vol. 3. P. 100035.
219. Magomedov A. et al. Self-Assembled Hole Transporting Monolayer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells // *Adv Energy Mater.* 2018.
220. Alghamdi A.R.M. et al. Surface Passivation of Sputtered NiO_x Using a SAM Interface Layer to Enhance the Performance of Perovskite Solar Cells // *ACS Omega.* 2022. Vol. 7, № 14. P. 12147–12157.
221. Ulman A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers // *Chem Rev.* 1996. Vol. 96, № 4. P. 1533–1554.
222. Liao Q. et al. Self-assembled donor-acceptor hole contacts for inverted perovskite solar cells with an efficiency approaching 22%: The impact of anchoring groups // *Journal of Energy Chemistry.* 2022. Vol. 68. P. 87–95.
223. Tan L.-L. et al. Novel organic dyes incorporating a carbazole or dendritic 3,6-diiodocarbazole unit for efficient dye-sensitized solar cells // *Dyes and Pigments.* 2014. Vol. 100. P. 269–277.
224. Yalcin E. et al. Semiconductor self-assembled monolayers as selective contacts for efficient p-i-n perovskite solar cells // *Energy Environ Sci.* 2019. Vol. 12, № 1. P. 230–237.
225. Liu S. et al. Recent progress in the development of high-efficiency inverted perovskite solar cells // *NPG Asia Mater.* 2023. Vol. 15, № 1. P. 27.
226. Sukhorukova P.K. et al. Triphenylamine-based interlayer with carboxyl anchoring group for tuning of charge collection interface in stabilized p-i-n perovskite solar cells and modules // *J Power Sources.* 2024. Vol. 604. P. 234436.
227. Luponosov Y.N. et al. Effect of oligothiophene π -bridge length in D- π -A star-shaped small molecules on properties and photovoltaic performance in single-component and bulk heterojunction organic solar cells and photodetectors // *Mater Today Energy.* 2021. Vol. 22. P. 100863.
228. Tan L.-L. et al. Novel organic dyes incorporating a carbazole or dendritic 3,6-diiodocarbazole unit for efficient dye-sensitized solar cells // *Dyes and Pigments.* 2014. Vol. 100. P. 269–277.
229. Shikoh A.S. et al. Ion Dynamics in Single and Multi-Cation Perovskite // *ECS Journal of Solid State Science and Technology. The Electrochemical Society*, 2020. Vol. 9, № 6. P. 065015.
230. Shikoh A.S. et al. Assessing mobile ions contributions to admittance spectra and current-voltage characteristics of 3D and 2D/3D perovskite solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2020.
231. Shikoh A.S. et al. On the relation between mobile ion kinetics, device design, and doping in double-cation perovskite solar cells // *Appl Phys Lett.* 2021. Vol. 118, № 9.
232. Vasilev A.A. et al. Deep-level transient spectroscopy of the charged defects in p-i-n perovskite solar cells induced by light-soaking // *Optical Materials: X.* 2022. Vol. 16. P. 100218.
233. Rosenberg J.W. et al. Laplace current deep level transient spectroscopy measurements of defect states in methylammonium lead bromide single crystals // *J Appl Phys. AIP Publishing LLC* , 2017. Vol. 122, № 14. P. 145701.
234. Pols M. et al. Atomistic Insights into the Degradation of Inorganic Halide Perovskite CsPbI₃: A Reactive Force Field Molecular Dynamics Study // *Journal of Physical Chemistry Letters. American Chemical Society*, 2021. Vol. 12, № 23. P. 5519–5525.

235. Liu N., Yam C.Y. First-principles study of intrinsic defects in formamidinium lead triiodide perovskite solar cell absorbers // *Physical Chemistry Chemical Physics*. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 20, № 10. P. 6800–6804.
236. Deger C. et al. Lattice strain suppresses point defect formation in halide perovskites // *Nano Research* 2022. Springer, 2022. P. 1–6.
237. Frost J.M. et al. Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells // *Nano Lett.* 2014.
238. Heo S. et al. Deep level trapped defect analysis in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by deep level transient spectroscopy // *Energy Environ Sci.* 2017.
239. Tan H. et al. Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation // *Science* (1979). American Association for the Advancement of Science, 2017. Vol. 355, № 6326. P. 722–726.
240. Tan S., Huang T., Yang Y. Defect passivation of perovskites in high efficiency solar cells // *JPEen*. IOP Publishing Ltd, 2021. Vol. 3, № 4. P. 042003.
241. Reichert S. et al. Improved evaluation of deep-level transient spectroscopy on perovskite solar cells reveals ionic defect distribution. 2019.
242. Oner S.M. et al. Surface Defect Formation and Passivation in Formamidinium Lead Triiodide (FAPbI₃) Perovskite Solar Cell Absorbers // *Journal of Physical Chemistry Letters*. American Chemical Society, 2022. Vol. 13, № 1. P. 324–330.
243. Taufique M.F.N. et al. Impact of iodine antisite (IPb) defects on the electronic properties of the (110) CH₃NH₃PbI₃ surface // *J Chem Phys*. 2018. Vol. 149, № 16.
244. Ni Z. et al. Evolution of defects during the degradation of metal halide perovskite solar cells under reverse bias and illumination // *Nat Energy*. Nature Research, 2022. Vol. 7, № 1. P. 65–73.
245. Tan S. et al. Shallow Iodine Defects Accelerate the Degradation of α -Phase Formamidinium Perovskite // *Joule*. Cell Press, 2020. Vol. 4, № 11. P. 2426–2442.
246. Motti S.G. et al. Controlling competing photochemical reactions stabilizes perovskite solar cells // *Nat Photonics*. 2019. Vol. 13, № 8. P. 532–539.
247. Yuan Y. et al. Electric-Field-Driven Reversible Conversion Between Methylammonium Lead Triiodide Perovskites and Lead Iodide at Elevated Temperatures // *Adv Energy Mater.* 2016. Vol. 6, № 2. P. 1501803.
248. Li X. et al. Chemical anti-corrosion strategy for stable inverted perovskite solar cells // *Sci Adv*. 2020. Vol. 6, № 51.
249. Le T.S. et al. All-Slot-Die-Coated Inverted Perovskite Solar Cells in Ambient Conditions with Chlorine Additives // *Solar RRL*. John Wiley & Sons, Ltd, 2021. P. 2100807.
250. Wang Z. et al. Manipulating the crystallization kinetics of halide perovskites for large-area solar modules // *Commun Mater*. 2024. Vol. 5, № 1. P. 131.
251. Tsai H. et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells // *Nature*. 2016. Vol. 536, № 7616. P. 312–316.
252. Chen B. et al. Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells // *Chem Soc Rev*. 2019. Vol. 48, № 14. P. 3842–3867.
253. Patidar R. et al. Slot-die coating of perovskite solar cells: An overview // *Mater Today Commun*. 2020. Vol. 22, № December.
254. Higuchi H., Negami T. Largest highly efficient 203 × 203 mm² CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar modules // *Jpn J Appl Phys*. Japan Society of Applied Physics, 2018. Vol. 57, № 8S3. P. 08RE11.
255. Meroni S.M.P. et al. Scribing Method for Carbon Perovskite Solar Modules. 2020. Vol. 2.
256. Walter A. et al. Closing the Cell-to-Module Efficiency Gap: A Fully Laser Scribed Perovskite Minimodule With 16% Steady-State Aperture Area Efficiency // *IEEE J Photovolt*. 2018. Vol. 8, № 1. P. 151–155.
257. Moon S. et al. Laser-Scribing Patterning for the Production of Organometallic Halide Perovskite Solar Modules // *IEEE J Photovolt*. 2015. Vol. 5, № 4. P. 1087–1092.
258. Morozov A.P. et al. Micro-pixelated halide perovskite photodiodes fabricated with ultraviolet laser scribing // *Appl Phys Lett*. 2024. Vol. 124, № 22.
259. Mahmood K., Sarwar S., Mehran M.T. Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties // *RSC Adv*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 28. P. 17044–17062.
260. Al-Ashouri A. et al. Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells // *Energy Environ Sci*. 2019. Vol. 12, № 11. P. 3356–3369.
261. Farag A. et al. Evaporated Self-Assembled Monolayer Hole Transport Layers: Lossless Interfaces in *p-i-n* Perovskite Solar Cells // *Adv Energy Mater*. 2023. Vol. 13, № 8.
262. Ball J.M. et al. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells // *Energy Environ Sci*. 2013. Vol. 6, № 6. P. 1739.
263. Brinkmann K.O. et al. Perovskite–organic tandem solar cells with indium oxide interconnect // *Nature*. 2022. Vol. 604, № 7905. P. 280–286.
264. Li J. et al. 20.8% Slot-Die Coated MAPbI₃ Perovskite Solar Cells by Optimal DMSO-Content and Age of 2-ME Based Precursor Inks // *Adv Energy Mater*. 2021. Vol. 11, № 10.

265. Xu K. et al. Slot-Die Coated Triple-Halide Perovskites for Efficient and Scalable Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells // *ACS Energy Lett.* 2022. Vol. 7, № 10. P. 3600–3611.
266. Li J. et al. Ink Design Enabling Slot-Die Coated Perovskite Solar Cells with >22% Power Conversion Efficiency, Micro-Modules, and 1 Year of Outdoor Performance Evaluation // *Adv Energy Mater.* 2023. Vol. 13, № 33.
267. Le T.S. et al. Tailoring Wetting Properties of Organic Hole-Transport Interlayers for Slot-Die-Coated Perovskite Solar Modules // *Solar RRL.* 2024.
268. Watts C.L. et al. Light soaking in metal halide perovskites studied via steady-state microwave conductivity // *Communications Physics* 2020 3:1. Nature Publishing Group, 2020. Vol. 3, № 1. P. 1–10.
269. Zhang Y. et al. Enhanced performance and light soaking stability of planar perovskite solar cells using an amine-based fullerene interfacial modifier // *J Mater Chem A Mater.* The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 4, № 47. P. 18509–18515.
270. Kim Y. et al. Sequentially Fluorinated PTAA Polymers for Enhancing VOC of High-Performance Perovskite Solar Cells // *Adv Energy Mater.* 2018.
271. Shen K. et al. CdTe solar cell performance under low-intensity light irradiance // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2016. Vol. 144. P. 472–480.
272. Afshari H. et al. The role of metastability and concentration on the performance of CIGS solar cells under Low-Intensity-Low-Temperature conditions // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2020. Vol. 212. P. 110571.
273. Cowern N.E.B. Silicon-based photovoltaic solar cells // *Functional Materials for Sustainable Energy Applications.* Elsevier Ltd, 2012. P. 3–22e.
274. Ballif C. et al. Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells // *Semiconductors and Semimetals.* Academic Press Inc., 2014. Vol. 90. P. 73–120.
275. Rizwan M., Khan W.S., Zaman K. Polycrystalline silicon solar cells // *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science.* Elsevier, 2021. P. 271–285.
276. Mercaldo L. V., Veneri P.D. Silicon solar cells: Materials, technologies, architectures // *Solar Cells and Light Management: Materials, Strategies and Sustainability.* Elsevier, 2019. P. 35–57.
277. Dunlop E.D. Lifetime Performance of Crystalline Silicon PV Modules // *Proceedings of 3rd world conference on photovoltaic energy conversion.* 2003.
278. Reich N.H. et al. Crystalline silicon cell performance at low light intensities // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2009. Vol. 93, № 9. P. 1471–1481.
279. <https://istok-sun.ru/> [Electronic resource]. 2024.
280. ПЗСУ КБА3АР / <https://istok-sun.ru/product/personalnoe-solnechnoe-zaryadnoe-ustrojstvo-kvazar-pro/> [Electronic resource]. 2024.
281. Talbanova N. et al. Color-temperature performance of perovskite solar cells under indoor illumination // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2023. Vol. 254. P. 112284.
282. Shockley W., Queisser H.J., ell R. Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells Additional information on J. Appl. Phys. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells* // Citation: J. Appl. Phys. 1961. Vol. 32. P. 510.
283. Bera SH-2 - Универсальный модем LoRaWAN [Electronic resource].
284. Rastogi E. et al. Narrowband Internet of Things: A Comprehensive Study // *Computer Networks.* 2020. Vol. 173. P. 107209.
285. АСТРА - извещатели беспроводные [Electronic resource].

ПРИЛОЖЕНИЕ А. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЯ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

- [1] D.S. Saranin, V.N. Mazov, L.O. Luchnikov, D.A. Lypenko, P.A. Gostishev, D.S. Muratov, D.A. Podgorny, D.M. Migunov, S.I. Didenko, M.N. Orlova, D.V. Kuznetsov, A.R. Tameev, A. Di Carlo, Tris(ethylene diamine) nickel acetate as a promising precursor for hole transport layer in planar structured perovskite solar cells, *J Mater Chem C Mater* 6 (2018). <https://doi.org/10.1039/c8tc01169a>.
- [2] D. Saranin, P. Gostischev, D. Tatarinov, I. Ermanova, V. Mazov, D. Muratov, A. Tameev, D. Kuznetsov, S. Didenko, A. Di Carlo, Copper iodide interlayer for improved charge extraction and stability of inverted perovskite solar cells, *Materials* (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12091406>.
- [3] D. Migunov, K. Eidelman, A. Kozmin, D. Saranin, I. Ermanova, D. Gudkov, A. Alekseev, Atomic force microscopy study of cross-sections of perovskite layers, *Eurasian Chemico-Technological Journal* 21 (2019) 83–87. <https://doi.org/10.18321/ectj795>.
- [4] A. Agresti, A. Pazniak, S. Pescetelli, A. Di Vito, D. Rossi, A. Pecchia, M. Auf der Maur, A. Liedl, R. Larciprete, D. V. Kuznetsov, D. Saranin, A. Di Carlo, Titanium-carbide MXenes for work function and interface engineering in perovskite solar cells, *Nat Mater* 18 (2019) 1228–1234. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0478-1>.
- [5] A.S. Shikoh, A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I. V. Shchemerov, D.S. Saranin, S.I. Didenko, D. V. Kuznetsov, A. Agresti, S. Pescetelli, A. Di Carlo, Ion Dynamics in Single and Multi-Cation Perovskite, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 9 (2020) 065015. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abaaf3>.
- [6] A.S. Shikoh, A.Y. Polyakov, P. Gostishchev, D.S. Saranin, I. V. Shchemerov, S.I. Didenko, A. Di Carlo, On the relation between mobile ion kinetics, device design, and doping in double-cation perovskite solar cells, *Appl Phys Lett* 118 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0037776>.
- [7] D. Saranin, S. Pescetelli, A. Pazniak, D. Rossi, A. Liedl, A. Yakusheva, L. Luchnikov, D. Podgorny, P. Gostischev, S. Didenko, A. Tameev, D. Lizzit, M. Angelucci, R. Cimino, R. Larciprete, A. Agresti, A. Di Carlo, Transition metal carbides (MXenes) for efficient NiO-based inverted perovskite solar cells, *Nano Energy* 82 (2021) 105771. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105771>.
- [8] D. Saranin, T. Komaricheva, L. Luchnikov, D.S. Muratov, T.S. Le, Y. Karpov, P. Gostishchev, S. Yurchuk, D. Kuznetsov, S. Didenko, A. Di Carlo, Hysteresis-free perovskite solar cells with compact and nanoparticle NiO for indoor application, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111095>.
- [9] N. Yaghoobi Nia, D. Saranin, A.L. Palma, A. Di Carlo, Perovskite solar cells, in: *Solar Cells and Light Management*, Elsevier, 2020: pp. 163–228. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102762-2.00005-7>.
- [10] A.S. Shikoh, S. Paek, A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I. V. Shchemerov, D.S. Saranin, S.I. Didenko, Z. Ahmad, F. Touati, M.K. Nazeeruddin, Assessing mobile ions contributions to admittance spectra and current-voltage characteristics of 3D and 2D/3D perovskite solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110670>.
- [11] A. Yakusheva, D. Saranin, D. Muratov, P. Gostishchev, H. Pazniak, A. Di Vito, T.S. Le, L. Luchnikov, A. Vasiliev, D. Podgorny, D. Kuznetsov, S. Didenko, A. Di Carlo, Photo Stabilization of p-i-n Perovskite Solar Cells with Bathocuproine: MXene, *2201730* (2022) 1–10. <https://doi.org/10.1002/sml.202201730>.
- [12] A.A. Vasilev, D.S. Saranin, P.A. Gostishchev, S.I. Didenko, A.Y. Polyakov, A. Di Carlo, Deep-level transient spectroscopy of the charged defects in p-i-n perovskite solar cells induced by light-soaking, *Optical Materials: X* 16 (2022) 100218. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2022.100218>.
- [13] T.S. Le, D. Saranin, P. Gostishchev, I. Ermanova, T. Komaricheva, L. Luchnikov, D. Muratov, A. Uvarov, E. Vyacheslavova, I. Mukhin, S. Didenko, D. Kuznetsov, A. Di Carlo, All-Slot-

- Die-Coated Inverted Perovskite Solar Cells in Ambient Conditions with Chlorine Additives, *Solar RRL* 6 (2022) 2100807. <https://doi.org/10.1002/SOLR.202100807>.
- [14] P. Gostishchev, D. Saranin, L. Luchnikov, D. Muratov, A. Ishteev, M. Voronova, D. Gets, E. Argunov, T.S. Le, S. Didenko, A. Di Carlo, Cl-Anion Engineering for Halide Perovskite Solar Cells and Modules with Enhanced Photostability, *Solar RRL* 7 (2023) 2200941. <https://doi.org/10.1002/solr.202200941>.
- [15] N. Talbanova, T. Komaricheva, L.O. Luchnikov, G. Ermolaev, V. Kurichenko, D.S. Muratov, A. Arsenin, I.S. Didenko, V. Volkov, I.V. Badurin, M.V. Ryabtseva, N.T. Vagapova, D. Saranin, A. Di Carlo, Color-temperature performance of perovskite solar cells under indoor illumination, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 254 (2023) 112284. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112284>.
- [16] S.-P. Feng, Y. Cheng, H.-L. Yip, Y. Zhong, P.W.K. Fong, G. Li, A. Ng, C. Chen, L.A. Castriotta, F. Matteocci, L. Vesce, D. Saranin, A. Di Carlo, P. Wang, J. Wei Ho, Y. Hou, F. Lin, A.G. Aberle, Z. Song, Y. Yan, X. Chen, Y. (Michael) Yang, A.A. Syed, I. Ahmad, T. Leung, Y. Wang, J. Lin, A.M.C. Ng, Y. Li, F. Ebadi, W. Tress, G. Richardson, C. Ge, H. Hu, M. Karimipour, F. Baumann, K. Tabah, C. Pereyra, S.R. Raga, H. Xie, M. Lira-Cantu, M. V Khenkin, I. Visoly-Fisher, E.A. Katz, Y. Vaynzof, R. Vidal, G. Yu, H. Lin, S. Weng, S. Wang, A.B. Djurišić, Roadmap on commercialization of metal halide perovskite photovoltaics, *Journal of Physics: Materials* 6 (2023) 032501. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/acc893>.
- [17] P. Gostishchev, L.O. Luchnikov, O. Bronnikov, V. Kurichenko, D.S. Muratov, A.E. Aleksandrov, E.S. Statnik, A.M. Korsunsky, A.R. Tameev, M.P. Tiukhova, T.S. Le, I. V. Badurin, M. V. Ryabtseva, D.S. Saranin, A. Di Carlo, Ion-Beam Sputtering of NiO_x Hole Transporting Layers for p-i-n Halide Perovskite Solar Cells, *ACS Appl Energy Mater* 7 (2024) 919–930. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c01967>.
- [18] N. Talbanova, O. Bronnikov, L. Luchnikov, H.R. Sathya, D. Muratov, D. Gren, A. Tameev, A. Aleksandrov, E.S. Statnik, P.A. Somov, M. Sineva, D.A. Podgorny, S. Didenko, D. Saranin, A. Di Carlo, The buffer – Free semitransparent perovskite solar cells with ion-beam sputtered back electrode, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 266 (2024) 112683. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112683>.
- [19] A.P. Morozov, P.A. Gostishchev, A. Zharkova, A.A. Vasilev, A.E. Aleksandrov, L.O. Luchnikov, A.R. Tameev, D.A. Kiselev, T.S. Ilina, A.R. Ishteev, S.I. Didenko, D.S. Saranin, Micro-pixelated halide perovskite photodiodes fabricated with ultraviolet laser scribing, *Appl Phys Lett* 124 (2024). <https://doi.org/10.1063/5.0191363>.
- [20] P.K. Sukhorukova, E.A. Ilicheva, P.A. Gostishchev, L.O. Luchnikov, M.M. Tepliakova, D.O. Balakirev, I.V. Dyadishchev, A.A. Vasilev, D.S. Muratov, D.A. Kiselev, T.S. Ilina, Yu.N. Luponosov, A. Di Carlo, D.S. Saranin, Triphenylamine-based interlayer with carboxyl anchoring group for tuning of charge collection interface in stabilized p-i-n perovskite solar cells and modules, *J Power Sources* 604 (2024) 234436. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234436>.
- [21] T.S. Le, I.A. Chuyko, L.O. Luchnikov, E.A. Ilicheva, P.K. Sukhorukova, D.O. Balakirev, N.S. Saratovsky, A.O. Alekseev, S.S. Kozlov, D.S. Muratov, V.A. Voronov, P.A. Gostishchev, D.A. Kiselev, T.S. Ilina, A.A. Vasilev, A.Y. Polyakov, E.A. Svidchenko, O.A. Maloshitskaya, Y.N. Luponosov, D.S. Saranin, Tailoring Wetting Properties of Organic Hole-Transport Interlayers for Slot-Die-Coated Perovskite Solar Modules, *Solar RRL* (2024). <https://doi.org/10.1002/solr.202400437>.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. СПИСОК ПАТЕНТОВ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Патенты РФ:

1. Патент РФ на изобретение RU 2 694 118 C1 от 21.12.2018 - Способ изготовления фотовольтаических элементов с использованием прекурсора для жидкофазного нанесения полупроводниковых слоев p-типа.
2. Патент РФ на изобретение RU 2 694 086 C1 от 09.07.2019 - Гибридный фотопреобразователь, модифицированный максенами.
3. Патент РФ на изобретение RU 2 737 774 C1 от 25.12.2019 - Способ химического осаждения перовскитов из газовой фазы для производства фотовольтаических устройств, светодиодов и фотодетекторов.
4. Патент РФ на изобретение RU 2 775 160 C1 от 16.11.2021 - Способ получения полупроводниковых тонкопленочных фотопреобразователей на основе галогенидных перовскитов.
5. Патент РФ на изобретение RU 2 797 895 C1 от 10.03.2022 - Способ получения электродных покрытий для оптоэлектронных устройств на основе галогенидных перовскитов.
6. Патент РФ на изобретение RU 2 806 886 C1 от 10.03.2022 - Способ инкапсуляции фотоприемников на основе галогенидных перовскитов.
7. Патент РФ на изобретение RU 2 801 919 C1 от 20.12.2022 - Способ получения фотопреобразователей на основе галогенидных перовскитов с применением самоорганизующихся материалов.
8. Патент РФ на изобретение RU 2814810 C1 от 08.12.2023 - Способ получения фотоэлектрических преобразователей энергии на основе перовскитов.

Защита результатов интеллектуальной деятельности (РИД) РФ на международном уровне - по изобретению «Гибридный фотопреобразователь, модифицированный максенами» получены зарубежные патенты:

- KR 10-2595057 от 24.10.2023
- CN 201980034403.9 от 20.11.2020
- EP 19903621.1 от 11.11.2020

Секреты производства:

«Цикл лазерного скрайбирования солнечных модулей на основе галогенидных перовскитов с наложением областей резов» зарегистрированного в Депозитарии ноу-хау № 32-714-2022 ОИС от 21.12.2022 , авторы: Гостищев П.А., Саранин Д.С., Ле Тхай Шон,

Ерманова И. О., Бронников О.А., Диденко С. И.

«Слот-матричная (Slot-die) печать инвертированных перовскитных солнечных элементов с вакуумной обработкой» зарегистрированного в Депозитарии ноу-хау № 33-714-2022 ОИС от 21.12.2022, авторы: Ле Тхай Шон, Саранин Д.С.

ПРИЛОЖЕНИЕ В. АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ



Общество с ограниченной ответственностью
«НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике»
(ООО «НТЦ ТПТ»)

ОКПО 69206152, ОГРН 1107847394489
ИНН/КПП 7802732442/780201001
ул. Политехническая, 28, Санкт-Петербург, 194064
тел.: +7 (812) 449 16 12
rdcenter@hevelsolar.com
www.tf-te.ru

R&D Center of Thin Film Technologies in
Energetics
R&D Center TFTE LLC

TIN (INN)/ 7802732442
28, Polytechnicheskaya street,
Saint-Petersburg, 194064, Russia
phone: +7 (812) 449 16 12
rdcenter@hevelsolar.com
www.tf-te.com



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор,
ООО «НТЦ ТПТ», к.т.н

Орехов Д.Л.

17 октября 2024

Для представления
В диссертационный совет
НИТУ МИСИС

АКТ

ООО «Научно-технический центр тонкопленочных технологий в энергетике»
о внедрении результатов докторской диссертации Саранина Даниила Сергеевича
на тему «Технология жидкофазного получения и легирования тонкопленочных перовскитов для повышения эксплуатационных характеристик солнечных батарей на их основе» представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности – «2.2.3 Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники».

Настоящий акт составлен о том, что результаты докторской диссертации Саранина Даниила Сергеевича были внедрены в ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике» (г. Санкт-Петербург) для экспериментального изготовления солнечной панели на основе 16-ти перовскитных солнечных модулей (ПСМ) геометрии 100x100 мм (12 ячеек последовательного соединения). ПСМ, полученные по жидкофазной технологии с легированными фотоактивными слоями, были использованы для ламинации солнечной панели 500 x 500 мм на химически-закаленном стекле толщиной 2 мм. Измерения ВАХ панели подтвердили ее работоспособность с мощностью 6.45 Вт при напряжении холостого хода 48.6 В.

Вышеуказанные результаты были внедрены в рамках работы отдела солнечной энергетики. Адаптация промышленных технологических процессов ламинации для масштабирования перовскитных солнечных панелей с коммутированными цепями ПСМ позволила изготовить полноформатное изделие готовое к прохождению промышленных испытаний ресурса: световая стабилизация (Экспозиция 50 КВтч с шагом 5 кВтч); УФ экспозиция 60 кВтч; термоциклирование.

Внедренные результаты позволили получить технологический опыт по применению промышленной ламинации полиолефинами (ПОФ) и создать первый прототип солнечной панели на основе перовскитов в РФ. Применение перовскитной солнечной панели на основе ПСМ позволяет вырабатывать повышенную мощность (до 20%) в условиях частичного затенения и сниженной освещенности.

Руководитель отдела, к.ф.м.н.

Абрамов А.С.



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ИСТОК»

Научно-исследовательские и опытно-конструкторские
работы, машиностроительное и электротехническое производство,
приборостроение.

170100, г. Тверь, ул. Вагжанова, 21. Тел. (4822)34-91-53, тел./факс 32-34-94

ИНН 6903000041 ОКОНХ 95300 ОКПО 00217030 E-mail: istok@inbox.ru

УТВЕРЖДАЮ
Исполнительный директор АО «ИСТОК»
 Горяшенко Андрей Борисович
21 октября 2024 г.
Для представления
В диссертационный совет
НИТУ МИСИС

АКТ

Акционерное общество «ИСТОК» (АО «ИСТОК»)
о внедрении результатов докторской диссертации
Саранина Даниила Сергеевича

на тему «Технология жидкофазного получения и легирования тонкопленочных перовскитов для повышения эксплуатационных характеристик солнечных батарей на их основе»,

представленной на соискание ученой степени доктора технических наук,
по специальности «2.2.3 Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники».

Настоящий акт составлен о том, что результаты докторской диссертации Саранина Даниила Сергеевича были внедрены в АО «ИСТОК» (г. Тверь), для опытно-экспериментального изготовления пеналов персональных солнечных зарядных устройств (ПЗСУ) «Квазар», в количестве 4-х штук, на основе перовскитных фотомодулей (ПФМ) типоразмера 100x100 мм (12 модулей в ПЗСУ). ПФМ (12 ячеек), изготовленных по жидкофазной технологии, импульсным лазерным скрайбированием и были коммутированы в электрические цепи и интегрированы в штатный матерчатый корпус.

Вышеуказанные результаты были использованы при проведении экспериментальных работ и испытаниях ПЗСУ «Квазар» на ПФМ, для применений в условиях освещенности - «сумрачно», «пасмурно» и «солнечно». Апробация изделия на основе ПФМ позволила повысить вырабатываемую удельную мощность при неблагоприятных условиях освещенности.

При уровне освещенности 200–400 Лк (условия сумрачно), ПЗСУ на ПФМ обеспечил увеличение удельной мощности изделия 0.042 мВт/Люкс*см², что на 27% больше стандартного аналога, выполненного на гетероструктурном кремнии (HJT Si, пр-во РФ, удельная мощность - 0.031 мВт/Люкс*см²).

В опытно-экспериментальной эксплуатации ПЗСУ «Квазар» на ПФМ подтвердило следующие характеристики:

Общая площадь пенала составила 2460 см².

Показатели напряжения холостого хода ПЗСУ «Квазар» на ПФМ в натурных условиях

14,43 В - сумрачно;

15,06 В - пасмурно;

23,54 В - солнечно.

Были подтверждены показатели выдаваемой мощности ПЗСУ «Квазар» на ПФМ:

21,7 мВт - сумрачно;

148,00 мВт - пасмурно;

4,72 В Вт - солнечно.

Генеральный конструктор АО «ИСТОК»



Степанов Олег Леонидович

21.10.2024г.