



Якушева Анастасия Сергеевна

Проводящие транспортные слои на основе нанодисперсных оксидов и карбидов металлов для использования в перовскитных солнечных элементах

2.2.3 Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва, 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальном исследовательском технологическом университете «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

Научный руководитель: **Кузнецов Денис Валерьевич**
кандидат технических наук

Официальные оппоненты: **Алексей Николаевич Юрасов**
доктор физико-математических наук, профессор кафедры наноэлектроники Института перспективных технологий и индустриального программирования Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российского технологического университета»

Кукушкин Дмитрий Юрьевич
кандидат технических наук, доцент кафедры 1204 «Радиоэлектроники, телекоммуникаций и нанотехнологий» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского авиационного института»

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)**

Защита диссертации состоится «22» мая 2025 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета 24.2.331.16 в Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, 2-ая Бауманская ул., д. 5, стр.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана и на сайте www.bmstu.ru

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по указанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «_____» _____ 2025 г.

Телефон для справок: 8 (499) 263-66-33 *3628

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.331.16
кандидат технических наук



Сырицкий Антони Борисович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

В настоящее время ведётся активная разработка альтернативных источников энергии. Среди них тонкоплёночные солнечные фотоэлектрические батареи третьего поколения на основе перовскита — это многообещающая технология для решения проблем, связанных с резким увеличением энергопотребления. Начиная с 2009 года эффективность преобразования перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) возросла с 3 % до нынешнего показателя в 26,1 %. Нужно отметить, что в течение 4 лет после первой публикации результатов, перовскитные солнечные батареи сравнялись по эффективности с солнечными элементами на основе теллурида кадмия (CdTe), технология которого существует уже более 40 лет. Более того, по состоянию на июнь 2018 года технология превзошла все другие тонкоплёночные технологии, включая CdTe и селенид меди-индия-галлия (CIGS). Данный стремительный прогресс способствует привлечению внимания все большего числа научных групп и промышленных партнёров в область солнечной энергетики.

Первая разработка перовскитного солнечного элемента принадлежит научной группе из Университет Тоин, Иокогама под руководством профессора Цутомо Миясаки. Выдающихся результатов в повышении эффективности ПСЭ достигли ученые Лаборатории фотоники Федерального института технологии Швейцарии в Лозанне под руководством профессора Михаэля Гретцеля. Дальнейшее повышение показателей ПСЭ принадлежит группе ученых из Оксфордского университета под руководством профессора физики Генри Снейта. В России разработкой перовскитных технологий занимаются учёные факультета наук о материалах МГУ под руководством Алексея Тарасова, Университета ИТМО (Лаборатория гибридной нанофотоники и оптоэлектроники под руководством С.В. Макарова), НИТУ МИСИС (Лаборатория перспективной солнечной энергетики под руководством Д.С. Саранина).

Перовскитные солнечные элементы основаны на технологии, позволяющей создавать структуры, сравнимые по эффективности с традиционной кремниевой технологией, но по стоимости на порядок ниже - за счёт использования методов жидкостного нанесения, включая центрифугирование или печать.

Существенный ряд проблем, решение, которых необходимо для выхода производства перовскитных солнечных элементов на рынок это:

1. Увеличение срока службы солнечного элемента.
2. Получение стабильных показателей ВАХ.
3. Исследование безопасности и влияния устройств на экологию (разработка технологий утилизации солнечных элементов).

Теоретическое моделирование интерфейсов солнечных элементов, показало, что созданная на данный момент технология может быть улучшена за счет введение новых функциональных материалов-модификаторов для варьирования свойств перовскитного солнечного элемента (ПСЭ). Перспективным направлением в этой области является применение наноразмерных проводящих структур с возможностью контроля и улучшения электрических свойств. Значительное преобладание органических структур в составе слоев дает предпосылки к введению

коплиментарных соединений, содержащих функциональные группы, таких как функционализированные карбиды или оксиды металлов.

Функционализированные материалы, введенные в транспортные слои, при теоретическом расчете показывают более высокую стабильность к процессам деградации, поскольку происходит компенсация ионных вакансий на границах перовскита, улучшение транспорта электронов. Тем самым данная работа направлена на разработку и детальное исследование морфологической и энергетической сопряженности модификаторов и транспортных слоев (функционализированных карбидов металлов и оксидов металлов), новых структур-слоев для ПСЭ с улучшенными рабочими характеристиками.

Степень разработанности темы

На ранней стадии разработки устройств стояла первоочередная проблема достижения качественных морфологических и функциональных характеристик фотоактивного слоя - перовскита, которая была эффективно решена путем подбора химического состава прекурсоров и растворителей. Отдельное внимание было уделено кристалличности, размеру зерен перовскита и толщине пленок. Баланс между этими параметрами позволяет увеличивать эффективность генерации зарядов в слое и облегчать их транспорт. Далее исследователи сосредоточились на повышении эффективности разделения и извлечения зарядов из перовскита. На этом этапе, по анализу литературных данных, легко проследить тенденцию к активной модификации транспортных слоев. В начале большинство ПСЭ были спроектированы с планарным или мезопористым слоем TiO_2 в качестве материала для переноса электронов. Технология получения слоя требовала высокотемпературной обработки, и устройства показывали значительный гистерезис вольт-амперных характеристик (ВАХ). Затем, на более позднем этапе разработки устройств, начали использоваться SnO_2 , как материала с отличными фотоэлектрическими свойствами. Полученный низкотемпературным методом, оксид олова использовался в качестве материала для транспорта электронов. Однако исследователи по-прежнему сталкивались с проблемами высокого гистерезиса и недостаточной стабильности. Поэтому абсолютно все разработки в области сосредоточены на улучшении (повышении эффективности) преобразования солнечной энергии. В результате после нескольких лет разработки сертифицированная эффективность преобразования энергии впервые превысила 22 % в 2020 году одновременно со стабильностью работы в 1000 часов.

В настоящее время достигнутые показатели превышены, но возможно дальнейшее улучшение за счет повышения стабильности работы устройств и получения воспроизводимых результатов. Достижение задач носит междисциплинарный подход, что требует прецизионного изучения работы тонкопленочного элемента, его морфологических и функциональных характеристик, влияния внедрения новых материалов на численные параметры устройства.

Целью данной научно-квалификационной работы является разработка низкотемпературной технологии внедрения функциональных наноразмерных оксидов и карбидов металлов в транспортные слои для создания интерфейса солнечного элемента, характеризующегося повышением эксплуатационных характеристик. Для достижения цели работы решались следующие **задачи**:

1. Анализ литературных данных по разработке и оптимизации методов получения и формирования пленок оксидов и карбидов металлов для формирования транспортных слоев ПСЭ;

2. Разработка и оптимизация способов получения наноразмерных оксидов металлов из органических солей для формирования слоев ПСЭ;

3. Исследование морфологических, физических и химических характеристик образцов оксидов и карбидов металлов для создания рабочего интерфейса ПСЭ;

4. Разработка дисперсионных сред для жидкостных методов нанесения оксидных и карбидных транспортных слоев ПСЭ, обеспечивающих высокие рабочие характеристики ПСЭ;

5. Исследование и оценка рабочих характеристик ПСЭ с модифицированными транспортными слоями на основе карбидов и оксидов металлов, выявление влияния карбида титана состава $Ti_3C_2T_x$ на свойства электрон-транспортного слоя при длительной эксплуатации.

6. Моделирование реальных условий эксплуатации для исследования срока службы и стабильности выходных характеристик ПСЭ с модифицированными транспортными слоями по стандартизированным протоколам измерений, утвержденных в рамках International Summit on Organic Photovoltaic Stability (ISOS).

Научная новизна

1. Впервые предложено использование частиц максенов (MXene) состава $Ti_3C_2T_x$ в дисперсионной среде с добавлением органических ПАВ (например, батокупроина), что обеспечивает интеркаляцию функциональных групп $-T_x$ на поверхности карбида титана с органическими молекулами, стабилизируя гетеропереход и снижая поляризацию слоя, при постоянной нагрузке.

2. Разработан новый механический барьер из «пластин» $Ti_3C_2T_x$ с более высокой твердостью для электрон-транспортного слоя ПСЭ, показавший эффективное снижение ионной диффузии перовскита в процессе деградации по результатам разработанной модели эксперимента термической деградации методом Оже-спектроскопии с послойным травлением.

3. В результате исследования, получено теоретическое объяснение многократного увеличения стабильности устройств в рамках отслеживания точки максимальной мощности (MPPT измерений), с доказательством, что локализованный сток заряда из электрон-транспортного слоя с течением времени носит нелинейный характер в результате протекания процессов взаимодействия азота с поверхностью MXene и параллельного увеличения доли гидроксогрупп в образце, соответствующее снижению работы выхода $Ti_3C_2T_x$ описываемое квадратичной интерполяцией.

Теоретическая и практическая значимость

1. Проведенная в настоящей работе оценка теоретических расчетов и лабораторных исследований внедрения наноразмерных оксидов и карбидов металлов в ПСЭ позволила создать работающие технологические маршруты для новых интерфейсов.

2. Полученные результаты комплексного теоретического анализа параметров, влияющих на стабильность ПСЭ, позволили смоделировать и провести измерения лабораторных инкапсулированных образцов в условиях эксплуатации

согласно утверждённым в мировой практике маршрутам с улучшением характеристик эффективности и стабильности.

3. По результатам лабораторного моделирования процессов деградации перовскитного солнечного элемента с комплексным промежуточным слоем ВСП-МХене методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и Оже-спектроскопии была установлена роль $Ti_3C_2T_x$ (МХене) в снижении накопления и поляризации заряда на границе раздела перовскит-транспортный слой и в создании механического барьера, препятствующего диффузионным процессам при нагревании.

4. Разработан и отлажен технологический маршрут сборки перовскитного солнечного элемента $ITO/NiO_x/FA_{0,8}Cs_{0,2}PbI_3/C60/ВСП+МХ/Cu$ с эффективностью преобразования солнечной энергии в 17,4% при использовании стандартизированной методики лабораторного измерения (стандарт светового спектра AM1.5G, плотность мощности излучения 100 мВт/см²);

5. Результаты проведённых измерений по стандартному протоколу ISOS-T-1-T80 проведения стресс-теста впервые доказали стабильностью в 1080 часов непрерывной работы ПСЭ_{МХ}, для дальнейших измерений достигнута стабильность в 1750 часов при измерениях под солнцем по протоколу ISOS-L-2-T80 (shelf life) в цикле 24 - 48 часов и 2300 часов непрерывной работы при температуре $63 \pm 1,5$ °C T80 по стандартному протоколу ISOS-L-2-T80 (MPPT tracking), что создаёт предпосылки развития технологии для производства.

Результаты внедрения

Разработанные методики синтеза наночастиц SnO_2 из оксалата олова, такая что позволяет получать наночастицы SnO_2 методом химического осаждения из предварительно полученного оксалата олова при последующем отжиге с $T = 600$ °C и времени до 4 часов, характеризующиеся средним размером 40–60 нм и синтеза наночастиц ZnO в анизотропной смеси щелочи и метанола, такая что позволяет получать наночастицы ZnO золь-гель методом при температуре 60 °C, характеризующиеся средним размером в 20–40 нм были внедрены ООО «Функциональные наноматериалы» (акт №1 от 04.12.2024 года). В ходе применения методик были отработаны опытно-промышленные регламенты получения нанопорошков оксидов олова и цинка для применения в качестве пигментов – наполнителей лакокрасочных материалов со специальными свойствами. Также результаты, полученные в работе, были отражены в отчётных НИР по программе аспирантуры на кафедре ФНС и ВТМ НИТУ МИСИС и при выполнении грантов: АААА-А20-120102690035-3 от 26.10.2020 «Прототипы солнечных батарей (третьего поколения) с повышенной стабильностью на основе неорганических мезоструктур и гибридных материалов»; АААА-А20-120100290105-3 от 02.10.2020 «Двумерные полупроводниковые структуры на основе халькогенидов и карбидов переходных металлов для новых типов оптоэлектронных устройств и сенсоров»; 121050400035-3 от 04.05.2021 «Квази-одномерные и двумерные структуры на основе халькогенидов и карбидов переходных металлов для тонкопленочной электроники»; 121050500043-7 от 05.05.2021 «Новые архитектуры каскадных фотопреобразователей на основе галогенидных полупроводников»; МЕГАГРАНТ Правительства РФ «Широкоформатные полупрозрачные солнечные панели с использованием

стабильных перовскитных архитектур» (Договоры о гранте 074-02-2018-327 от 17.05.2018, 075-15-2019-872 от 15.05.2020, 075-15-2021-635 от 10.06.2021).

Методология и методы исследования

Для формирования результатов работы были использованы следующие методы исследования полученных материалов, суспензий для сборки ПСЭ и пленок: сканирующая электронная микроскопия с приставкой энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа, просвечивающая электронная микроскопия, теромограмметрия, измерения размеров частиц методом динамического рассеяния света (ДРС), ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием, рентгенофазовый анализ (РФА), Оже-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

Проведены измерения: световой и темновой вольт-амперных характеристик солнечных элементов (включая статистическую обработку выходных параметров), гистерезиса вольт-амперных характеристик перовскитных солнечных элементов, проведено отслеживание точки максимальной мощности под воздействием светового излучения (MPPT tracking), проведено измерение стабильности инкапсулированных перовскитных солнечных элементов на воздухе по протоколам термического и светового теста ISOS-T и ISOS-L.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработка методики подготовки состава дисперсии и маршрута нанесения для электрон-транспортного слоя ПСЭ для концентраций максенов $Ti_3C_2T_x$ от 0,50 мг/мл до 5 мг/мл в растворе батокупроина (BCP), с показанной по результатам рентгенофазового анализа интеркаляцией органических молекул с частицами MXene, обеспечивающий улучшение КПД устройств до 7% при концентрации 0,75 мг/мл.

2. Создание в электрон-транспортном слое ПСЭ механического барьера из «пластин» $Ti_3C_2T_x$ с более высокой твёрдостью, что увеличивает срок службы устройств с 375 часов до 1060 часов работы при моделировании реальных условий эксплуатации по стандартному протоколу ISOS-T-1-T80 проведения стресс-теста ввиду снижения ионной диффузии перовскита в процессе деградации.

3. Пятикратное увеличение стабильной работы устройств, равное 2300 часам непрерывной работы при температуре $63 \pm 1,5$ °C T80 по стандартному протоколу ISOS-L-2-T80 (MPPT tracking) и увеличение срока службы с 960 часов до 1750 часов по протоколу ISOS-L-2-T80 (shelf life) в цикле 24 - 48 часов ввиду использования двукатионного перовскита с добавлением Cs^+ в рамках катионной инженерии фотоактивного слоя для повышения стабильности кристаллической решётки в сочетании с инъекцией двумерных частиц $Ti_3C_2T_x$, характеризующихся проводимостью порядка 10^4 См/см⁻¹.

4. Результат исследования фотоиндуцированных деградационных процессов на границе раздела $Ti_3C_2T_x$ (максены)/перовскит с регистрацией взаимодействия азота с поверхностью MXene и параллельным увеличением доли гидроксогрупп в образце, что способствует снижению работы выхода $Ti_3C_2T_x$, и улучшению локализованного стока зарядов из фотоактивного слоя с течением времени.

Достоверность теоретически и практически значимых результатов работы была признана мировым научным сообществом в области исследования при публикации материалов в рецензируемых научных журналах, индексируемых в

Scopus, РИНЦ и входящих в перечень ВАК. Достоверность представленных в диссертационном исследовании результатов была оценена с применением протоколов, утверждённых по результатам International Summit on Organic Photovoltaic Stability (ISOS) и проведённого сравнительного анализа результатов зарубежных групп.

Апробация работы

Результаты работы были успешно представлены на двух международных конференциях: International Conference on Perovskites for Energy Harvesting: from Fundamentals to Devices (PERENHAR) 2020. – online; Materials for Sustainable Development Conference (MATSUS). – Spain. – 2022.

Личный вклад

В диссертации представлен анализ экспериментальных и теоретических результатов научно-исследовательской работы, выполненной автором на кафедре функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, кафедре полупроводниковой электроники и физики полупроводников и в лаборатории перспективной солнечной энергетики НИТУ МИСИС. Автором лично проведён анализ литературы по тематике исследования, проведён синтез оксидов металлов, разработка состава дисперсий и разработка маршрута их внедрение в ПСЭ. Автором лично проведена пробоподготовка образцов для измерений и осуществлён полный цикл сборки ПСЭ, с последующей характеристикой и проведением экспериментов по изучению стабильности устройств. Самостоятельно и полностью описаны результаты исследований и измерений, произведены аналитические расчёты и оценка результатов. Сделаны выводы по результатам работы. Полностью проведена теоретическая и практическая работа для подготовки научно-исследовательской (диссертационной) работы.

Публикации

По материалам и основному содержанию работы опубликовано **4** научные работы в научно-технических журналах и трудах конференций, из них **2** в научно-технических журналах, находящихся в базах данных Scopus и РИНЦ, и **один** патент на изобретение полупроводниковых тонкопленочных гибридных фотопреобразователей.

Объем и структура работы

Текст работы содержит введение, аналитических обзоров, подробное описание методов и методик измерения и три главы с результатами исследования. Диссертация изложена на 144 страницах, включает 66 рисунков, 11 таблиц, 10 формул и 167 источников литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение диссертационного исследования работы содержит оценку развития тонкопленочных устройств преобразования солнечной энергии. Особо отмечено развитие перовскитных солнечных элементов, как наиболее перспективной и стремительно развивающейся области. В рамках введения установлены основные научно-технические проблемы области и пути их решение, поставлена цель и обоснованы задачи диссертационного исследования. Результаты проведённой работы характеризуются научной новизной, теоретической и практической

значимостью и опубликованы в ведущих высокорейтинговых журналах области исследования.

Глава 1 посвящена теоретической оценке области исследования и содержит обзор литературы по текущим перспективам развития альтернативных источников энергии. В подразделе приводятся как экономические показатели развития области, так и наиболее важные вехи развития технологий преобразования солнечной энергии, включая оценку развития технологий солнечных элементов начиная с кремниевых пластин. Основные предпосылки по увеличению срока службы и стабильности перовскитных солнечных элементов скрыты в структурной и энергетической комплементарности плёнок солнечного элемента, в связи с этим четвёртое поколение преобразователей включает внедрение в слои солнечного элемента функциональные материалы, например использование квантовых точек, углеродных нанотрубок, фуллеренов, 2D-материалов.

Следующей ступенью в развитии и улучшении транспортных характеристик слоя является внедрение функциональных материалов. В 2011 году Гогоци и соавторы открыли относительно новую ветвь двумерных материалов, которые называются MXene. MXene относится к большому семейству двумерных карбидов, нитридов и карбонитридов переходных металлов с химической формулой $M_{(n+1)}X_nT_x$ ($n=1,2,3$), где M представляет собой переходный металл (например, Ti, Ta, Mo, Cr, Zr, Hf, Nb), X – углерод и/или азот и T_x – поверхностные функциональные группы (такие как -O, -OH, -F и -Cl). На сегодняшний день более 30 видов материала были экспериментально синтезированы селективным травлением кислотой и последующей эксфолиацией. Из-за большого разнообразия переходных металлов и поверхностных функциональных групп, физические и химические свойства максенов считаются сильно изменчивыми и адаптируемыми к требованиям эксплуатации.

Освещённое в работе направление исследований, включая получение и интеграцию карбидов металлов в перовскитные солнечные элементы проведено с целью развития перспектив использования максенов в устройствах электроники. В настоящее время мировой рынок MXene оценивается в 26,4 миллиона долларов и, по прогнозам, к 2027 году достигнет 121,5 миллиона долларов. Учитывая текущие и будущие применения MXene, а также проблемы в решении существующих научно-исследовательских задач, были сформулированы выводы по литературному обзору, цель и задачи работы.

Глава 2 содержит перечень материалов и методов, используемых в лабораторных исследованиях, необходимых для полного цикла сборки перовскитных солнечных элементов. Технологический маршрут представлен от синтеза материалов и получения дисперсий до методов нанесения слоев и технологии инкапсуляции устройств с различными интерфейсами. В главе приводится полный перечень методов исследования материалов и образцов, включающий сканирующую и просвечивающую микроскопию, проведение термогравиметрического анализа и измерение размера частиц в дисперсиях методом динамического светорассеяния, получение ИК-, Оже, РФЭС -спектров и электронных дифрактограмм с образцов материалов и плёнок.

Ввиду междисциплинарных технологических задач по сборке солнечных элементов, в главу включены методологические основы проведения измерений

ВАХ и (MPPT tracking), подробно описаны протоколы ISOS-L (измерение стабильности под воздействием светового излучения), ISOS-T (измерение стабильности под воздействием теплового излучения) и ISOS-D (измерение ВАХ в цикле 12-24 часа) оценки стабильности работы устройств по принятым мировым сообществом стандартам в области перовскитной фотовольтаики.

Глава 3 включает результаты исследования маршрутов получения полупроводниковых наноразмерных оксидов металлов и, отработанные в ходе экспериментов, маршруты внедрения наночастиц SnO_2 , ZnO_x , CoO_x в ПСЭ.

Технологический маршрут измерений и контроля образцов для создания слоя в перовскитном солнечном элементе включал контроль морфологии частиц (ПЭМ), подбор дисперсионной среды и контроль стабильности дисперсии, далее – технологию и параметры нанесения слоя и, в заключении, измерение ВАХ, расчёт коэффициента заполнения и эффективности преобразования энергии солнечного элемента. В результате экспериментов удалось синтезировать наноразмерные частицы SnO_2 от 20 до 50 нм, получить на их основе стабильные дисперсии в п-бутаноле, концентрацией до 20 мг/мл.

Результатом стало создание пленок SnO_2 методами напыления (аэрографии) и спин-котирования на воздухе с последующим отжигом при температуре 60 °С в течение 5 минут в устройствах ПСЭ. Оператором в работе были проведены сборки образцов конфигурации ИТО/NiO/MAPbI₃/PCBM/VSP/Ag (устройство сравнения) и ИТО/NiO/MAPbI₃/PCBM/SnO₂/Ag, позволившие получить эффективность нового интерфейса соизмеримую с эталонным образцом. При успешной реализации нанесения слоев, показано улучшение тока и рост коэффициента заполнения. На примере оксида олова был успешно апробирован и оптимизирован технологический маршрут от этапа синтеза наночастиц до сборки ПСЭ. В результате, по аналогичной технологии для наночастиц CoO_x был использован метод напыления слоя на воздухе для сборки устройств ИТО/CoO_xnp/MAPbI₃/PCBM/VSP/Ag.

Полученные на образцах результаты показали значительное снижение КПД устройств, вызванное снижением напряжения на образцах, основной причиной которого может быть как снижение доступности солнечного излучения к фотоактивному слою за счёт оптической плотности оксида кобальта, так и нарушения морфологической целостности слоя и сопряжённости слоев в ПСЭ.

Заключительным этапом работы была интеграция пленок ZnO_x в устройства ПСЭ. В работе были проведены сборки образцов конфигурации ИТО/NiO/MAPbI₃/PCBM/VSP/Ag (устройство сравнения) и ИТО/NiO/MAPbI₃/ZnO_xnp/Ag.

Практика и результаты внедрения наноразмерных оксидов металлов в ПСЭ как в качестве ДТС так и ЭТС показала достаточно хорошие перспективы для оксида олова (IV) с применением жидкофазной низкотемпературной технологии формирования слоя оксида на воздухе. Внедрение оксидов кобальта и цинка тоже стали немаловажным исследованием в выявлении тех или иных проявлений влияния морфологии слоя на характеристики ПСЭ и отработки этапов технологического маршрута создания ПСЭ.

Глава 4 описывает результаты применения жидкофазного низкотемпературного способа нанесения двумерных функционализированных карбидов $Ti_3C_2T_x$ (MXene) в атмосфере на дырочно-транспортный слой NiO_x . Следует отметить нетривиальные полупроводниковые свойства

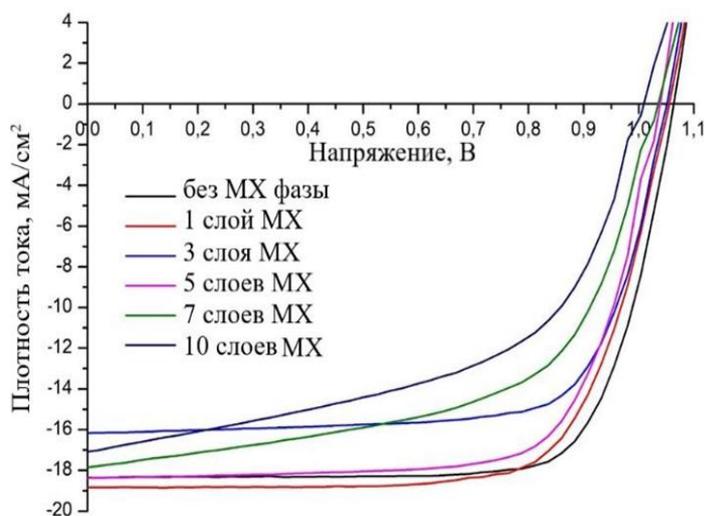


Рисунок 1. ВАХ солнечного элемента с включением MXene в дырочно-транспортный, поверх NiO_x

функционализованного карбида титана $Ti_3C_2T_x$, а именно варьирование значения энергии Ферми в зависимости от соотношения функциональных групп. Для оценки эффективности выбранной стратегии включения материала в слои ПСЭ, были измерены ВАХ устройств при разном количестве напыленных слоев на рисунке 1. По результатам измерений, образец, содержащий минимальное количество максенов имеет более высокое значение эффективности, на 3,5% выше, чем для образца сравнения. Коэффициент заполнения также имеет более высокие значения. Напряжение для

элементов эквивалентно. При увеличении концентрации максенов в элементе, напряжение, плотность тока, FF и эффективность постепенно снижаются, как видно из анализа данных, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики модельного солнечного элемента при напылении максенов на NiO_x

	V_{oc} , В	J_{sc} , mA/cm^2	FF, %	PCE_{max} , %
Без MX-фазы	1,05	18,83	72,09	14,25
1 слой MX	1,05	18,34	76,42	14,72
3 слоя	1,05	16,16	72,49	12,30
5 слоев	1,03	18,36	72,29	13,67
7 слоев	1,03	17,86	58,69	10,80
10 слоев	1,00	17,10	53,81	9,20

В результате постановки эксперимента по включению низкой концентрации MXene в структуру ПСЭ между дырочно-транспортным слоем и перовскитом, были выявлены три положительные тенденции:

1. Добавление MXene не приводит к значительным потерям солнечной энергии, попадающей на фотоактивный слой.
2. Добавление MXene снижает гистерезис ВАХ.
3. Добавление MXene улучшает сток носителей заряда, что положительно сказывается на рабочих параметрах ПСЭ.

В продолжении исследования проводились циклические измерения выходных характеристик устройств в течении 20 дней. Средние значения эффективности ПСЭ_{МХ} были сохранены, в то время как эффективность эталонного образца падала, что показало более быстрые процессы деградации в устройствах сравнения. В ходе проведённого исследования была доказана целесообразность добавления фазы МХене между дырочно-транспортным слоем NiO_x и пленкой перовскита MAPbI₃ для повышения эффективности и стабильности солнечных устройств во времени.

Наиболее значимые результаты работы, а именно влияние внедрения электрон-транспортного слоя ВСП – Мхене на эффективность и стабильность перовскитных солнечных элементов было исследовано в сравнении с эталонным ПСЭ с фотослоем FA_{0,8}CS_{0,2}PbI₃.

Численные результаты представлены в таблице 2, ВАХ на рисунке 2.

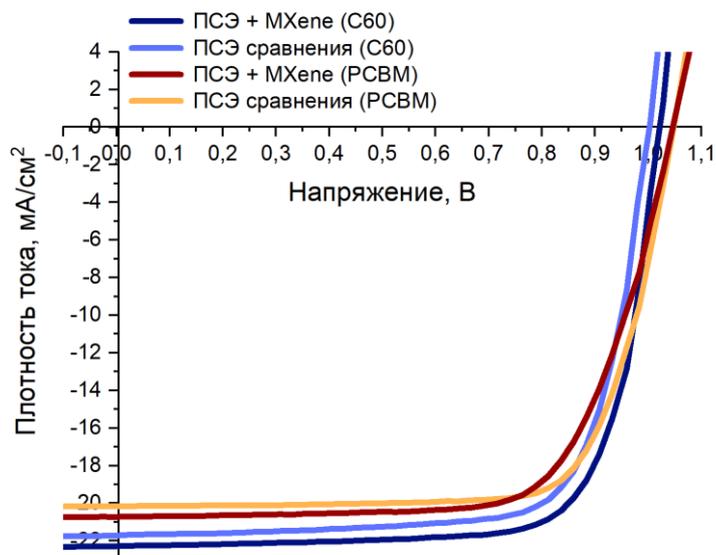


Рисунок 2. Характерные изменения ВАХ перовскитных солнечных элементов при внедрении слоя ВСП-МХене

Таблица 2 - Сравнение выходных характеристик солнечных элементов с внедрением максенов при использовании фуллеренов и их производных

ПСЭ	V _{oc} , В	J _{sc} , мА/см ²	FF, %	PCE _{max} , %
ПСЭ сравнения (С60)	1,00	21,75	75,68	16,46
ПСЭ +МХене (С60)	1,02	22,31	76,13	17,32
ПСЭ сравнения (РСВМ)	1,05	19,96	72,85	15,27
ПСЭ +МХене (РСВМ)	1,05	21,07	70,00	15,49

Исследование ПСЭ с внедрением электрон-транспортного слоя ВСП – Мхене отражает результаты серии стресс-тестов, включая пять измерений: выходные характеристики устройств (ВАХ), параметры гистерезиса, темновые ВАХ, подверженность деградации при повышенных температурах (термо-стресс) и деградация ПСЭ под постоянном источником освещения. Тенденция характерного изменения вольт-амперных характеристик при введении добавки функционализированного карбида титана Ti₃C₂T_x в ВСП приведена на рисунке 2.

Измерения были проведены в стандартных условиях спектра света AM1.5G при плотности мощности излучения 100 мВт/см². ВАХ приведены как для устройств включающих производные фуллеренов – РСВМ, так и напыленный слой фуллеренов (С60) для эталонных устройств. Эталонное устройство с РСВМ

продемонстрировало значения PCE 15,3% при $V_{oc} = 1,05$ В, $J_{cs} = 19,96$ мА/см² и FF = 72,85 %.

Улучшение значений эталонного устройства при напылении С60 зафиксировано для PCE – на 7 %, для V_{oc} на 2%, J_{cs} на 9 % и для FF – на 4 %. Учитывая данное улучшение, сравнение эффекта внедрения прослойки ВСП-МХене было проведено как для устройств с ЭТС – РСВМ, так и для устройств с слоем С60. По результатам измерения, было собрано одно из лучших устройств с слоем ВСП-МХене на С60 с значениями PCE 17,32% при $V_{oc} = 1,02$ В, $J_{cs} = 22,31$ мА/см² и FF = 76,13 %. Доказанное улучшение параметров ПСЭ с внедрением слоя МХене определило необходимость последующего изучения концентрационного влияния добавок МХене в электрон-транспортный слой. Единичные измерения не в полной мере отражают эффект внедрения прослойки ВСП-МХене, что определило накопление данных и представление результатов измерений выходных характеристик устройств в виде диаграмм размаха значений V_{oc} , J_{cs} , FF и PCE. Результаты эффективности преобразования энергии солнечным элементом приведены на рисунке 3. Средние выходные параметры ПСЭ_{МХ} при концентрации 0,75 мг/мл продемонстрировали увеличение всех выходных параметров по сравнению с эталонными ячейками.

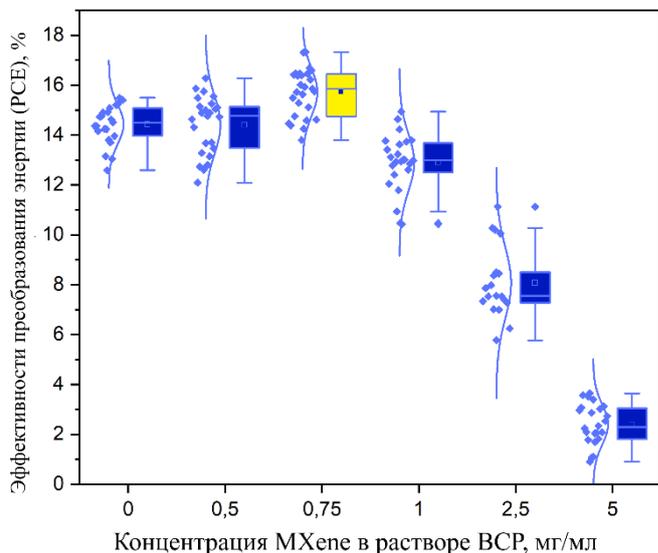


Рисунок 3. Статистические данные значений коэффициента заполнения и эффективности преобразования мощности для 24 пикселей ПСЭ со слоем ВСП-МХене с разной концентрацией МХ

стабильности инкапсулированных устройств ПСЭ₀ и ПСЭ_{МХ} при различных концентрациях и различном моделировании воздействия окружающей среды. Сохранение характеристик устройства в течение длительного времени работы – ключевой параметр в вопросах коммерциализации технологии. В работе была изучена способность к деградации при проведении двух стресс-тестов – термического и светового. Для проведения экспериментов были использованы инкапсулированные устройства, внешний вид которых представлен на рисунке 4.

Так для $V_{oc} = (1,04 \pm 0,01)$ В улучшение +0,03 В по отношению к эталонной ячейке, для $J_{sc} = (22,22 \pm 0,65)$ мА/см² (+1,05 мА/см²), FF = (77 ± 3) % улучшение +0,8% и PCE = (16,2 ± 0,63) % - улучшение +0,9%. Повышение значений плотности тока и напряжения при введении слоя ВСП-МХене косвенно указывает на эффективное выравнивание энергетической структуры интерфейса и лучший перенос носителей заряда.

Тестовые испытания ПСЭ по протоколам термического и светового воздействия ISOS-T и ISOS-L главы 5 описывает качественное исследование

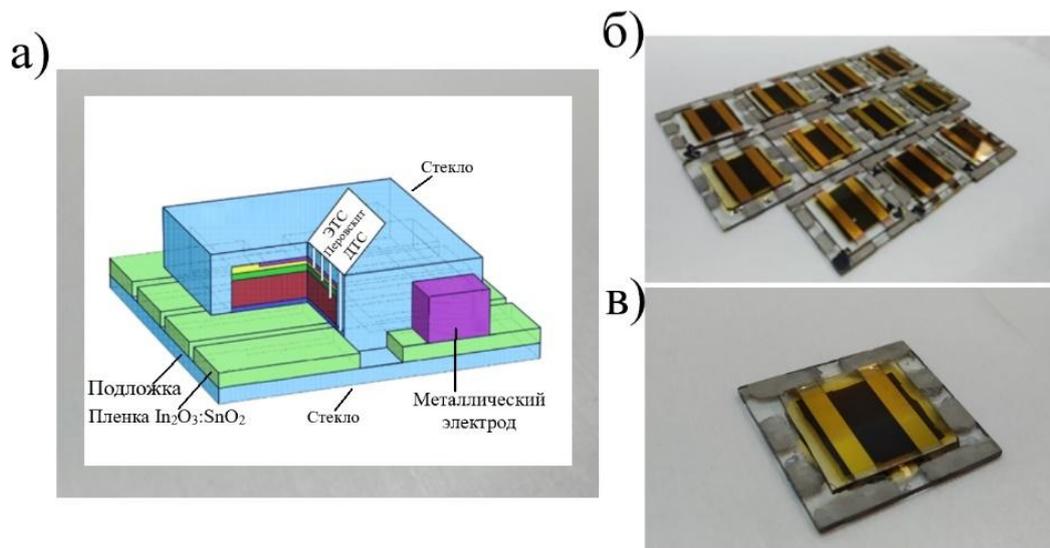


Рисунок 4. (а) структура инкапсулированного устройства и (б, в) внешний вид инкапсулированных ПСЭ

Качественное исследование инкапсулированных устройств ПСЭ₀ и ПСЭ_{МХ} при различных концентрациях было проведено по протоколу ISOS-T1. По результатам измерений, был доказан явный стабилизирующий эффект МХене. Добавка позволяет увеличить срок эксплуатации с 330 часов эталонной ячейки до 1080 ч для ВСП-МХене при концентрации 1 мг/мл.

Контроль взаимосвязанных выходных параметров солнечного элемента показал снижение плотности тока и падение напряжения на устройстве, что является следствием декомпозиции перовскитного слоя, результаты представлены на рисунке 5.

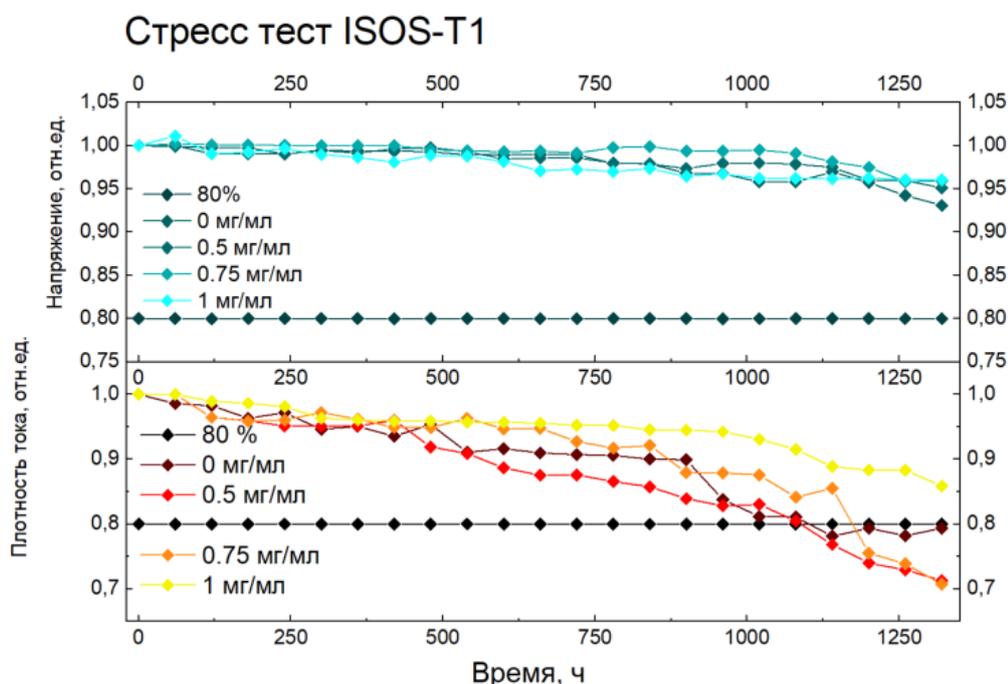


Рисунок 5. Зависимость выходных характеристик ПСЭ с концентрацией МХене в слое ВСП от 0 до 1 мг/мл для значений V_{oc} , J_{sc} от времени термического воздействия (ISOS - T1) для инкапсулированных устройств

Устройства с концентрацией добавки 0,75 мг/мл также показали улучшение стабильности в 2,4 раза до 790 часов. Результаты на рисунке 6 демонстрирует прямую зависимость снижения динамики деградации от концентрации МХене в проводящем слое при термическом стрессе.

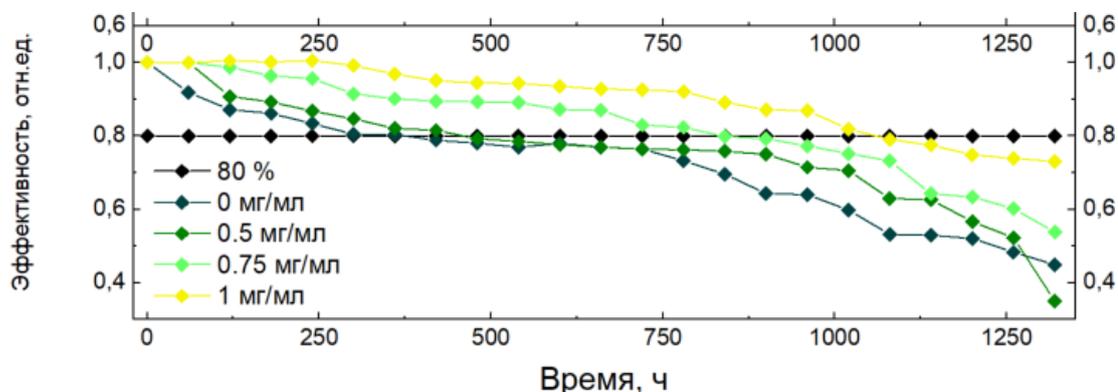


Рисунок 6. Зависимость выходных характеристик ПСЭ с концентрацией МХене в слое ВСП от 0 до 1 мг/мл для значений V_{oc} , J_{sc} , FF и PCE от времени термического воздействия (ISOS - T1) для инкапсулированных устройств

Изменения в эффективности преобразования солнечной энергии были в основном связаны с уменьшением J_{sc} и FF, в то время как V_{oc} был достаточно стабильным для всех конфигураций устройств со снижением примерно на 4–8% после 1300 часов нагрузки. Снижение тока на 20% (T80) эталонные устройства достигли за 1100 часов, в то время ПСЭ_{МХ} при 1 мг/мл продемонстрировал явное улучшение такого значения с уменьшением J_{sc} на 14% после 1300 часов термической нагрузки. Общая оценка влияния добавки на термическую стабильность показывает наиболее сильные измерения для коэффициента заполнения. У эталонных устройств снижение FF до 80 % проходит за 760 ч, тогда как для ПСЭ_{МХ} (0,5 мг/мл) и ПСЭ_{МХ} (0,75 мг/мл) это значение возросло до 1050 и 1200 ч соответственно, а для ПСЭ_{МХ} (1 мг/мл) превысило 1300 ч. Ввиду того, что коэффициент заполнения напрямую отражает последовательное сопротивление, процесс деградации описывается как уменьшение сопряженности слоев и химическая деградация на границах раздела. Тем самым становится хорошо объяснима повышенная стабильность устройств с наибольшей концентрацией максенов - 1 мг/мл, а не 0,75 мг/мл, выполняющих роль кросс-структуры в проводящем слое.

Исследование инкапсулированных устройств ПСЭ₀ и ПСЭ_{МХ} при различных концентрациях было проведено по протоколу ISOS-L2, результаты представлены на рисунке 7. Существенное снижение, в два этапа, происходит в значениях тока для эталонных устройств при 740 часах и 1430 часах, интерпретируемое как резкие рекомбинационные потери при дефектообразовании в слое перовскита.

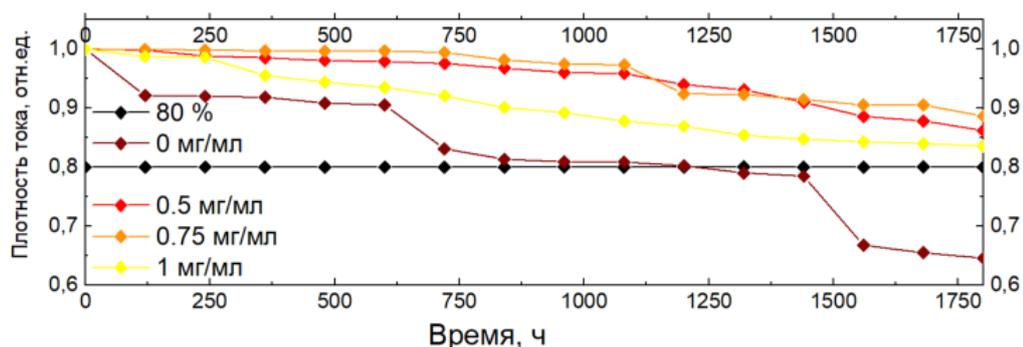


Рисунок 7. Зависимость выходных характеристик ПСЭ с концентрацией MXene в слое ВСР от 0 до 1 мг/мл для значений J_{sc} от воздействия солнечного излучения (ISOS- L2) для инкапсулированных устройств

Добавление максенов облегчает сток зарядов, там самым выравнивая линию снижения плотности тока со временем. Значения эффективности снижаются на 20% в течение 1750 часов эксперимента при концентрации добавки в 0,75 мг/мл и в течение 1150 часов деградации для ПСЭ₀. В результате проведения эксперимента по протоколу ISOS-L2, стабильность перовскитных устройств была увеличена при добавлении максенов в 1,5 раза, результаты представлены на рисунке 8.

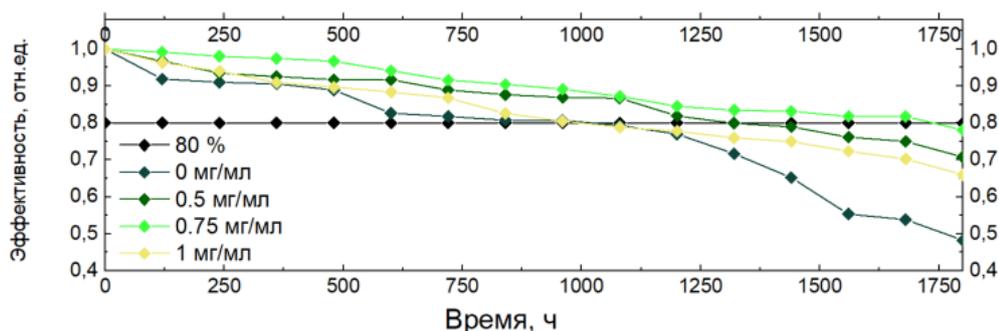


Рисунок 8. Зависимость выходных характеристик ПСЭ с концентрацией MXene в слое ВСР от 0 до 1 мг/мл для значений PCE от воздействия солнечного излучения (ISOS- L2) для инкапсулированных устройств

Заключительные результаты тестовых испытаний по отслеживанию точки максимальной мощности при постоянном освещении по протоколу ISOS-L2. Отслеживание точки максимальной мощности при постоянном освещении выполнялось для наиболее эффективной конфигурации устройства MX (0,75 мг/мл) и сравнивалось с эталонными ПСЭ₀. Данный эксперимент объединяет как световое, так и тепловое воздействие (порядка 65 °C) на устройство, находящееся при постоянной нагрузке.

Постоянное применение внешней нагрузки, светового и теплового стресса привело к снижению значений P_{max} эталонных ПСЭ₀ до уровня T80 в течение 460 часов. Использование MXenes (0,75 мг/мл) для композитного промежуточного слоя с ВСР значительно повысило стабильность МРРТ до значений более 2300 часов (в 5 раз больше по сравнению с эталоном), что стало новым результатом в области перовскитных солнечных элементов.

В заключении работы содержатся основные достигнутые результаты и перспективы разработки перовскитных солнечных элементов:

1. Проведённая в настоящей работе оценка теоретических расчётов и лабораторных исследований внедрения наноразмерных оксидов и карбидов металлов совместно с органическими стабилизаторами в ПСЭ позволила создать работающие технологические маршруты для новых интерфейсов с применением низкотемпературных технологий формирования слоев, что в перспективе будет снижать затраты на производство устройств.

2. Полученные результаты комплексного теоретического анализа параметров, влияющих на стабильность ПСЭ, позволили смоделировать и провести измерения лабораторных инкапсулированных образцов ПСЭ в условиях эксплуатации согласно утверждённым в мировой практике маршрутам с улучшением характеристик эффективности. Вместе с эффективностью значительно повышена стабильность устройств, как характеристика, определяющая возможность эксплуатации ПСЭ в реальных условиях.

3. По результатам лабораторного моделирования процессов деградации перовскитного солнечного элемента с комплексным промежуточным слоем ВСР-МХене методами РФЭС и Оже-спектроскопии была установлена роль $Ti_3C_2T_x$ (МХене) в снижении накопления и поляризации заряда на границе раздела перовскит-транспортный слой и в создании механического барьера, препятствующего диффузионным процессам, что положительно сказывается на повышении плотности тока на устройствах и как следствие обеспечивает рост мощности.

4. Исследование интерфейса ИТО/ NiO_x / $FA_{0,8}Cs_{0,2}PbI_3/C60/BCP+MX/Cu$ с внедрением двумерных частиц $Ti_3C_2T_x$, предварительно диспергированных в растворе батокупроина, показало характерное изменение РФЭС спектров в процессе фотодеградации, что соответствует протеканию процессов взаимодействия азота с поверхностью МХене и параллельного увеличения доли гидроксогрупп в образце соответствующее нелинейному снижению работы выхода $Ti_3C_2T_x$ следствием которого стало облегчение локализованного стока заряда из электрон-транспортного слоя.

5. Результаты проведённых измерений по стандартному протоколу ISOS-T-1-T80 проведения стресс-теста впервые доказали стабильностью в 1080 часов непрерывной работы ПСЭ_{МХ}, для дальнейших измерений достигнута стабильность в 1750 часов при измерениях под солнцем по протоколу ISOS-L-2-T80 (shelf life) в цикле 24-48 часов и 2300 часов непрерывной работы при температуре $63 \pm 1,5$ °C T80 по стандартному протоколу ISOS-L-2-T80 (MPPT tracking), что создаёт предпосылки развития технологии для производства.

6. Ввиду полученных в работе значительных улучшений стабильности перовскитных солнечных элементов и выявленных причин, способствующих улучшению характеристик, необходимо продолжить работы по изучению влияния химического состава и электрических свойств 2D-материалов и расширить в первую очередь перечень максенов, внедрённых в структуру ПСЭ. В данном направлении требуется провести как моделирование процессов внедрения и взаимодействия 2D – материалов со слоями ПСЭ, так и выявление регулярных закономерностей или существенных улучшений в ходе проведения экспериментов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Transition metal carbides (MXenes) for efficient NiO-based inverted perovskite solar cells / D. Saranin, S. Pescetelli, A. Pazniak, D. Rossi, A. Liedl, **A. Yakusheva** e.a. // *Nano Energy* . – 2021. – V. 82 . – P. 105771 (0,75 п.л./0,125 п.л.)
2. Photo Stabilization of p-i-in Perovskite Solar Cells with Bathocuproine: MXene / **A. Yakusheva**, D. Saranin, D. Muratov e. a. // *Small*. – 2022. – V. 18. – P. 2201730 (0,625 п.л./0,5 п.л.)
3. Способ получения полупроводниковых тонкопленочных фотопреобразователей на основе галогенидных перовскитов / **Якушева А.С.**, Саранин Д.С., Муратов Д.С. // Патент № RU 2775160 от 2022.06.28 (1,375 п.л./0,625 п.л.)
4. The MXenes/BCP composite electron-transporting interlayer for the stabilization of inverted PCS // **A. Yakusheva**, D. Saranin, D. Muratov, H. Pazniac, D.Kuznetsov and A. Di Carlo. // *PERENHAR 2020*. – online (0,0625 п.л/0,0625 п.л.).
5. Halide perovskite modules and panels / A. Di Carlo, D.Saranin, S. Le, **A. Yakusheva** e.a. // *Materials for Sustainable Development Conference (MATSUS)*. – Spain. – 2022. (0,0625 п.л./ 0,01 п.л.)