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

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

АВТОРЕФЕРАТ
Диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант: д.т.н., профессор Таперо Константин Иванович

Москва 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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-сенсибилизаторах, 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 высокопроизводи-

тельных 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). 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 жидкофаз-

ного 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.

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 применение 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 ~0.1 $см^2$ (лабораторные ячейки) до ~100 $см^2$ (полупромышленные модули) с применением промышленных технологических процессов.

В перовскитных СБ используются архитектуры различной конфигурации, но именно p-i-n структура обеспечивает возможности низкотемпературного получения и подавления динамики процессов обогащения гетерограниц подвижными зарядами (ионные дефекты). Сочетание разнородных тонкопленочных материалов на основе оксидов (нанокристаллический NiO p-типа), органических низких молекул (C_{60} и его производные), поглощающих перовскитов ($APbI_3$, где A- органический катион метил амина (CH_3NH_3); формамидина $CH(NH_2)_2$ или цезия 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 p- и n- 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 кон-

троля 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 использование 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 структурирования 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 щелевой экструзии с вытягиванием), обеспечивающих возможность внедрения пассивационных прослоек и легирующих агентов для высокоэффективных перовскитных модулей.
5. Разработать методы 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, $CH(HN_2)_2Cl$ 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 х 100 мм, выполненных по жидкофазной технологии, с мощностью от 4.7 до 6.4 Вт в виде раскладываемого матерчатого пенала (600 х 400 мм) и жесткой панели на химически упрочненном стекле (500 х 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 цикличного послойного нанесения пленок перовскитного ФЭП позволили разработать прекурсор для жидкофазного получения оксидных зарядо-транспортных материалов для перовскитных ФЭП p-i-n 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 p-типа).
3. 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 (PCT) № 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; CN 201980034403.9 от 20.11.2020 (опублик. от 08.01.2021 № CN 112204764 A); EP 19903621.1 от 11.11.2020 (опублик. от 12.10.2022 № EP 3903361 A4).
4. 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).
5. 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).
6. 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).

7. Разработаны технологические режимы масштабирования жидкофазной технологии перовскитных модулей и батарей p-i-n 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.

8. 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, вольтамперомметрии, 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 nn+ -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 х 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 натурных 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 натурных испытаний. По результатам исследований диссертации опубликована 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 (Q1, Q2) 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 патентов 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 наноэлектроника в курсе «Перспективная фотовольтаика», а также в программе англоязычной магистратуры 22.04.01 Science and materials of Solar Energy.

Практическое использование работ представлено в главе 5, описывающей апробации 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 непосредственно 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 Optoelectroni cs (PSCO- 2018) Лозанна, Швейцария, 30 сентября 2018; 11th International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics Рим, Италия, 12.05.2019; HOPE PV 2021 Черноголовка, 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. Черноголовка; 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).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, которые изложены на 259 страницах, включающих 164 рисунка, 21 таблицу, список использованных источников из 285 наименований отечественных и зарубежных авторов, 3 приложения на 6 страницах.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному консультанту, проф. д.т.н. Таперо Кон-

стантину 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 Солюшнс).

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследования, решаемая научная проблема, определены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описана методология и методы исследования, данные апробации работы, представлены положения, выносимые на защиту, сведения о практической реализации результатов диссертации, личный вклад соискателя и соответствие паспорту научной специальности.

Первый раздел посвящен обзору современного состояния отрасли наземной фотовольтаики, мотивации переходу к ФЭП нового поколения и формулировки ключевых проблем разработки современных солнечных батарей. Был проведен анализ состоянию развития индустрии на начало 20-х годов XXI века. Общий объем выпуска фотовольтаических модулей превысил 190 ГВт (рисунок 1) [1]. 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[2,3].

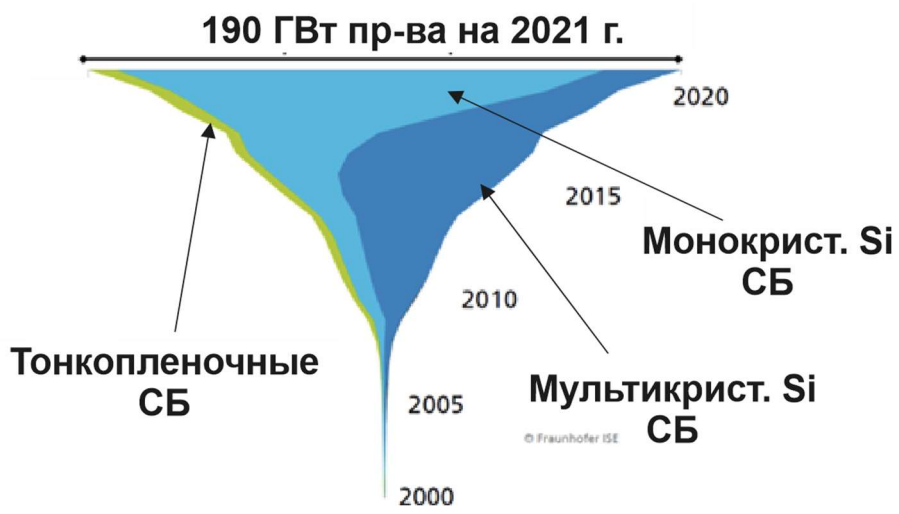

Рисунок 1 – Распределение рынка фотовольтаики по основному материалу на период 2000 – 2020х гг. [1]

В разделе детально анализировались причины текущего доминирования технологии на основе кристаллического кремния (1-е поколение) солнечной энергетике по ключевым причинам [2,3]: Технологическая зрелость; высокая эффективность. Монокристаллические

кремниевые солнечные элементы демонстрируют КПД- 15–24 %[4], а поликристалличе-ские - 13-18 %[4]. Эти относительно высокие показатели эффективности по сравнению с ранними тонкопленочными технологиями сделали кристаллические кремниевые элементы более релевантными для масштабного развертывания и максимизации выработки энергии.

Тонкопленочные солнечные элементы, такие как аморфный кремний (a-Si)[5], тел-лурид кадмия (CdTe)[5] и селенид меди индия галлия (CIGS) (все относятся ко второму поколению), имеют более низкие коэффициенты полезного действия (менее 19% в панель-ном исполнении) по сравнению с кристаллическими кремниевыми элементами, но предла-гают преимущества в виде гибкости, малого веса и потенциально более низких производ-ственных 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 кро-вельная черепица, фасады и окна)[6].

– Портативные и мобильные применения (легкий вес и гибкость тонкопленочных сол-нечных элементов делают их подходящими для портативных и мобильных применений, та-ких как зарядные устройства, туристическое снаряжение и пр.)[7].

Далее приводятся данные о новых технологиях тонкопленочных ФЭП, которые находят на стадии лабораторных исследований или опытного производства: перовскитные солнечные элементы[8]; солнечные элементы на квантовых точках[9,10]; органические ФЭП[11]. После описания новых технологий фотовольтаики формулируется проблематика для их развития. Главной мотивацией в развитии новых тонкопленочных технологий явля-ется 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 себе-стоимости. Приводятся обширные данные полупроводниковых свойств гибридных перов-скитов, которые имеют более предпочтительные фотоэлектрические и транспортные харак-теристики, которые приближают это технологию по производительности к кремниевым

аналогам. Общая формула ГП – ABX_3, где A- органический катион (метил амин, формамидин) или цезий, B- свинец, X – йод, бром или хлор. Перовскитные ФЭП – тонкопленочные устройства. Слои галогенидных перовскитов являются микрокристаллическими и содержат дефекты на границах зерен. Типичная плотность дефектов находится в диапазоне от 10^{13} до 10^{16} $см^{-3}$, 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[12]. Запрещенная зона ГП настраивается в диапазоне от 1.45 до 2.2 эВ при варьировании катионно-анионного состава молекулы. Перовскиты с узкой запрещённой зоной[13,14] — 1,2–1,3 эВ — создаются с использованием Sn и Pb в B-катиона. Основная проблема для перовскитов на основе Sn–Pb — окисление Sn^{2+}, что приводит к дефектам[15]. Стратегии, исключающие метиламин (MA), более релевантны для разработки термически стабильных перовскитов с широкой запрещённой зоной, так как молекула MA 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 ШЗЗ в релевантном приближении (от 1.5 до 1.6 эВ) к оптимуму предела Шоккли-Квайссера (1.34 эВ)[16].
- Относительно низкие концентрации дефектных центров и подавленные темпы безызлучательной рекомбинации[17].
- Амбиполярный транспорт фотоносителей в пленках ГП[18] с собственной проводимостью, высокие значения диффузионных длин (до нескольких микрон)[19,20].
- Низкие потери в эффективности сбора фотоносителей на гетероструктурах с нанокристаллическими и аморфными органическими и оксидными полупроводниками[21].

Для лабораторных конфигураций перовскитных ФЭП (площадь менее 1 $см^2$) ведущие научные группы сообщают о высоких значения КПД при стандартных условиях в диапазоне от 20 до 26%[22], 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, 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[23]. Модульное соединение для тонкопленочных ФЭП подразумевает структурирование на отдельные ячейки. Известно о применении литографических методов, но серийных выпуск модулей стандартных типоразмеров проводится с применением лазерной абляции.

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, Применение жидкофазной технологии получения приборных структур на основе ГП позиционируется главных 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 проявлявшихся в снижении стабильности эксплуатационных характеристик стоит отнести:

1) Стремительные процессы разложения перовскитной молекулы[24–26] 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).
3) Образование ионных дефектов, которые обогащают интерфейсы гетероструктур в электрическом поле, индуцируют процессы электрохимической коррозии, окисления контактов, галогенизации и пр.

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. Делается вывод, что гибридные галогенидные перовскиты обладают необходимым набором полупроводниковых свойств, а технология имеет существенный технико-экономический потенциал достижения низкой себестоимости производства. Также приводится анализ о разработках на стадии пилотного производства, типовых приборных структур и технологически аспектах масштабирования.

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).

Раздел описывает последовательную разработку жидкофазной технологии ФЭП p-i-n архитектур. В частности, описываются комплексные исследования синтеза прекурсора для жидкофазного получения NiO методом термического разложения для p-i-n архитектур с типовым однокатионным перовскитов $MAPbI_3$ (Рисунок 2).

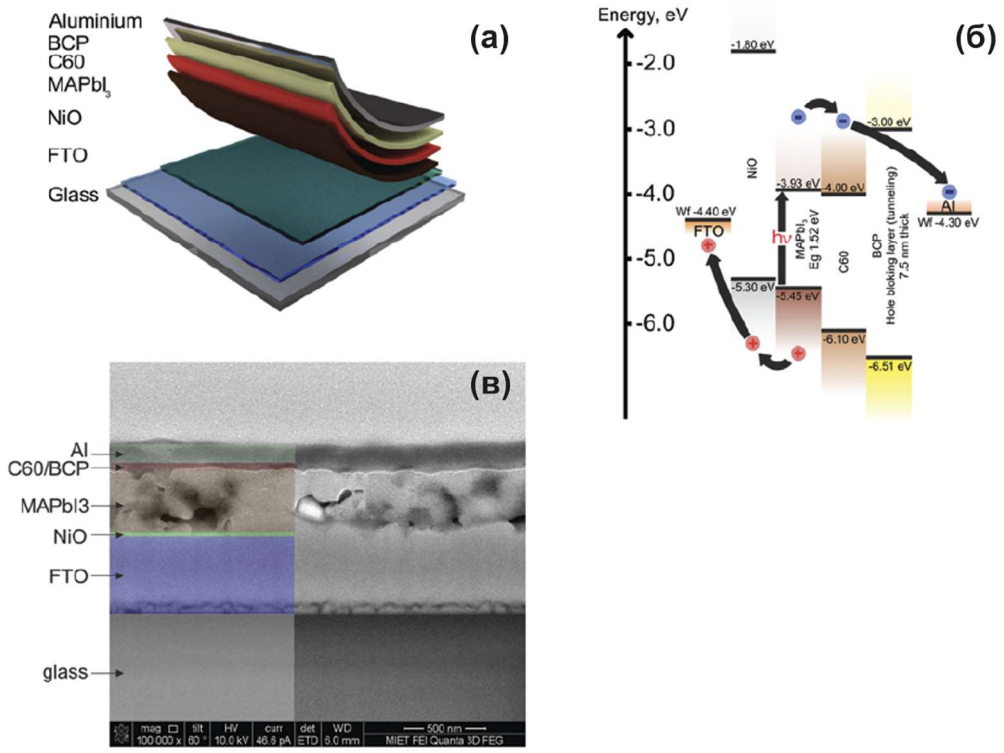

Рисунок 2 - (а) Архитектура устройства в конфигурации p-i-n FTO/NiO/$MAPbI_3$/C_{60}/BCP/Al, (б) Схематическая диаграмма энергетических зон изготовленной солнечной ячейки, (в) Изображение поперечного сечения устройства

Далее приводятся исследования по влиянию методов получения NiO ДТС разными способами, включающие золь и термическое разложение (торцевое сечение пленок представлено на рисунке 3). В ходе исследований было показано, что инвертированные перовскитные ФЭП с использованием NiO ДТС могут быть высокоэффективными в условиях низкой освещенности. В зависимости от способа осаждения NiO возможно применение как высокотемпературного процесса (300 °C для компактного NiO), так и низкотемпературного (<100 °C) метода нанесения для наночастиц. При освещенности 1000 Лк плотность мощности достигла 90,2 мкВт/см² для устройства с компактным NiO, тогда как ячейки на основе наночастиц NiO показали значение 71,6 мкВт/см² при тех же условиях. Различия в плотности мощности объяснялись особенностями электрических, оптических и морфологических характеристик слоев NiO. При этом подход можно легко масштабировать до 1 см² без снижения эффективности, что обеспечивает стабильную производительность при переходе от малой к большой площади.

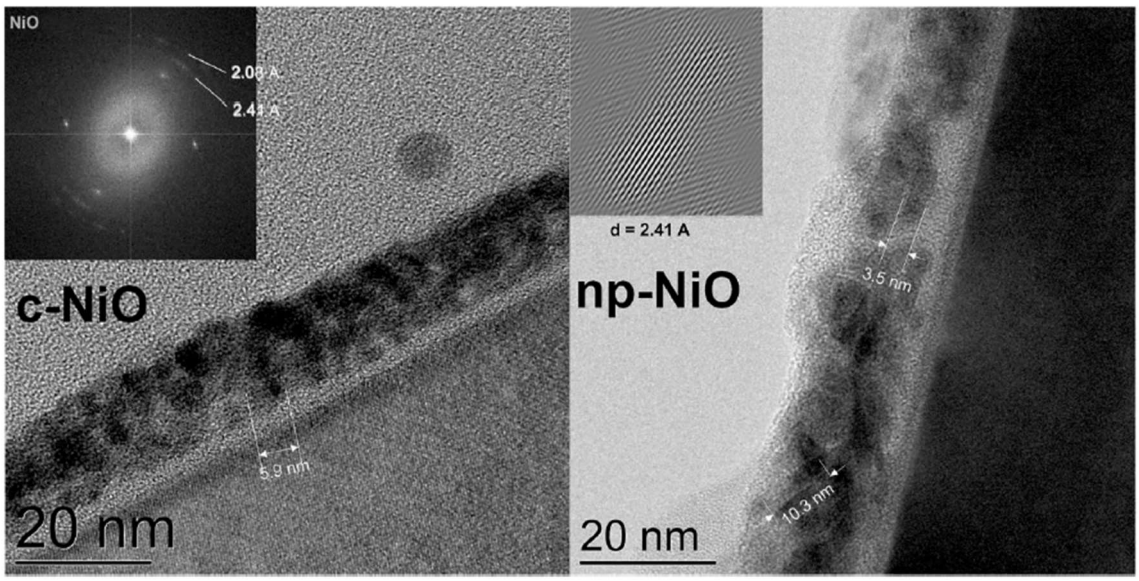

Рисунок 3 - Изображения ТЭМ- ВР торцевых сечений компактного NiO (к-NiO) слева и слоя NiO из наночастиц (НЧ-NiO) справа на кремниевых подложках.

После первичной валидации эффективного применения ЖФ методов получения эффективных гетероструктур NiO/перовскит был проведен анализ факторов, требующих оптимизации. Несмотря на использования перовскита $MAPbI_3$ с ШЗЗ 1.55 эВ, напряжение холостого хода ПСЭ 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.

Рассматривалась задача разработки конфигурации двойного дырочного слоя NiO/CuI для эффективной пассивации поверхности NiO (рисунок 4). По результатам измерений переходный процессов в режиме короткого замыкания (TPC), прослойка CuI снизила концентрацию ловушек и устранила паразитное накопление заряда, ограничивающее поток зарядов. Это способствовало лучшей инжекции дырок и повышает стабильность ячейки за счет защиты интерфейса ДТС/перовскит от деградации. Использование CuI также улучшило напряжение холостого хода (Vxx) с 1,02 В до 1,07 В, увеличило шунтирующее сопротивление шунта (R_{sh}) на 50%, снизило последовательное сопротивление (Rs) на 30% и, в итоге, повысило КПД солнечного элемента на 10% относительно опорных результатов.

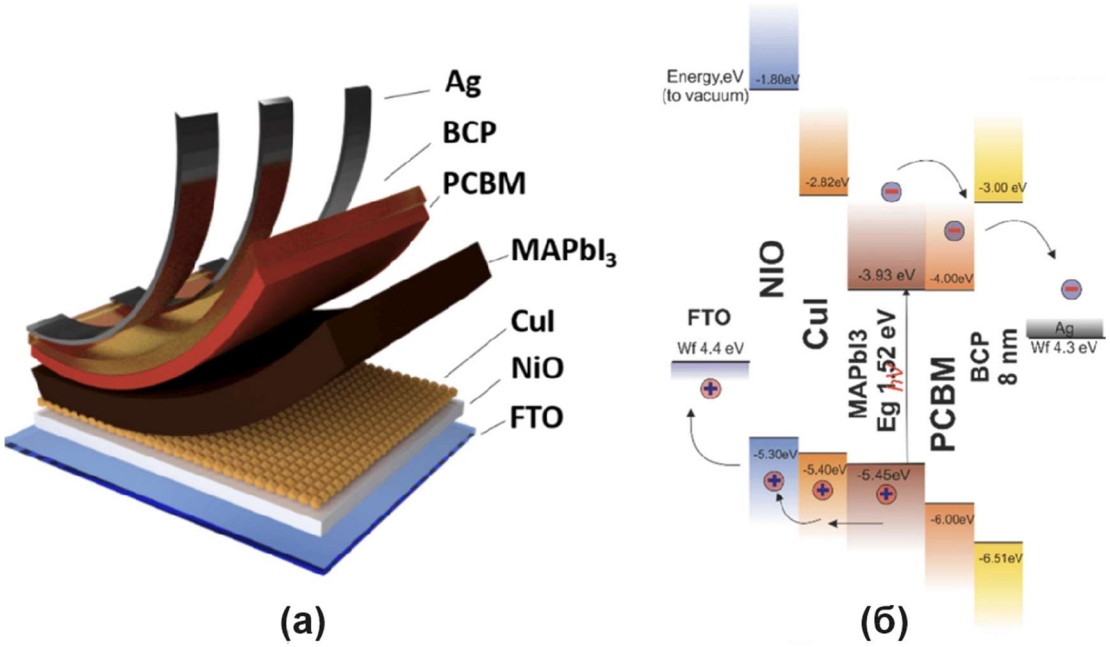

Рисунок 4 - (а) Схемы устройств для инвертированных перовскитных ФЭП с пассивационным слоем CuI; (б) диаграмма энергетических зон для ФЭП с NiO/CuI ДТС, изученных в данной работе

После этого мы перешли к разработке способов легирования гетероструктур n-n+ (фуллерен/перовскит) для повышения эффективности сбора фотоносителей. 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), оксид олова (SnO_2), окись вольфрама (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.

Использование фуллеренов C_{60} или их модификаций является фактически безальтернативным с точки зрения достижения высокого КПД и стабильности на уровне современного мирового задела в перовскитных солнечных элементах. Однако их свойства имеют ряд недостатков, ограничивающих максимальную эффективность устройств. Во-первых, энергетические уровни НВМО C_{60} (~ -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, C_{60} не обеспечивает химическую стабилизацию интерфейса с перовскитом, что может приводить к деградации устройства под воздействием влаги и кислорода. Подвижность электронов в тонких плёнках C_{60} составляет порядка 10^{-2} см²/(В·с), что значительно ниже, чем в нанокристаллических металлооксидных плёнках, таких как ZnO или TiO_2, где подвижность может достигать 1–10 см²/(В·с). Низкая подвижность в C_{60} 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 ФЭП.

Был предложен способ оптимизации транспортных свойств n-n^+ гетероструктуры за счет внедрения перспективных наноматериалов – м-ксенов Ti_3C_2. Семейство двумерных

карбидов, нитридов и карбонитридов переходных металлов (м-ксены) с общей формулой $M_{n+1}X_nT_x$ (где n = 1, 2, 3; M — это переходный металл ранних подгрупп, X — атом углерода и/или азота, а Tx — функциональные группы) представляет собой класс двумерных материалов для различных применений благодаря их физическим и химическим свойствам. Было установлено, что м-ксены позволяли варьировать работу выхода, подбирая соответствующий переходный металл и элемент X. Кроме того, в процессе синтеза поверхности м-ксенов естественным образом функционализировались, что изменяло электростатический потенциал вблизи поверхностей и влияло на электронную структуру, смещая работу выхода. Поверхностная функционализация оказывает значительное влияние на плотность состояний и работу выхода м-ксенов, которая могла варьироваться от 1,6 эВ (при обогащении OH группами) до 6,25 эВ (при обогащении O группами). Это открывает новые возможности для применения м-ксенов в оптоэлектронике и, в частности, в фотоэлектрических устройствах.

В ходе работ было продемонстрировано, что оптоэлектронные свойства инвертированных p-i-n перовскитных устройств можно настраивать, используя м-ксены в качестве легирующих агентов. Устройства на основе м-ксенов показали максимальный КПД, превышающий 19%, с увеличением на +8% по сравнению с опорными элементами, что является конкурентным результатом для ФЭП на основе $MAPbI_3$ с NiO ДТС (рисунок 4). В частности, легирование м-ксенами как поглощающего перовскитного слоя, так и электронной транспортной прослойки PCBM привело к: 1) точной настройке работы выхода слоя и оптимальному согласованию энергетических уровней на интерфейсе перовскит/ЭТС; 2) повышению эффективности сбора электронов в PCBM; 3) снижению темпов рекомбинации с участием ловушек в перовските, что было подтверждено расчетами на основе дрейф-диффузионной модели.

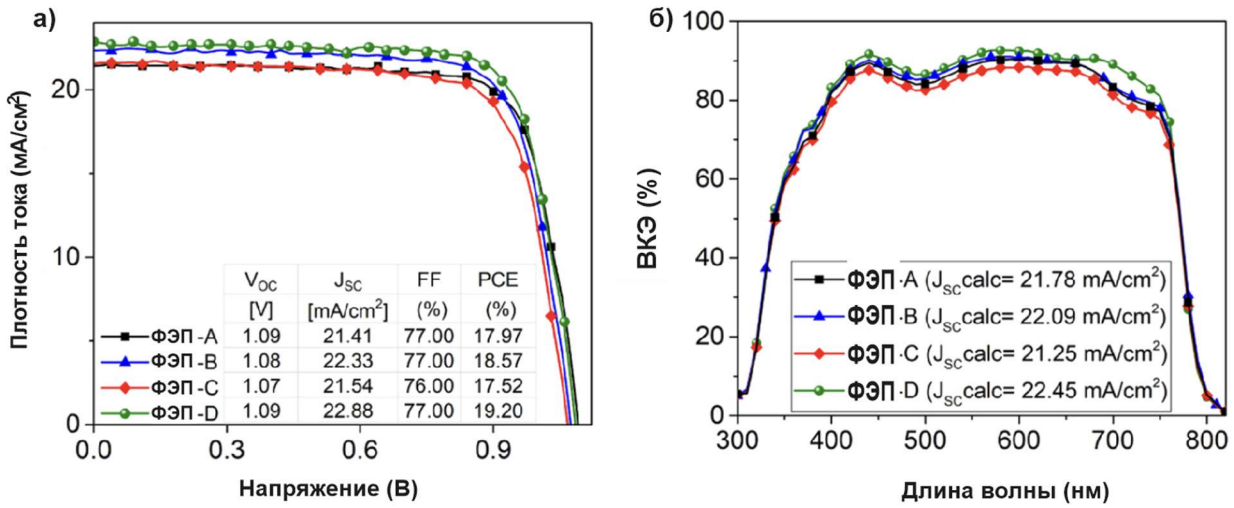

Рисунок 5 – (а) ВАХ для наиболее эффективного устройства каждой исследованной структуры, измеренные при облучении в стандартных условиях. Таблица содержит

значения Vxx, Jкз, ФЗ и КПД, извлечённые из соответствующих ВАХ (б) Спектры ВКЭ, измеренные для наиболее эффективного устройства каждой исследованной структуры на основе $MAPbI_3$

Далее были представлены результаты исследований по стабилизации работы ПСЭ с архитектурой p-i-n за счёт добавления Ti_3C_2 М-ксенов на контакт метал/полупроводник со стороны тыльного электрода, а также обсуждался возможный механизм этого эффекта. Была внедрена смешанная композитная прослойка батокупроин:м-ксены (BCP:м-ксены) на интерфейсе между электронной транспортной прослойкой (ЭТС) и металлическим катодом в структуре p-i-n устройства. Было показано, что использование прослойки BCP:м-ксены значительно улучшило стабильность устройств при фотонасыщении (температура 63 ± 1,5 °C) с 460 до более чем 2300 часов (рисунок 5). Было установлено, что компонент BCP в составе с м-ксенами способствовал равномерному распределению Ti_3C_2 и формированию однородного поверхностного слоя. Оптимальная концентрация м-ксенов для улучшения характеристик ФЭП на основе CsFAPbI3 составила 0,75 мг/мл, что позволило повысить КПД с 16,45% у опорного образца до 17,46% у устройства с прослойкой BCP:м-ксены. Это улучшение объяснялось более эффективным сбором электронов и увеличенной проводимостью ЭТС. Основной вклад прослойки BCP:м-ксены заключался в стабилизации устройства.

Анализ темновых ВАХ характеристик показал, что композит BCP:м-ксены стабилизирует шунтирующие свойства и выпрямляющее поведение устройства под воздействием внешних факторов. Было обнаружено, что взаимодействие BCP:м-ксены с C60 и перовскитным слоем приводит к пассивации поверхностных состояний м-ксенов. Повышение проводимости ЭТС при использовании BCP:м-ксены снижала влияние захваченных зарядов на интерфейсе перовскит/ЭТС. Анализ элементного профилирования Оже для устройства после термонагрузки показал снижение содержания иода в случае использования Ti_3C_2

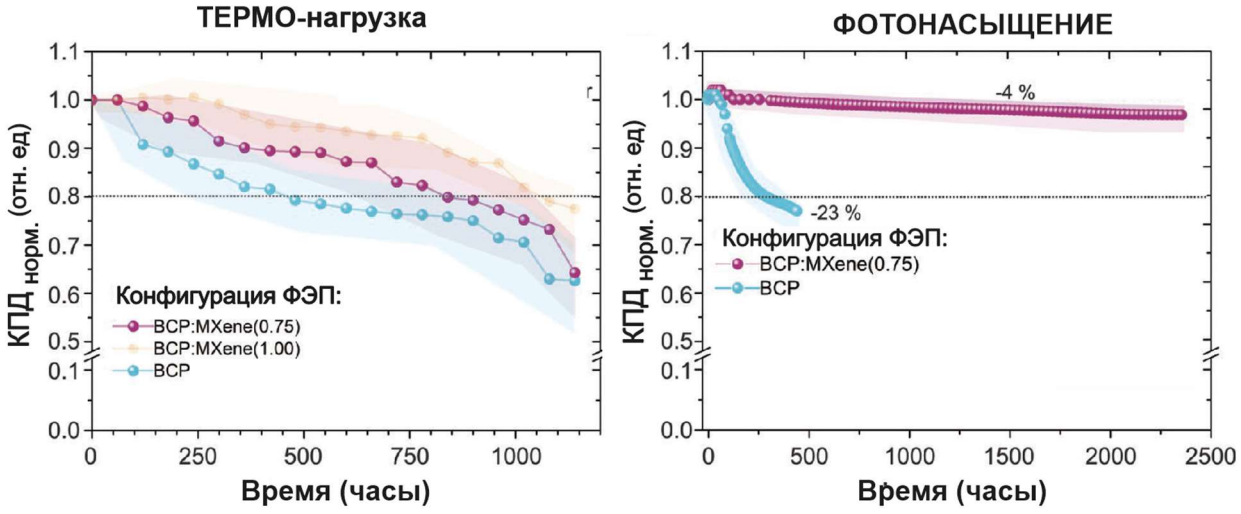

Рисунок 6 – Зависимость КПД от времени: а) термический стресс (ISOS-T-1 для инкапсулированных устройств) в зависимости от концентрации M-ксенов; б) MPPT для лучшей конфигурации ФЭП, легированных M-ксенами

Также исследовались возможности легирования перовскитных микрокристаллических пленок. Было показано, что легирование Cl-анионами, достигнутое добавлением хлорида цезия (CsCl) в прекурсор перовскита, оказывало комплексное влияние на химическую стабильность многослойной структуры устройства при воздействии света и тепла. Легирование Cl эффективно улучшало морфологию тонких пленок $CsFAPbI_3$, способствуя увеличению среднего размера зерен с 120 до 190 нм, усиливало интенсивность фотолюминесценции и увеличивало время жизни носителей заряда с 87,8 до 99,2 нс. ФЭП на основе $CsFAPbI_3$ с CsCl сохраняли 80% (T80) начальных значений коэффициента полезного действия (КПД) после 3450 часов при освещении в режиме максимальной точки мощности (MPPT) (условия ISOS-L-2), в то время как опорное устройство на основе $CsFAPbI_3$ имело T80, равный 1128 часам. Для выявления причин стабилизации устройства была проведена серия исследований эволюции структурных и химических свойств многослойных структур ФЭП под воздействием света. Результаты рентгеновской дифракции (РФА) показали, что легирование Cl способствует подавлению формирования фазы $CsPbI_3$ в многокатионных перовскитных поглощающих слоях (рисунок 7).

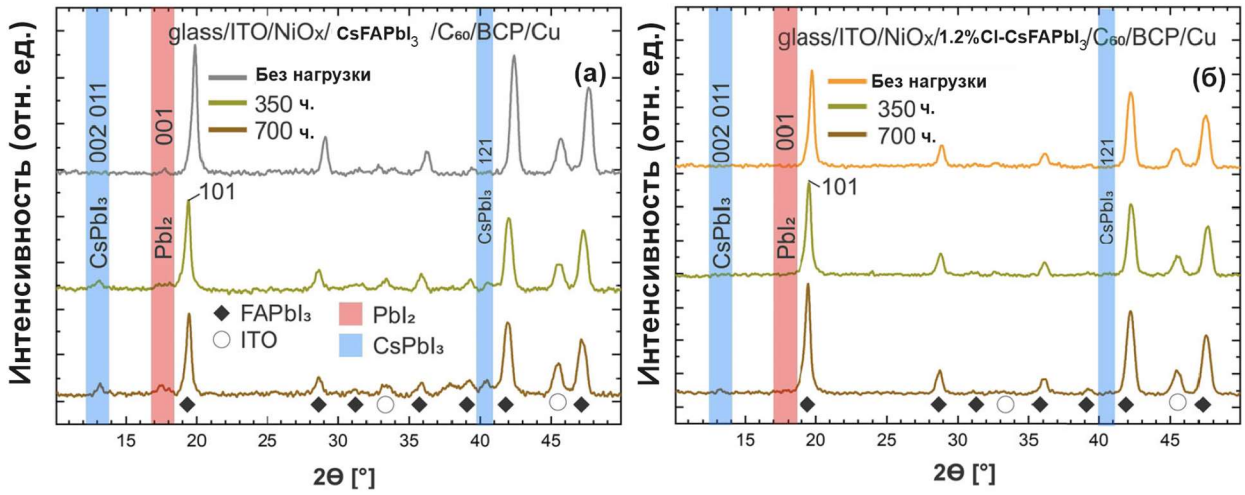

Рисунок 7 – Сравнение фазового состава ФЭП до и после 350 и 700 часов облучения светом для а) перовскита $CsFAPbI_3$ и б) Cl-легированного перовскита 1.2%Cl-$CsFAPbI_3$

Кроме того, данные инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье продемонстрировали, что управление Cl-анионами позволяет подавить взаимодействие ЭТС C60 с продуктами на основе иода на интерфейсе с перовскитной пленкой (рисунок 8).

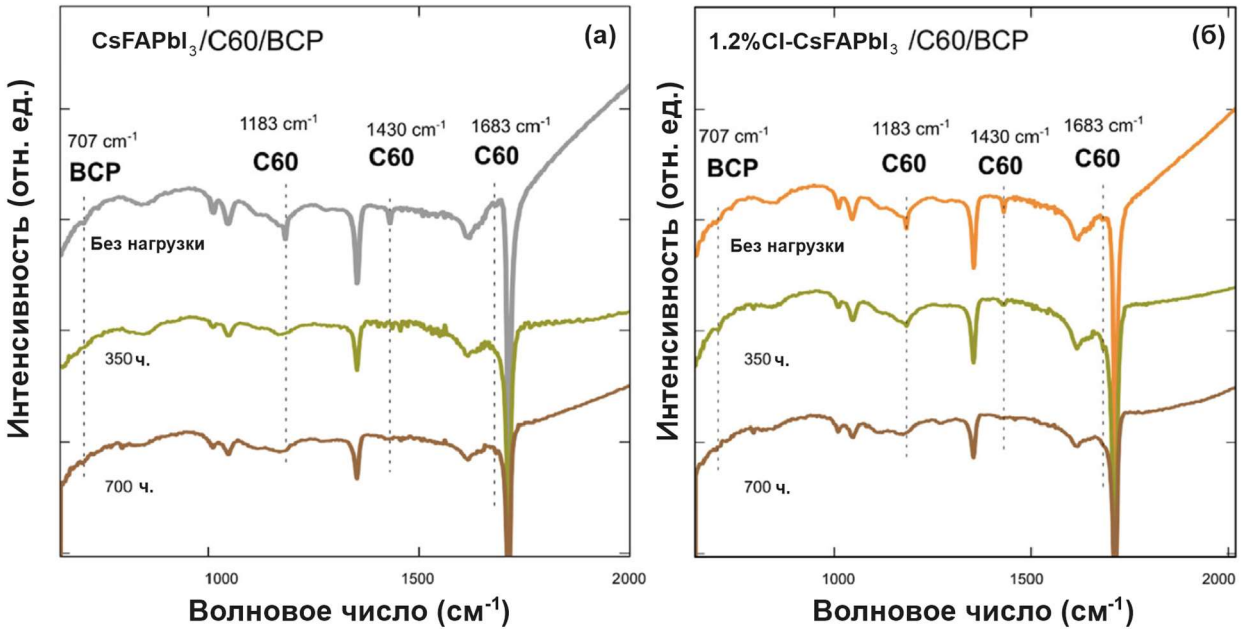

Рисунок 8 – Сравнение ИК-Фурье спектров перовскитных ФЭП до и после 350 и 700 часов светового облучения для а) перовскита $CsFAPbI_3$ и б) легированного хлором перовскита 1.2%Cl-$CsFAPbI_3$

Далее оптимизированные приборные структуры ФЭП использовались для модификации гетероструктуры p-p+ с использованием органических полупроводников. Было представлено комплексное исследование применения органических молекул самособирающихся мономолекулярных слоёв (O-СМС) для повышения стабильности и эффективности перовскитного перовскитных ФЭП с NiO ДТС. Для обеспечения эффективной дырочно-транспортной системы (ДТС) необходимо выполнение ряда требований, включая термическую, фото- и электрохимическую стабильность, высокую подвижность дырок и подходящий уровень ВЗМО, что обеспечивает перенос дырок от перовскита к электроду. Также важна совместимость с неорганическими материалами для создания хорошего контактного слоя, а также минимизация «паразитного» поглощения в спектральной области, где происходит поглощение перовскита в архитектуре p-i-n. В ходе работ использовалась перспективная конфигурация O-СМС - 5-[4-(дифениламин) фенил]тиофен-2-карбоновой кислоты (TPATC), предоставленная группой Ю. Н. Лупоносова (ИСПМ РАН). Было установлено, что формирование прослойки TPATC на поверхности NiO существенно повлияло на свойства дырочно-транспортного стека и стабилизировало работу устройства. Применение новой молекулы O-СМС позволило достигнуть КПД в 20,8. Модификация интерфейса NiO/перовскит с использованием O-СМС увеличила время жизни фотоносителей и подавила безызлучательные рекомбинационные процессы на интерфейсе p-p^+. Испытания стабильности при фотонасыщении продемонстрировали, что после 1000 часов работы потери

КПД инкапсулированных ФЭП с О-СМС составили менее 5%. Было установлено, что гидрофобные свойства поверхности ДТС с О-СМС способствовали формированию менее дефектной плёнки перовскита, что привело к повышенной стабильности фазы и устойчивости к процессам разложения.

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 их ключевых индикаторов качества полупроводниковых структур, природы транспортных процессов и дают возможность оценки будущего ресурса ФЭП. 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.

Численные параметры дефектов 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 Vxx 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.

Были получены энергии активации и концентрации ловушек для опорных конфигу-

раций ФЭП $CsFAPbI_3$, структур, легированных CsCl и прочих ФЭП с модификацией интерфейсов. Выявлено, что амплитуда ионных дефектов при использовании PBCM в четыре раза выше относительно устройств с C_{60}. Специфическое поведение перовскитов $FAPbI_3$ и $CsPbI_3$ в многокатионных композициях играет важную роль в этих характеристиках. Несмотря на улучшение КПД для образцов с 1.2%-Cl по сравнению с опорными, концентрация ловушек (Nt), извлеченная из РСГУ, составила $5.63 \cdot 10^{13}$ см$^{-3}$. Для нелегированных ФЭП значение Nt было примерно в десять раз меньше — $4.33 \cdot 10^{12}$ см$^{-3}$. В то же время данные обратного РСГУ показали близкие значения Nt порядка 10^{14} см$^{-3}$ для обоих типов образцов. 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. Энергия активации на уровне 0.4 эВ может быть связана с вакансией йода (V_I) в $CsPbI_3$[27]. Для опорных образцов РСГУ и обратный РСГУ показали акцепторные дефекты с энергиями 0.37 эВ и 0.76 эВ. Ловушка 0.37 эВ может быть связана с антиструктурным дефектом йод-формамидиний (I_{FA})[28] или вакансией цезия (V_{Cs})[29], тогда как ловушка 0.76 эВ может соответствовать антиструктуному дефекту йод-свинец (I_{Pb})[28] 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})[27,30]. Замещение анионов, связанное с внедрением Cl, оказала значительное влияние на поведение дефектов. Это подавило образование энергетических уровней, связанных с антиструктурными дефектами. 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. Несмотря на это, ЕА, извлеченная из РСГУ после фотонасыщения, составила 0.64 эВ, что отличается от 0.37 эВ после 72 часов.

Потери в производительности ФЭП в основном связаны с процессами разложения перовскитного поглотителя и миграцией точечных дефектов[31]. Несовершенства и точечные дефекты выступают в роли триггеров для разложения галогенидных перовскитных поглотителей и деградации интерфейсов в устройстве[32]. 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[33], которые мигрируют к металлическому электроду и инициируют процессы коррозии[34]. Это объясняет более низкий КПД для ФЭП на основе $CsFAPbI_3$ по сравнению с 1.2%Cl-CsFAPbI3 из-за захвата носителей заряда.

Образование йода в междоузлиях ускоряет переход от кубической фотоактивной фазы к тетрагональной неактивной фазе[35] и вызывает образование нейтрального I_2 из

двух заполненных ловушек[36]. Наличие уровней энергии I_i в опорных ФЭП $CsFAPbI_3$ всегда наблюдалось в ходе измерений и может считаться одним из основных факторов нестабильности. Согласно полученным результатам, замещение Cl-анионов в химическом составе поглотителя в Cl-легированном перовските CsFAPbI3 подавляет формирование дефектов в междоузлиях и улучшает фазовую стабильность благодаря снижению их влияния. Это позволяет структурно стабилизировать 1.2%Cl-$CsFAPbI_3$ и улучшить транспорт носителей заряда в устройствах.

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. В p-i-n ФЭП электрическое поле может вызвать неблагоприятную миграцию положительно заряженных V_I к металлическому катоду[37] и вызвать электрохимическую коррозию[38].

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 нестабильности под воздействием внешних факторов. 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.

Таким образом, мы оценили изменения параметров дефектов для ФЭП на основе $CsFAPbI_3$ с и без легирования Cl-анионом при непрерывном фотонасыщении. Частичное замещение Cl-анионов в химическом составе перовскитного поглотителя улучшило максимальное значение КПД с 17,06% до 19,39%, а стабильность при фотонасыщении в условиях Vxx увеличилась с T80 = 650 часов для опорного образца ($CsFAPbI_3$) до 1280 часов для устройств, легированных Cl. Мы обнаружили 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). 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. Мы сделали 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.

После 650 часов непрерывного фотонасыщения энергетические уровни дефектов, рассчитанные по данным РСГУ и обратного РСГУ, значительно сместились в обеих конфигурациях устройств. 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). 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}).

Было показано, что легирование Cl-анионами подавило образование антиструктурных дефектов (I_{Pb}, I_{FA}) и йода в междоузлии (I_i), которые могли бы привести к неблагоприятным фазовым переходам и деградации интерфейсов. Наше исследование ясно показало, что замещение Cl-анионов изменяет механизмы формирования дефектов и замедляет динамику структурной деградации в ФЭП. Наличие вакансий дефектов (V_I, V_{Cs}) остается критическим фактором для долгосрочной стабильной работы ФЭП на основе многокатионных композиций. 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.

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 натурных 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. 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. Для оценки потенциала подхода с добавлением Cl для масштабирования, мы изготовили перовскитные солнечные модули (ПСМ) с активной площадью 6,08 см² (4 подъячейки).

Средний КПД увеличился с 13,45% до 15,45%. Основное влияние на улучшение

КПД оказало увеличение Jкз и ФЗ (увеличение на 2,8 мА и 0,04 соответственно). Для лучших модулей $CsFAPbI_3$ и 1.2%Cl-$CsFAPbI_3$, КПД увеличился с 15,32% до 17,08% в результате увеличения Vxx с 3,77 до 3,86 В и тока с 31,69 до 33,81 мА соответственно. Более высокая эффективность сбора заряда в ПСМ на основе 1.2%Cl-$CsFAPbI_3$ по сравнению с опорными устройствами демонстрирует преимущества инженерии Cl-анионов для снижения потерь мощности. Исследование стабильности ПСМ показало увеличение T80 с 587 часов (опорный) до 1400 часов (с добавлением Cl). Стабильность ПСМ значительно снижается по сравнению с солнечными ячейками малой площади, вероятно, из-за увеличенной площади интерфейсов и деградации металла на межсоединениях. Фактически, мы изготовили перовскитные солнечные модули со стандартным планарным последовательным соединением подъячеек (см. Рисунок 9) с разметкой P1-P2-P3).

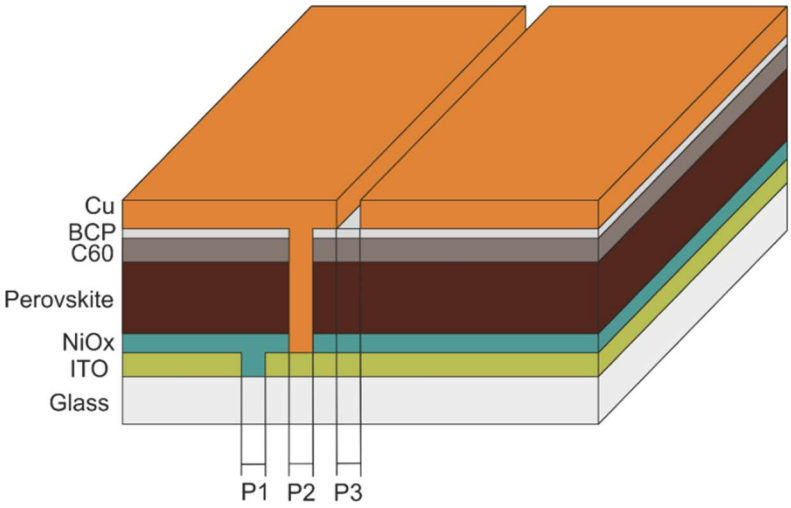

Рисунок 9 – Типовое соединение ячеек в ПФМ без применения скрайбирования

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

Был разработан полный цикл послойного нанесения методом слот матрицы (slot die) для p–i–n ФЭП с типовой многослойной структурой, включающей ДТС NiO, перовскитный поглощающий слой $CsFAPbI_3$, а также ЭТС из PCBM/батокупроина. Печать каждого функционального слоя устройства требовала ряда важных шагов по оптимизации. Было установлено, что оптимальное нанесение ДТС NiO из водного прекурсора требует нагрева подложки до 105 °C для получения нанокристаллической плёнки толщиной 20 нм без пор. Для органических ЭТС—PCBM и батокупроина, нанесённых методом слот матричной печати, вакуумная обработка ОМВП оказалась необходимой для достижения планарной морфологии (рисунок 10).

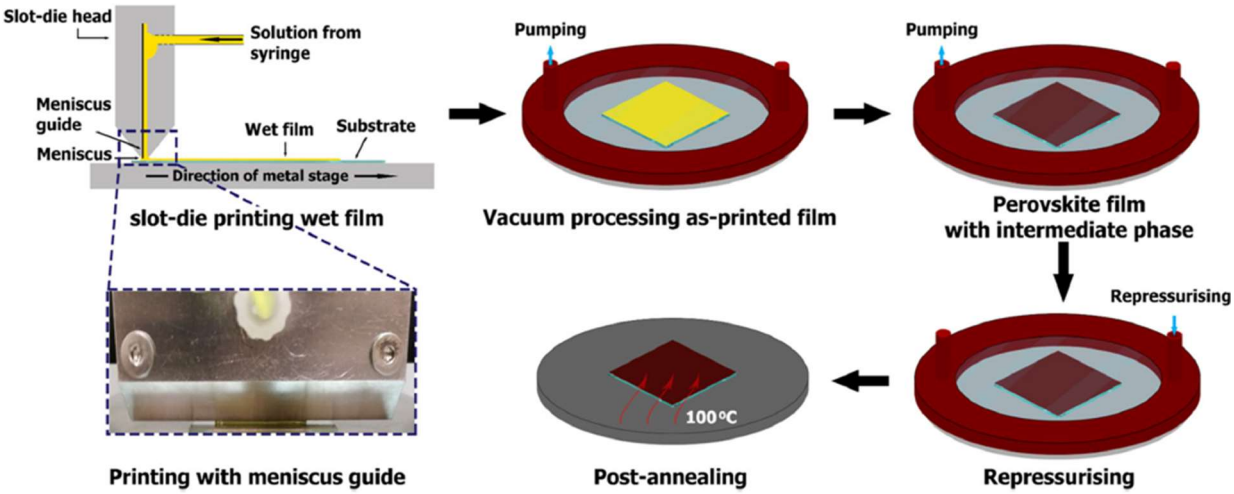

Рисунок 10 – Базовые принципы нанесения слоев и кристаллизации при использовании щелевой экструзии и ОМПВ

Наиболее критическим этапом в процессе изготовления устройства было нанесение и кристаллизация перовскитных плёнок. Этот процесс потребовал разработки специальных рецептур растворов для нанесения и применения обработки мокрых пленок в вакууме для нанесённых слоев. Использование добавок на основе хлоридов катионов A (FACl и $CsFAPbI_3$ соответственно) в концентрации 10 мол. % оказалось необходимым для кристаллизации поглощающих плёнок со средним размером зерна более 400 нм, что положительно сказалось на фотоэлектрических параметрах. Замедление процесса кристаллизации за счёт легирования хлором задерживало процессы перенасыщения в мокрых пленках после слот матричного нанесения, что обеспечивало более равномерный процесс кристаллизации при вакуумной обработке. ФЭП, полностью изготовленные методом слот матрицы, достигли КПД на уровне 17,3% для поглощающих слоёв $CsFAPbI_3$ соответственно. Разработанный подход также показал высокий потенциал для масштабирования. Мини модуль продемонстрировал КПД 14,9%.

После разработки послойного нанесения были исследованы процессы лазерного скрайбирования. В проведённой работе было выполнено лазерное структурирование перовскитных солнечных модулей с целью оптимизации процессов, необходимых для создания модулей с высоким КПД. Основное внимание уделялось лазерному скрайбированию подложек с прозрачным электродом ITO (разделение P1) и слоям, включающим NiO/перовскит/C60/батокупроин (разделение P2), для формирования подъячеек и соединений. В материалах диссертации представлены данные по влиянию мощности лазерного излучения, скорости сканирования, шага скрайба, скважности, и частоты импульса.

Для этапа P1, где происходило разделение подложки с ITO, были проведены эксперименты по подбору оптимальных параметров лазера. Использовался наносекундный УФ-лазер (длина волны 355 нм) с изменяемыми параметрами, такими как скорость обработки и мощность. Исследования показали, что увеличение скорости обработки снижает глубину реза, а увеличение мощности, наоборот, приводит к увеличению ширины реза. Линии реза, выполненные на скорости 5 и 10 мм/с при мощности 0.45 и 0.3 Вт соответственно, показали оптимальные результаты: полное удаление ITO с образованием ровного реза без краевого наплава. Это обеспечило качественную абляцию слоя толщиной 230 нм, необходимую для эффективного изолирования нижних электродов подъячеек.

На этапе P2 проводилось разделение селективно-транспортных и фотоактивных слоёв для создания межъячеечного соединения. В экспериментах была изучена зависимость сопротивления ITO от мощности лазерного излучения. При мощности 45 % (1.6 Вт) было достигнуто минимальное сопротивление 12 Ом, что указывало на оптимальную абляцию слоёв без повреждения ITO. При дальнейшей увеличении мощности до 65 % (1.8 Вт) сопротивление снова возрастало из-за повреждений ITO. Оптимальная ширина реза составила около 170 мкм, что обеспечивало стабильное качество реза для наложения верхних электродов.

Процесс P3 был нацелен на удаление верхнего электродного слоя в зонах соединения подъячеек (рисунок 10). Как и в предыдущих этапах, для эффективной абляции металлического покрытия использовался наносекундный УФ-лазер с длиной волны 355 нм и мощностью, адаптированной под материал и толщину верхнего электрода. В ходе экспериментов была показана высокая точность позиционирования реза благодаря оптической системе, фокусирующей лазерный пучок до диаметра 30 мкм, и механическим подвижкам с разрешением 1 мкм по осям X, Y и Z, что позволило минимизировать мёртвые зоны и повысить коэффициент апертуры модуля.

Для оценки эффективности инженерии интерфейса с использованием O-CMC TPATC, были изготовлены перовскитные солнечные модули (ПСМ) с активной площадью 64,8 см², состоящие из 12 последовательно соединенных подъячеек на стеклянных подложках (рисунок 11). 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 TPATC p-p^+ были нанесены методом slot-die на предварительно структурированные подложки ITO/NiO в условиях атмосферы воздуха. Щелевая экструзия слой TPATC с высокой однородностью на большую площадь, что является ключевым фактором для масштабирования производства солнечных

модулей. В частности, для TPATC использовались режимы, аналогичные нанесению органического PCBM с ОМПВ. При этом перовскитный слой был нанесен центрифугированием.

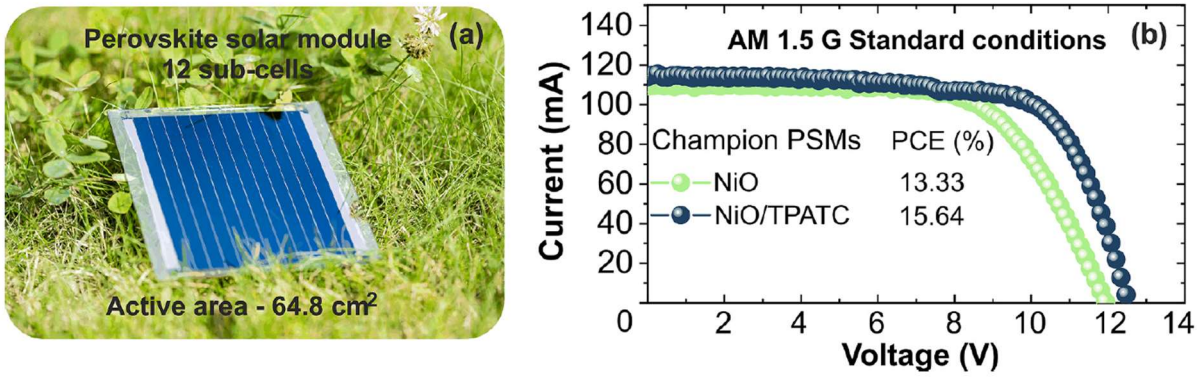

Рисунок 11 – Фотоснимок модуля 100 х 100 мм (а), ВАХ наиболее производительных ПСМ с О-СМС, напечатанных методом слот матрицы (б)

Для лучших перовскитных солнечных модулей (ПСМ) на основе NiO и NiO/О-СМС КПД увеличился с 13,33% до 15,64%. Основным фактором повышения эффективности стало увеличение значения напряжения холостого хода (Vxx) и фактора заполнения (ФЗ). 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/ О-СМС снижение ФЗ оказалось умеренным — на 11,9% (с 75,4% до 66,4%), рисунок 110. 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/ О-СМС уменьшение безызлучательной рекомбинации, несмотря на увеличенное последовательное сопротивление (Rs), позволило сохранить более высокие значения ФЗ по сравнению с конфигурацией NiO. Основная проблема, связанная с использованием О-СМС на больших площадях, заключается в плохой смачиваемости поверхности и неоднородности адсорбционных свойств, что ограничивает возможность применения данных материалов в солнечных модулях широкого формата[39–44]. Решение проблемы смачивания поверхностей является ключевым для успешного масштабирования.

Исследовались подходы к модификации свойств смачивания О-СМС при использовании методов slot-die с ОМПВ для p-i-n перовскитных солнечных модулей с буферной прослойкой NiO, что является важным шагом оптимизации метода промышленного послойного нанесения. Были использованы p–i–n структуры, со следующей спецификацией пленок (Рисунок 11): ITO (анод) / NiO (ДТС) / органическая прослойка / 1.2%Cl-$CsFAPbI_3$

(перовскитный слой) / C60 (ЭТС) / батокупроин: Ti_3C_2 (буферная прослойка для блокирования дырок) / висмут-медь (катод). NiO, органическая прослойка и перовскитный слой последовательно наносились методом slot-die на ITO подложки. Было изучено применение О-СМС (5-[4-[4-(дифенил-амино)фенил]тиофен-2-карбоновой кислоты [TPATC], применение описано в разделе 2.9) и смешанной прослойки О-СМС с полимером — (pTPA)–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.

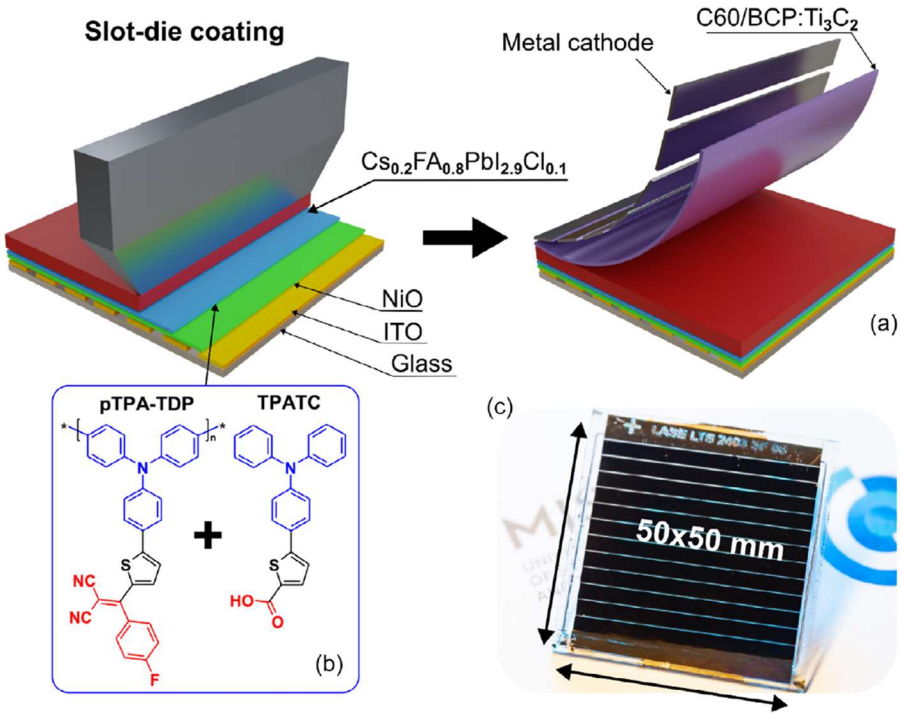

Рисунок 12 - Схематические изображения: а) схема перовскитных солнечных модулей, изготовленных методом slot-die; б) химические структуры О-СМС (TPATC) и полимера pTPA–TPD (поли([{5-[4-(дифенил-амино)фенил]-2-тиенил}(4-фторфенил)метилен]малоннитрил)), используемых для модификации интерфейса переноса дырок; в) фотоизображение изготовленного перовскитного солнечного модуля

Было проведено комплексное исследование технологической оптимизации нанесения О-СМС методом слот матрицы для перовскитных модулей с ДТС на основе NiO. Обычные растворы О-СМС, как правило, приводили к образованию неоднородных покрытий, что снижало их функциональность при нанесении методом слот матрицы и последующем нанесении перовскита слоем на слой. Было установлено, что стандартное формирование мокрой плёнки с последующей вакуумной обработкой приводило к образованию кластеров О-СМС с очень высоким углом смачивания до 90°. Это создавало неблагоприятные условия для кристаллизации перовскитного поглощающего слоя, вызывая макродефекты (≈100 нм

пустоты, ≈1 мкм дезориентированные кристаллиты) на скрытом интерфейсе p -p^+, что значительно влияло на толщину и однородность покрытия. Наличие неоднородных областей на подложке влияло на контактные свойства перовскитных солнечных модулей (ФЭП) с О-СМС. КПД модулей с О-СМС составлял лучшие (средние) значения 13,98 (11,79) %, что было ниже по сравнению с NiO 14,63 (12,30)%. Для решения проблемы смачиваемости был использован смешанный раствор с О-СМС, содержащий pTPA–TDP полимер (синтез ИСПМ РАН), с целью оптимизации вязкости и снижения угла смачивания до 46° на поверхности. Это улучшило качество скрытого интерфейса и морфологию прослойки интерфейса p-p^+, что привело к увеличению КПД до 15,83%, в основном за счёт повышения Vxx и Jкз, наблюдаемых в устройствах с О-СМС, а также улучшения контактных свойств. Кроме того, применение смешанная конфигурации прослойки привело к реконфигурации параметров центров дефектов. Спектроскопия дефектных центров показала, что глубокие состояния 0,5–0,8 эВ, наблюдаемые во всех конфигурациях, проявлялись в различных температурных диапазонах, что влияло на Vxx при охлаждении устройств. Был предложен новый способ, который позволил настроить свойства О-СМС для нанесения методом слот матрицы без изменения их синтеза. Метод был проверен на модулях с ДТС и поглощающим слоем, нанесёнными методом слот матрицы, которые наиболее критичны для послойного нанесения. Результаты подчеркивали важность не только настройки свойств полупроводников, но и технической реализации подхода для масштабирования технологии. Повышение качества тонкоплёночных структур с использованием прослойки смешанная конфигурация значительно увеличило стабильность модулей до 1630 часов (рисунок 13).

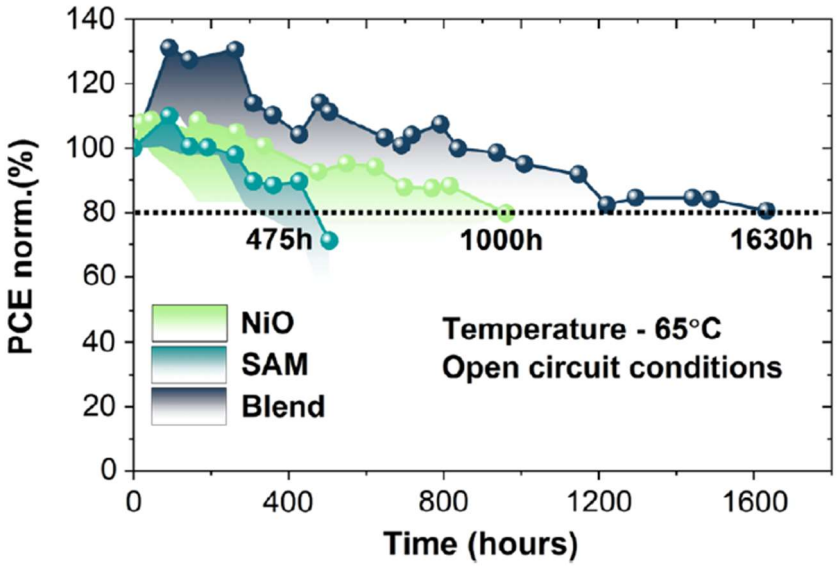

Рисунок 13 - Фото-стабильность ПСМ, изготовленных методом slot-die, с норм. значениями КПД при непрерывном фотонасыщении (условия Vxx, 63.5±1.5°C)

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 натурных 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.

Были представлены результаты по разработке индивидуального источника электроэнергии (ИИЭЭ) на перовсиктных модулях типоразмера 100 х 100 мм с 12 подъячейками. В рамках исследований изделие работало в условиях падения прямого солнечного света, но также частичной затененности и света низкой интенсивности. 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: ITO (анод) / NiO (ДТС) / 1.2%Cl-$CsFAPbI_3$ (перовскитный слой) / C60 (ЭТС) / батокупроин: Ti_3C_2 (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 $см^2$ ПФМ в количестве 12 шт. были коммутированы с комбинированием последовательного и параллельного соединения. Сшивка модулей в пенал производилась в АО “ИСТОК” (г. Тверь), которое является профильным предприятием по производству ИИЭЭ гражданского и военного назначений[45]. 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 14. Общая активная площадь всех ПФМ в пенале составила 777,6 $см^2$.



Рисунок 14 – Фотоснимок ИИЭЭ на ПФМ разработки НИТУ МИСИС и АО «ИСТОК»

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 15.

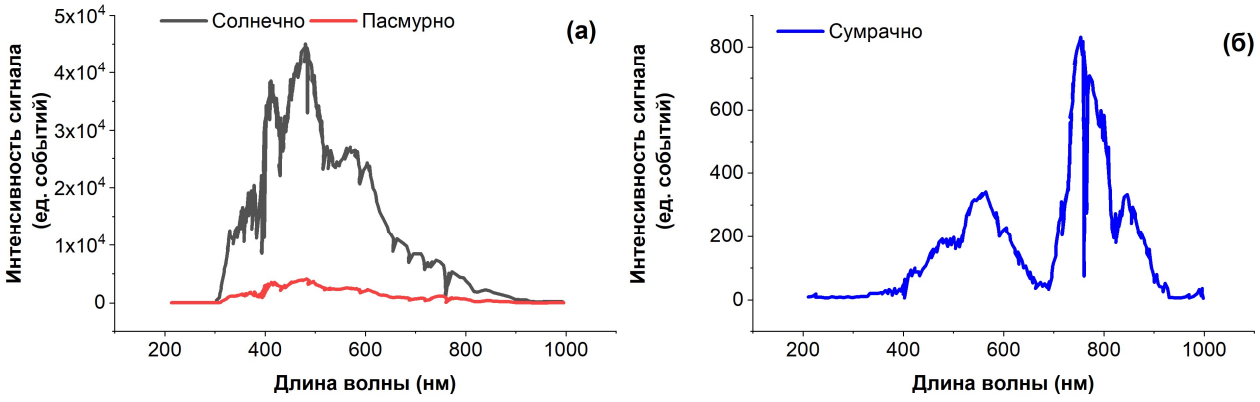

Рисунок 15 – Спектры естественного солнечного света, представленного для трех местностей с освещенностью категорий солнечно, пасмурно (а), сумрачно (б)

Данные, полученные по измерениям на местностях с различной освещенностью представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Фотоэлектрические параметры ИИЭЭ на ПФМ, измеренные в натурных условиях

Номер местности проведения ПА (ДИ)	Средняя освещенность E (Лк)	Категория освещенности	Средняя энергетическая освещенность по местности проведения ПА (ДИ) (Вт/м^2)	Средняя максимальная мощность по местности проведения ПА (ДИ), Вт	Ср. кв. отклонение по мощности (±Вт)	Среднее значение Vxx на местности (В)	Среднеквадратичное отклонение Vxx на местности (В)
1	73500	Солнечно	321,3	4,72	0,11	23,54	0,12
2	3170	Пасмурно	22,0	0,148	0,006	15,06	0,42
3	513	Сумрачно	3,9	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 Квазар на кристаллическом кремнии. Сравнивались показатели напряжения холостого и мощности, при этом отмечается, что реальная фотоактивная площадь ПЗСУ Квазар на 42 % превышает аналогичную для ИИЭЭ на ПФМ. Было выявлено, что при пороговом уровне освещенности 400 Лк, ИИЭЭ на ПФМ превосходит ПЗСУ Квазар по удельной вырабатываемой мощности с единицы активной площади. В условиях «Сумрачно» (от 200 до 400 Лк) ИИЭЭ на вырабатывает 0,042 мВт/Лк·см^2, в то время как ПЗСУ Квазар демонстрирует величину 0,031 мВт/Лк·см^2 (на 27 % меньше). При малых условиях интенсивности (менее 100 Лк) показатели удельной мощности для ИИЭЭ на ПФМ составил 0,036 мВт/Лк·см^2, а для кремниевого аналога только 0,02 мВт/Лк·см^2 (на 44 % меньше, см. рисунок 145). 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. Разработанное изделие ИИЭЭ на ПФМ было представлено на выставке МО РФ «Армия 2023» совместно с АО «ИСТОК» в павильоне инженерных войск (рисунки 16).

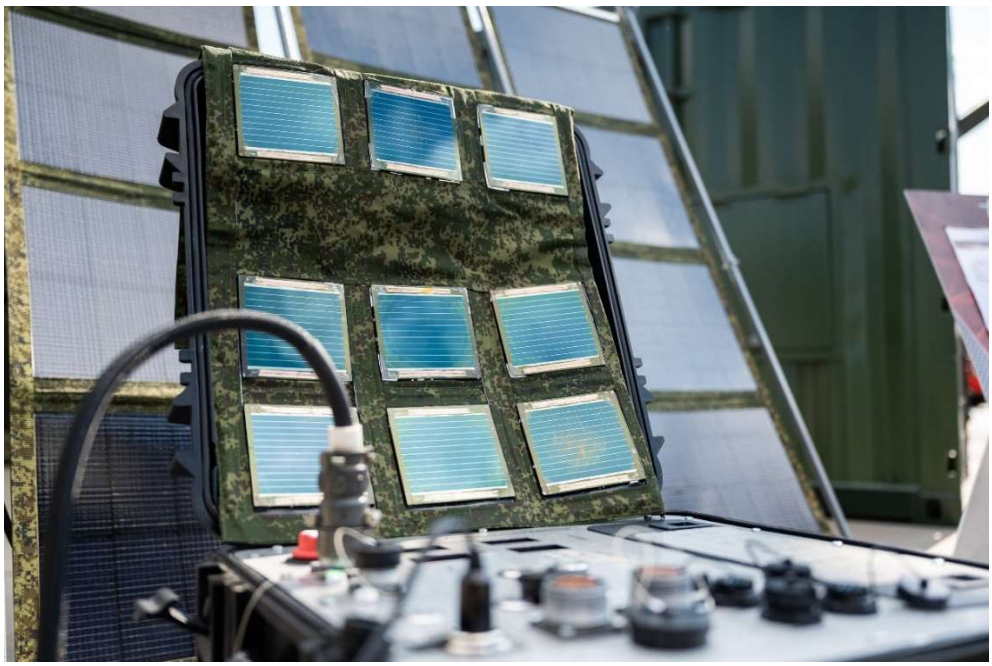

Рисунок 16 – ИИЭЭ на ПФМ разработки НИТУ МИСИС и АО «ИСТОК»

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 °C. Более высокие температуры могут привести к термической деградации перовскитного слоя и снижению эффективности панели. На основе задела, полученного по разделам 2 и 4 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 100х100 мм (12 ячеек последовательного соединения). ПСМ, полученные по жидкофазной технологии с легированными фотоактивными слоями, были использованы для ламинации солнечной панели 500 х 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 17.

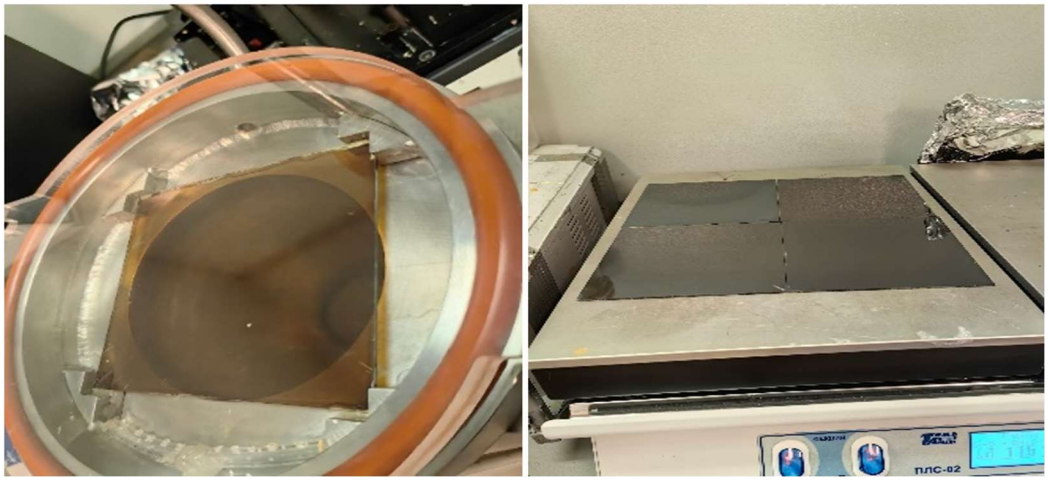
Рисунок 17 – Вакуумная постобработка в VASP камере и отжиг перовскитного слоя

Измерение вольтамперных характеристик полученных перовскитных солнечных модулей, полученных при нанесении в атмосфере воздуха показали значения КПД ~10%. Устройства были направлены в ООО НТЦ ТПТ для экспериментальной ламинации эластомерами – ПОФ. После выполнения пайки была проведена ламинация ПОФ при давлении 10 атмосфер и температуре 120°C в течение 20 минут. Собранная панель предоставлена на рисунке 18.

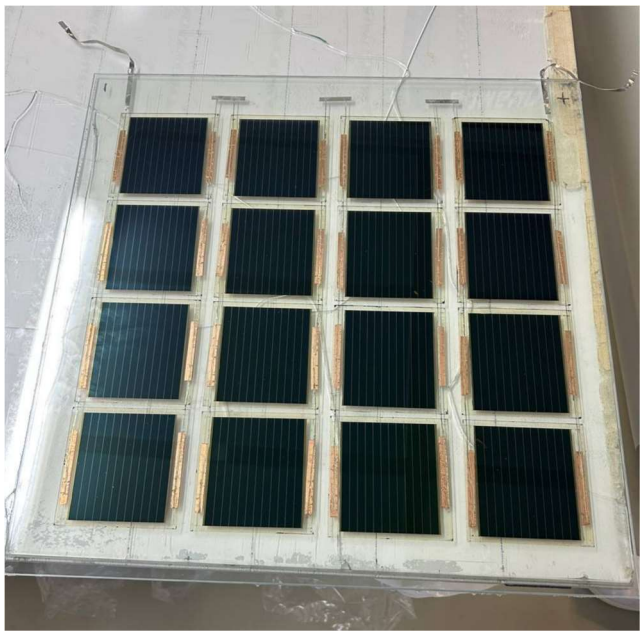
Рисунок 18 - Панель из 16 модулей, ламинированная в ПОФ на химически-упрочненном стекле

Адаптация промышленных технологических процессов ламинации для масштабирования перовскитных солнечных панелей с коммутированными цепями ПСМ позволила изготовить полноформатное изделие готовое к прохождению промышленных испытаний ресурса: стабилизация при фотонасыщении (Экспозиция 50 КВтч с шагом 5 кВтч); УФ экспо-

зиция 60 кВтч; термоциклирование. ВАХ экспериментальной панели в стандартных условиях представлен на рисунке 19.

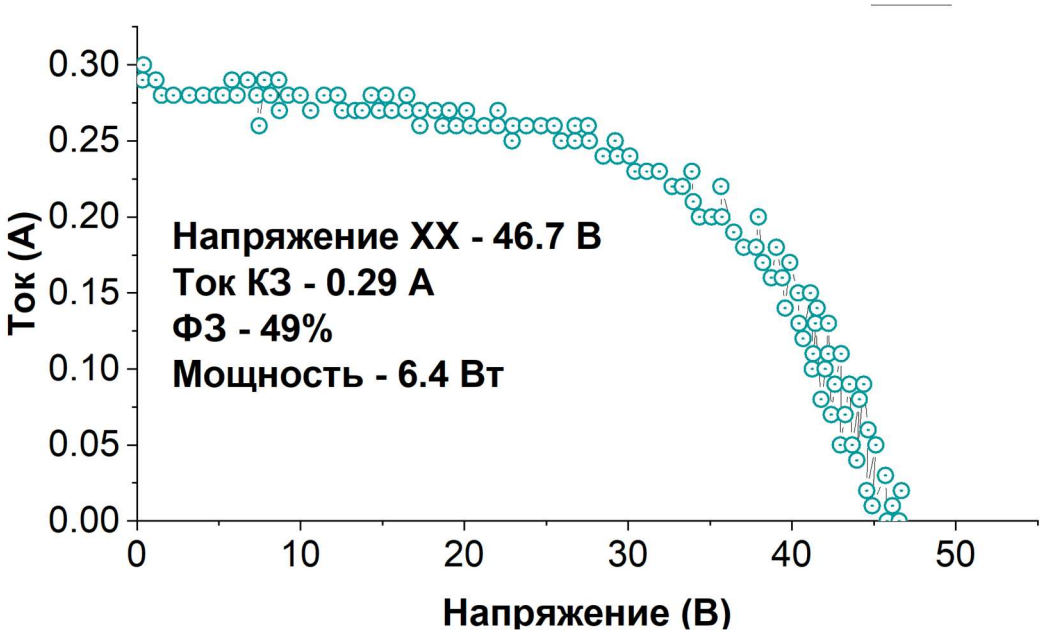

Рисунок 19 – ВАХ экспериментальной панели 500 х 500 мм

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 Vxx лучший ФЭП лабораторного типа (площадь менее 1 $см^2$), что говорит о релевантности реализованных подходов и возможности дальнейшей оптимизации. Фактор заполнения на уровне 49% указывает на приемлемые шунтирующие свойства скомутированной панели, но повышенном контактном сопротивлении, которое может быть снижено при переходе на пайку способом smart wire (ламинация залужённой 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 изделий позволило подтвердить достижение цели комплексной работы по масштабированию технологии жидкофазного получения перовскитных модулей до панельного исполнения. На основании полученных ре-

зультатов 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-n+ 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 Ti_3C_2 на этапе нанесения перовскитных пленок и ЭТС (n-n+), 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 двухкатионого состава перовскита $CsFAPbI_3$, легированного Cl; модификации контакта ЭТС (фуллерен)/металл карбидами титана Ti_3C_2; интеграции прослойки O-CMC на интерфейс ДТС (NiO)/поглощающий слой. Показано, что 1.2%Cl-$CsFAPbI_3$ обладает повышенной фазовой стабильностью и устойчив к процессам разложения при воздействии эксплуатационных факторов нагрева и фотонасыщения; применение Ti_3C_2 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 позволили обеспечить процесс кристаллизации перовскитных поглощающих слоев и сушки зарядо-транспортных слоев n-типа с равномерной толщиной по всей площади нанесения приборной структуры. Показано, что необходимым условием получения сплош-

ных перовскитных покрытий с воспроизводимой однородной морфологией является введение 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 (P1), приборной структуры (P2), и тыльных металлических электродов (P3). 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 $CsFAPbI_3$ 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 $CsFAPbI_3$ 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 х 500 мм) на химически-упрочненном стекле (16 модулей на подложках 100 х 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 х 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 х 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 ПУБЛИКАЦИЙ 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/smll.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. Satthy, 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.

СПИСОК ПАТЕНТОВ И АКТОВ ВНЕДРЕНИЯ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

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 патенту РФ RU 2 694 086 C получены международные 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 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.