

Перспективы развития ПСЭ и материалов для преобразователей солнечной энергии в электрический ток

Антти Эс

В статье приведён обзор технологий производства перовскитных солнечных элементов и создания на их основе эффективных преобразователей солнечной энергии в электрический ток.

Синтез материалов для производства преобразователей энергии света в электрический ток – галогенидного перовскита с уникальными свойствами и кремния – по результатам новейших исследований становится крайне любопытным направлением в отрасли. Кремний относительно недорог в добыче и доступен, при этом демонстрирует высокий КПД. Перовскитные солнечные элементы – явление новое и вместе с тем перспективное. Сейчас потенциально «прорывные» технологии совершенствуются сразу несколькими десятками научных коллективов во всём мире, что свидетельствует о появлении нового тренда в развитии современной электроники.

Перовскитные солнечные элементы (PSC), или ПСЭ, – гибридные органико-неорганические материалы на основе галогенида свинца или олова, используемые в качестве активного слоя для сбора света и находящиеся в стадии быстрого развития. Уникальные свойства галогенидного перовскита обнаружены около 10 лет назад. Важнейшее преимущество этой технологии – возможность использования методов печати на различных типах подложек вместо дорогих процессов вакуумно-

го и высокотемпературного производства кремния. Чтобы понять различие технологий, нужно сравнить полупроводниковый «кремниевый» и перовскитный методы производства. Причём оба этих подхода, как ни странно, при подходящих условиях можно объединить. Притом что КПД преобразования световой энергии в электрическую составляет немногим более 20% (максимальное значение около 26%) для классических солнечных элементов на основе кристаллического кремния, основными причинами низкой эффективности фотоэлектрического преобразования являются потеря фотонов с энергией меньше ширины запрещённой зоны кремния (1,1 эВ) и термализация фотогенерированных носителей заряда. Поэтому из-за пропускания и тепловых потерь используется только часть светового спектра. На рис. 1 представлена иллюстрация «запрещённой зоны» из зонной теории твёрдых тел.

Для создания ПСЭ достаточно даже тонкого слоя. Теоретически перовскит можно изготовить даже из поваренной соли с помощью низкотемпературных процессов, таких как центрифугирование, превратить в чернила и напеча-

тать на гибких подложках для формирования гибких солнечных элементов.

Конструктивные особенности и принцип работы типичного кремниевоего элемента солнечной батареи представлены на рис. 2. На рис. 3 представлен вид готового перовскита.

Сравнение технологий фотоэлектрических элементов по КПД: кремний – 15–20%, перовскит – 20–27%. Интересный факт: 35 кг перовскита могут производить такое же количество энергии, как 7 т кремния. Причём сверхчистые газы, вакуумные камеры или высокие температуры, как для кремниевых фотоэлементов, для производства перовскитных не нужны.

Что происходит

Исследовательская группа китайской компании Microquanta Semiconductor (КНР) в 2019 году установила рекорд преобразования энергии в 14,24% для полностью перовскитного солнечного модуля площадью 200×800 см² и впоследствии мировой рекорд эффективности преобразования в 20,2% на фотоэлектрическом элементе «третьего поколения» площадью 20 см², притом что самый высокий КПД из перовскита компании Microquanta Semiconductor площадью 19,3 см² составил 24,1%. В июне 2022 года два тандемных кремнево-перовскитных элемента, созданных учёными в корейско-швейцарской исследовательской группе EPFL и CSEM, достиг-

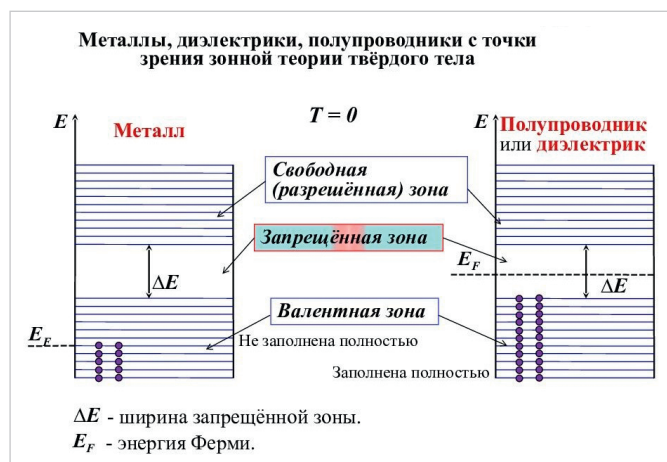


Рис. 1. Иллюстрация «запрещённой зоны» в полупроводниках

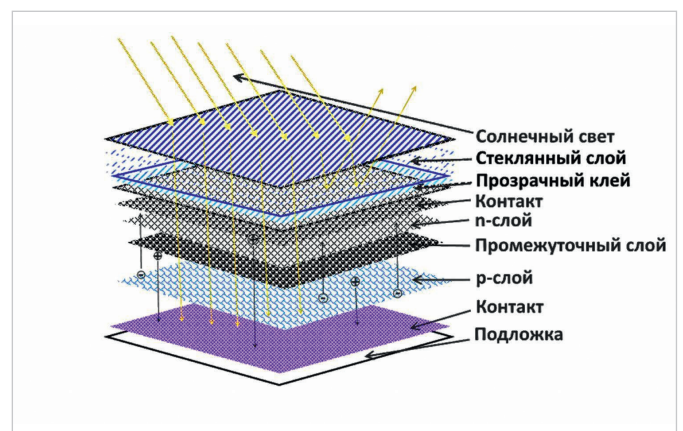


Рис. 2. Конструктивные особенности и принцип работы фотоэлектрического элемента на основе кремния



Рис. 3. Вид перовскита – материала

ли КПД в 30%. Они показали стабильность работы в течение 450 ч. Перспективным материалом заинтересовались химики, материаловеды, специалисты по оптоэлектронике отечественного НИТУ МИСиС (Лаборатория перспективной солнечной энергетики МИСиС) и Лаборатории новых материалов для солнечной энергетики Факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова. Кстати, Лаборатория перспективной солнечной энергетики МИСиС – претендент на премию «Сделано в России – 2022» в номинации «Наука и технологии».

Главные отличия перовскитных элементов

Основой устройства является поверхность соприкосновения двух типов кремния. Верхняя часть элемента прозрачна, и световой поток почти без препятствий падает на чувствительный слой кремния. В момент попадания света на поверхность ФЭ между двумя типами кремния возникает разница потенциалов. При подключении к ФЭ электрической нагрузки сила тока возрастает пропорционально яркости принятого рабочей поверхностью светового потока. Для усиления мощности последовательно соединённые параллельным способом ФЭ образуют модули и батареи. Таким образом, под воздействием освещения они являются источником автономного питания.

Гибкие и тонкие панели ПСЭ можно распечатать на промышленных принтерах, в том числе на стекле и пластике. Благодаря конструктивным свойствам их легко размещать на фасадах зданий или даже окнах. При этом производство обходится вдвое дешевле, чем производство батарей из кремния: ожидается, что цена одного квадратного метра солнечной панели из перовскита составит примерно \$20. ПСЭ лучше аналогов воспринимает световой спектр, следовательно, при низкой интенсивности освещения,

а также в условиях осадков, при облачной погоде на основе ПСЭ уместно создавать «всепогодные» солнечные батареи. Благодаря прочности и тонкости перовскит можно интегрировать в гаджеты, устройства телекоммуникации, экосистемы датчиков. ПСЭ полезен и как источник питания для автономных устройств: устройств-коммуникаторов, трекинговых девайсов, портативных радиостанций – всего того, что делает жизнь комфортнее. Везде, где нужен маленький элемент питания, надёжно работающий в любых условиях.

История открытия и причины интереса к перовскитам

Перовскиты – класс материалов с кристаллической структурой, подобной минералу под названием «перовскит» (CaTiO_3). Их химическая формула ABX_3 , где А и В – катионы, а X – анион. Большое количество возможных комбинаций химического состава позволяет рассматривать материал как подходящий для нового поколения солнечных элементов. Замена органического красителя на перовскит привела к возникновению практически совершенного типа солнечных элементов. Принцип работы перовскитной ячейки практически не отличается от ячейки Гретцеля. Причём перовскитные ячейки имеют слоистую структуру, где каждый слой выполняет определённую функцию.

Новые преобразователи солнечной энергии на основе арсенида галлия в несколько раз тоньше традиционных. Ранее разработчики использовали полупроводниковый арсенид галлия для создания двух типов фотоэлектрических устройств. Одним из них была кристаллическая структура, созданная путём наложения различных материалов друг на друга. Ключом к устойчивости к радиоактивному излучению являлись клетки, которые включали в себя тонкий слой светопоглощающего газа.

Мощный всплеск интереса к перовскитным солнечным элементам (далее – ПСЭ) был зафиксирован при открытии эффекта преобразования солнечного света в электрическую энергию с КПД, близким к известным солнечным батареям на основе кремния. Нельзя сказать, что ПСЭ уже вполне конкурируют с типичными кремниевыми солнечными элементами. Современные кремниевые солнечные батареи теряют примерно 0,5% условной мощности за первый год работы, а для пер-

спективного химического соединения двойных перовоскитных субстанций – йодида свинца–метиламмония – в 2022 году зафиксированы потери только 10% мощности за несколько месяцев активной эксплуатации при прочих равных условиях. Однако направление ПСЭ стремительно развивается, что хорошо видно в динамике. Эффективность ПСЭ, доказанная в лабораторных условиях, за 10 лет возросла: с 12,8% в 2013 г. до 25,2% в 2020 г. и до 26% в 2022 году в однопереходных архитектурах (однослойных ФЭ), а в тандемных элементах на основе кремния – до 29,8%, превывсив максимальную эффективность типичных солнечных элементов на основе одного лишь кремния (примерно 25%). Соперничество с ПСЭ продолжается, поскольку совершенствуются технологии и на основе кремниевых кристаллов, однако потенциал ПСЭ признаётся значительно более высоким, чем у «кремния». Кроме того, технологически ПСЭ можно получить осаждением частиц из химического раствора, тогда как кремниевые ФЭ, требующие сверхчистых материала и условий производства, вакуумных камер, зависимы от сложного процесса осаждения кристалла на подложку.

Промышленное производство перовскитных кристаллов до недавнего времени проводилось в лабораторных условиях. Однако в лаборатории Мохаммада Х. Назируддина из Федеральной политехнической школы Лозанны (EPFL, Швейцария) в сотрудничестве с профессором Майклом Гретцелем, ведущим разработчиком «ячейки Гретцеля», действующей на принципах фотосинтеза, и компанией Solaronix внедрением новой химической формулы удалось улучшить технологию. В результате был изготовлен гибридный трёхмерный перовскитный солнечный элемент, сочетающий повышенную стабильность двухмерных перовскитов с трёхмерной формой. Сверхстабильный перовскитный солнечный элемент более года сохранял высокую производительность. На практике это свидетельствует о том, что кристаллы преобразовывают видимый солнечный спектр с высоким КПД [4]. Напомним, что М. Гретцель также автор выдающегося научного труда, приблизившего нас к изобретению литий-ионного аккумулятора.

В современных реалиях в сегменте солнечной энергетики цена фотоэлемента менее важна, чем его надёжность и производительность. К слову, в последние 10 лет цена ФЭ-модулей

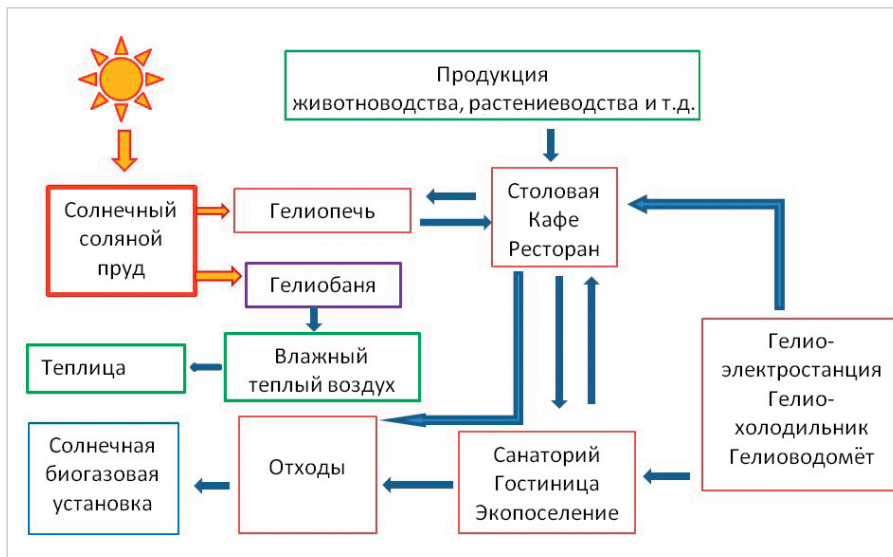


Рис. 4. Блок-схема энергообеспечения дачного дома будущего с участием ГЭС и других сопутствующих модулей безопасного энергообеспечения

упала в несколько раз. Это было ожидаемо. Рассудим здраво: условно в стоимости 1 кВт мощности гелиоэлектростанции (далее – ГЭС) на основе солнечной энергии более 50% – заложенные второстепенные затраты на поддерживающие конструкции, опоры, логистику, труд монтажников и др., при этом стоимость солнечных модулей условно невелика и зависит от мощности, производителя, иных факторов. Если добавить к кремниевым ФЭ ещё менее затратные по себестоимости ПСЭ (с учётом сопоставимой стоимости монтажа и обслуживания), владелец ГЭС не повысит расходы. А рост КПД модернизированной ГЭС условно с 25 до 28% приведёт к росту выручки или экономии расходов на 10–12%: сэкономленные деньги – это заработанные деньги.

На рис. 4 представлено схематичное изображение энергообеспечения дачного дома будущего с участием ГЭС и других сопутствующих модулей безопасного энергообеспечения. По сути, это схема интегрированного комплекса для проживания и отдыха на базе энергообеспечения от естественных природных источников, включая гелиостанцию.

Особенности технологии

Простой и надёжный подход к герметизации для стабилизации стандартных перовскитных солнечных элементов в условиях окружающей среды и при однократном солнечном освещении в течение более 1000 часов с помощью испаряющихся неорганических покрывающих слоёв и герметизации эпоксидной смолой/стеклом предложен отечественными учёными в [9].

В отношении одностадийного метода материалы-предшественники перовскита растворяются в диметилформамиде или бутилорактоне. Затем раствор наносят на подложки путём очень быстрого вращения последних, что позволяет распределить жидкость на субстрат благодаря центробежной силе. Во время процесса плёнка может быть разбавлена из-за испарения растворителей с их высокими «летучими» свойствами. Чтобы гарантировать качественное образование плёнки, требуется присутствие массы в растворе не менее 40%. Как только плёнка осаждена, она помещается в нагреватель (фаза отжига), и этим завершается образование перовскита. Двухстадийный процесс нанесения покрытий, вместо рассмотренного выше, предполагает осаждение в разное время двух растворов (например, диметилформамида и изопропилового спирта). Процесс заканчивается использованием нагревания; в отличие от предыдущего способа, цель – исключить любые следы остаточного растворителя. Предлагаемая стратегия может быть перенесена на любые прототипы перовскитных фоточувствительных элементов независимо от их геометрии, архитектуры и приводит к повышению стабильности устройств под воздействием окружающего воздуха разного состава в длительных условиях эксплуатации. Это подтвердилось при 1000-часовом испытании на стабильность при окружающем воздухе с относительной влажностью 30–60% [9]. Метод также можно применять с использованием вапоризации или двойной вапоризации, кон-

тролировать процесс спин-покрытия, избегать неравномерности толщины перовскита.

Другой метод – двухфазное осаждение из паровой фазы: самый затратный метод, но и самый перспективный за счёт равномерности покрытия плёнки на подложке. Присадочное осаждение из паровой фазы – третье направление совершенствования технологии. Галогенид осаждается спиновым покрытием, а затем испаряется на свинцовой подложке при 150°C в течение 2 ч в атмосфере азота и так превращается в перовскит. Так же, как для парового осаждения с двойным источником (для всех процессов осаждения в паровой фазе), объёмное покрытие плёнки больше, чем в плёнках, обработанных с помощью растворов [8]. Есть у полученного перовскитного материала преимущество, недоступное обычным кремниевым панелям: изменяя состав слоёв материала, можно корректировать ширину его рабочей зоны. За счёт этого незначительно отличающиеся перовскитовые слои становятся чувствительны к разной длине световых волн. Так, перовскитовая плёнка толщиной всего в 500 нм содержит достаточно слоёв, чтобы преобразовать световую энергию в электрический ток от нескольких участков светового диапазона. На такой основе апробированы двух-, трёх- и более многослойные материалы с КПД выше, чем у кремния. Кремниевые фотоэлементы такого результата не покажут, ибо многослойность возможна (поверх монокристаллического кремния можно наложить слой аморфного), но КПД не увеличится пропорционально. Изменять толщину активного слоя модуля ФЭ из чистого кремния до 500 нм технически бессмысленно, ибо разного спектра световые волны поглощаются внешними слоями и не достигнут нижних. Тем не менее в 2018 году группа исследователей Oxford Photovoltaics применила монокристаллический кремний в качестве основы для солнечной батареи, а затем покрыла его перовскитом. Хотя КПД монокристаллического кремниевых фотоэлемента не превышает 23–24%, в комбинации с перовскитом он достиг 28% – почти рекордной на сей день величины.

На рис. 5 представлен ПСЭ в разрезе. Картинка напоминает слоёный пирог, каждый элемент которого важен.

На рис. 6 представлена иллюстрация технологии герметизации материала стандартных ПСЭ, чтобы они мог-

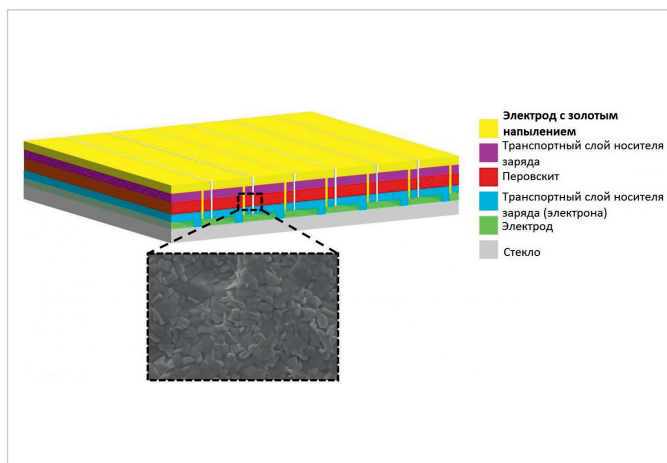


Рис. 5. Вид ПСЭ в разрезе

ли работать в условиях окружающей среды более 1000 часов. Иллюстрация представлена в описании разработки отечественных специалистов в [9].

А что, если объединить?

В перспективе открылось несколько важных факторов развития технологии совершенствования ФЭ: механо-химическим подходом удалось создать двойные ПСЭ, имеется экономическая целесообразность – рентабельность с учётом стоимости конструкций преобразования солнечного света в электроэнергию, повышается безопасность материалов, ориентация смещается на минимальный форм-фактор и, что немаловажно, гибкость элемента; наконец, результативность синтеза ПСЭ с типичным кремниевым ФЭП, то есть напыление двойного перовскита на кремниевые элементы. Речь идёт о перспективном гибридном солнечном элементе на основе скрещивания типичных кремниевых и двойных ПСЭ. Это даёт большие перспективы развития отрасли в целом, связанные с минимизацией размеров, стабильностью работы и практической эффективностью преобразователей солнечной энергии в электрическую. Не забудем и экологическую проблему с утилизацией: фотоэлементы на основе кремния и свинца требуют особого подхода.

В приоритете стабильность параметров

Приоритетная задача исследователей – найти и использовать максимально стабильное к внешним факторам химическое соединение с малой токсичностью. Существенно увеличивают стабильность фотоэлементов нового типа двойные перовскиты. С опорой на механо-химический подход рассматривают

несколько химических соединений в поисках сочетания, приближённого к идеальному. Уже несколько лет, с 2018 года, исследователи экспериментируют с синтезом двойных перовскитов, изучая в роли катиона цезий, серебро, метиламмоний и др. У каждого свои «плюсы» и «минусы». В сравнении с метиламмонием, себестоимость которого невысока, цезий дороже, но весьма устойчив в условиях повышенной влажности и при колебании температур. Изотопы цезия печально известны в связи с катастрофой в Чернобыле, однако в крайне малых дозах цезий присутствует даже в организме здорового человека, а риск утечек в окружающую среду вполне возможно полностью исключить.

Практика на рынке

В сфере солнечных модулей и панелей наметилась жёсткая конкуренция между традиционными поликристаллическими и монокристаллическими модулями и батареями в исполнении на жёсткой раме, с одной стороны, и с гибкими панелями на базе аморфного кремния, полиморфными и полимерными ПСЭ, с другой. У каждой из групп есть достоинства и недостатки.

Жёсткие моно- и поликристаллические кремниевые батареи, с 30% и 53% завоёванного рынка соответственно, пока лидируют. Для такого положения дел есть веские основания.

Технологии создания моно- и поликристаллических панелей хорошо отработаны, ими насыщен рынок, потребности во многих сферах удовлетворены. Модули с КПД серийных образцов на уровне 24% и поликристаллических, достигающих 18%-ной эффективности, лидируют в сегменте изделий массового производства. Производители гарантируют высокую надёжность, устойчивость к атмосферным воз-

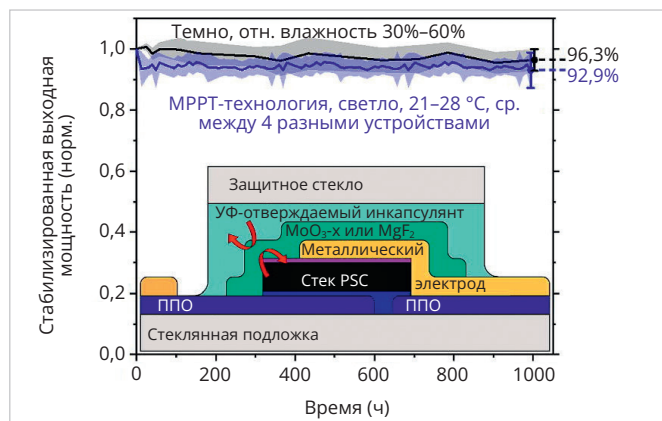


Рис. 6. Технологии герметизации материала стандартных ПСЭ для долговременной и стабильной работы

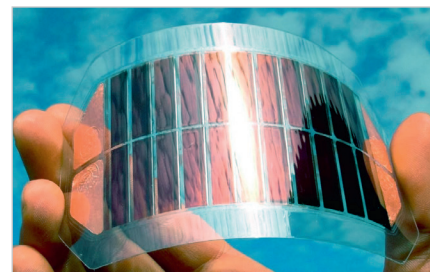


Рис. 7. Модуль ПСЭ в форме эластичной плёнки

действиям и длительный срок службы. Спрос на моно-/поликристаллические солнечные батареи продолжает расти.

На рис. 7 представлен модуль ПСЭ в форме эластичной плёнки.

Что касается моделей на ПСЭ, надо учитывать их перспективу. Световое излучение состоит из волн разной длины. Перовскитные ФЭ реагируют на широкий спектр, в том числе потому и перспективны. В перспективе также изменение размеров и толщины элементов. Как мы показали выше, теперь уже с помощью гибких и прозрачных ПСЭ-модулей можно создавать конструкции различного назначения и форм-фактора, включая и такой бытовой и эстетический аспект применения, как меняющие форму жалюзи на окнах.

Достоинства перовскитных ячеек:

- гибкость и небольшой вес;
- относительно высокая производительность при слабом освещении;
- возможность создания индивидуальных параметров формы и цвета;
- экологически чистая обработка;
- условно простое масштабирование.

Минусы перовскитных ячеек связаны с их специфическими свойствами: условно высокая стоимость сырья и конечной продукции и ускоренная деградация при воздействии относительно высоких температур.

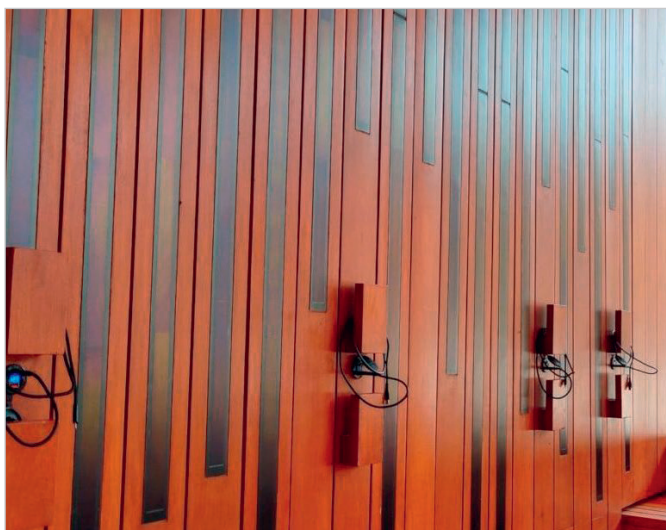


Рис. 8. Внешний вид системы зарядки телефонов на выставке в Дубае



Рис. 9. Вид здания, оснащённого солнцезащитными жалюзи из ПСЭ

Последний фактор имеет значение, поскольку прогрев панелей приходится на часы максимума солнечной активности. Впрочем, свои особенности есть и у каждой из разновидностей гибких панелей. Установленные в помещениях, они не подвергаются прямому солнечному воздействию. В 2020 году польская компания Saule Technologies выпустила на рынок солнечные батареи из перовскита. Тогда же был запатентован метод печати перовскитом на гибкой фольге.

На рис. 8 представлена система зарядки электронных устройств на выставке в Дубае. Эта система с выставки Expo 2020 Dubai с номинальной мощностью 200 Вт обеспечивала зарядку смартфонов с использованием 8 USB-портов. Посетители могли заряжать телефоны с помощью солнечной энергии от фотоэлектрической системы, встроенной в фасад. По технологии струйной печати тонкие и гибкие ячейки из ПСЭ были встроены во внешнюю стену павильона. ПСЭ эффективны как при естественном, так и при искусственном освещении, что делает ЗУ полезным в вечерние и ночные часы также и на улице, к примеру, с монтажом на опоре уличного освещения.

Гибкие перовскитные фотогальванические устройства предназначены для питания электронных устройств в условиях низкой освещённости, в том числе внутри помещений, что делает их востребованными в различных приложениях Интернета вещей (IoT).

Исследователи из Oxford PV, дочерней компании Оксфордского университета, среди которых профессор Генри Снейт,

получивший премию Беккереля за значительный вклад в исследования в области науки, техники и солнечной энергетики за работу, описывающую ПСЭ, добились рекордных результатов в технологии нанесения на кремниевую основу слоя перовскита. Они полагают, что в недалёком будущем кремниевый слой, как анахронизм эпохи научно-технического прогресса, не потребуется вообще. Предполагается, что к 2050 году ПСЭ и модули на их основе будут генерировать до 50% электроэнергии в мире.

Тем временем мировая премьера солнцезащитной установки с перовскитными солнечными модулями состоялась в Люблине (Польша) 24 августа 2022 года. Компания Saule Technologies представила установку с фотогальваническими жалюзи, замаскированными под солнцезащитные экраны с ПСЭ [5]. На рис. 9 представлено здание, оснащённое солнцезащитными жалюзи из ПСЭ. Коммерческая реализация технологии перовскитных солнечных элементов стала результатом сотрудничества Saule Technologies с заказчиком – компанией Aliplast.

Жалюзи – солнцезащитные шторки, представленные выше, защищают здание от перегрева и охлаждения, значительно снижая затраты на кондиционирование и отопление, и производят экологически чистую энергию от естественного солнечного освещения. Это полностью автоматизированная система, функционирующая (кроме регламентных работ) без участия человека. Созданные профили с перовскитными модулями взаимодействуют с метеостанцией, установленной на крыше здания. Используя

данные о погоде в реальном времени, прогноз солнечной активности и отслеживание реального положения солнца, электронные модули с помощью системы приводов автоматически корректируют свое положение в зависимости от полученных данных. Практическое решение обеспечивает энергетическую эффективность объекта, «тепловой комфорт» и защиту от яркого света для посетителей независимо от времени года.

Перовскитные солнечные элементы – относительно дешёвый и эффективный источник автономной энергии с потенциалом для коммерциализации. Пока рабочая стабильность не вполне соответствует рыночным запросам потребительского уровня, даже несмотря на относительно высокий КПД, достигнутый совершенствованием технологии в последние годы. Варианты решения проблемы есть, но главное – внедрение перовскитной технологии в массовое производство.

Что завтра?

Таким образом, к 2023 году специалисты создали сверхстабильные солнечные элементы размером 10×10 см с толщиной менее 1 мм. Одной из проблем было масштабирование: как перейти от маленького пикселя в несколько квадратных мм к модулям площадью в сотни см². Некоторые источники утверждают, что есть ПСЭ с толщиной менее человеческого волоса. Ячейки с ПСЭ уже работают больше 4000 ч с постоянной эффективностью в 11,2% и нулевыми потерями в производительности в стандартных условиях [3].

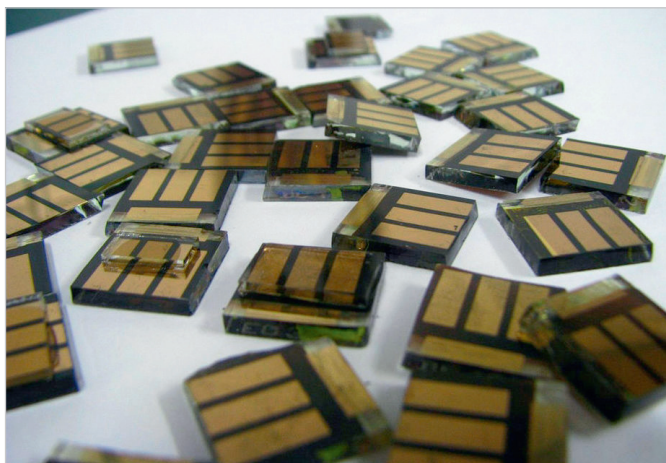


Рис. 10. Внешний вид перовскитных фотогальванических ячеек

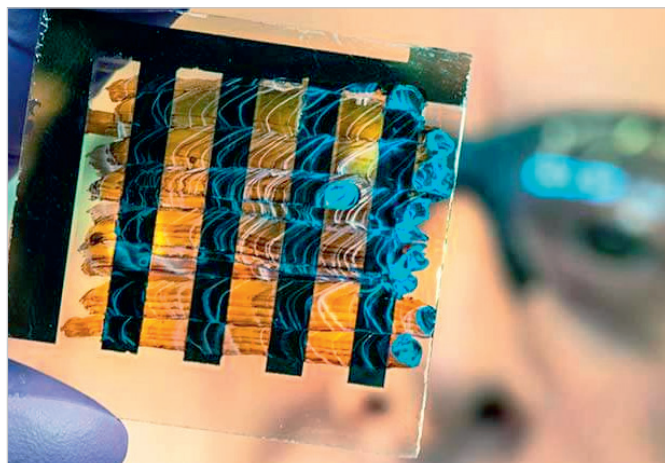


Рис. 11. Фотоэлемент с чувствительной поверхностью в виде тончайшего слоя краски

В феврале 2022 года китайский производитель перовскитных элементов Microquanta Semiconductor объявил о начале строительства наземной солнечной электростанции мощностью 12 МВт в г. Цюйчжоу, провинция Чжэцзян. Скоро мы узнаем об открытии в КНР первого мощного автономного, ориентирующегося на природные источники энергоносителя для социальных и других потребительских нужд: в нём использованы модули из ПСЭ. Перовскитные гальванические ячейки уже производят: это миниатюрные модули, внешний вид которых представлен на рис. 10.

В то же время сотрудники Массачусетского технологического института (MIT) работают над созданием перовскитной матрицы, сообщающей значительные объёмы электрического заряда в разные участки ПСЭ; так надеются решить проблему повышения энергоэффективности и устойчивости к внешним воздействиям новых солнечных панелей.

Если ранее ПСЭ изготавливали в основном на лабораторных образцах малой площади ($< 2 \text{ см}^2$) с помощью центрифугирования методом спин-коатинга (Spin Coating), не имеющим перспектив при масштабировании промышленных процессов, сегодня ситуация изменилась, и масштабирование больших объёмов и площадей вполне освоено. В качестве промышленно-масштабируемых методов печати, обеспечивающих равномерность толщины и морфологии тонких плёнок, применяются трафаретный, спреевый, струйный, скальпельный, слот-матричный методы. То же применяют для получения селективно-транспортных и электродных слоёв ПСЭ, поэтому возможно выстроить замкнутый цикл печати – изготовления устройств без ограниче-

ния геометрических габаритов. Слот-матричная модель имеет преимущества в высокой скорости нанесения, минимум потерь материала при формировании «влажного» слоя и возможность печати на гибких подложках. Это позволяет точно регулировать толщину слоёв от десятков нанометров до нескольких микрон с точностью до нескольких нм [2]. На рис. 11 представлено изображение ПСЭ в виде тончайшего слоя фоточувствительной краски.

На портале канадских учёных эту перспективную разработку называют «солнечная краска» и «перовскитный аккумулятор», оба понятия по смыслу релевантные. Специфическая пространственная структура кристаллов перовскита добавляет необычные свойства. Например, структура оксида иттрия-бария-меди – высокотемпературного сверхпроводника – позволяет сохранять свойства при $-196,1^\circ\text{C}$, то есть при температуре жидкого азота. Полученные вещества с такой структурой перспективны для сверхпроводников будущего. Другая важная область применения подобных материалов – создание из перовскитов рабочих сред лазеров.

Проблемное поле

Наряду с такими очевидными достоинствами типичные ПСЭ имеют недостатки. Популярный тип химического соединения на основе йодида свинца-метиламмония содержит йод, бром и хлор. При контакте с водой и кислородом, а также при периодическом нагреве до условно высоких температур элементы показывают изменения химического состава и структуры. Кроме того, изменение структуры происходит из-за остаточного слоя йодида свинца вблизи полученных химиче-

ской реакцией цикла осаждения кристаллов перовскита. Именно поэтому двойные и перспективные ПСЭ пока не завоевали рынок, но быстрыми темпами следуют к этому через совершенствование технологии. Доступность технологии изготовления, прямой полосовой зазор, высокие коэффициенты поглощения, свойство переноса амбиполярного заряда и его подвижность добавили материалам ПСЭ конкурентной способности в сравнении с типичными кремниевыми аналогами в полупроводниках. Основной проблемой для ПСЭ является аспект краткосрочной и долгосрочной стабильности. Нестабильность в основном связана с влиянием окружающей среды (влажность и состав воздуха), термическим воздействием (внутренняя устойчивость), возможным нагревом от приложенного напряжения, УФ-воздействием и условиями хрупкости составных материалов. Так, при наблюдении изменений в структуре ПСЭ в средах с различным содержанием в воздухе кислорода и азота – при изначально равных условиях его влажности – выявлены изменения, следовательно, наибольшая стабильность пока достигается при эксплуатации ПСЭ в воздухе без какой-либо инкапсуляции. Один из путей решения – выбор альтернативного материала для свинцовых соединений (изменение технологии), транспортного материала для слоёв, органических материалов НТМ, и выводов ПСЭ, электрических контактов для сбора зарядов из драгоценных металлов (платина, золото, серебро).

Нередко химические соединения образуются при высокотемпературной термической обработке в сотни градусов Цельсия, а известные нам перовскитные структуры при повышенной температуре

недостаточно стабильны, деградируют в ходе синтеза. В результате механохимического синтеза образуется порошок. Но и тут есть апробированное решение: методы получения ПСЭ таковы, что из порошка посредством процессов растворения и осаждения образуется плёнка для фотоэлемента. Кроме того, освоено использование органических растворителей для синтеза перовскитов без воздействия высоких температур. При воздействии света ПСЭ начинает выцветать, как фотоплёнка. Чтобы материал не терял светопоглощающих свойств, его нужно синтезировать с иными сверхкомпактными материалами. Сейчас путь от материала до готового фотоэлемента занимает всего пять часов.

Реалии и перспективные технологии защиты материалов

Определяющие перспективы защиты компонентов ПСЭ прямо связаны с совершенствованием технологии. Именно от качественной (защитной) технологии зависит перспектива ПСЭ в ближайшие годы, преодоление главных проблем стабильности работы, резистентности к внешним условиям и факторам и в целом долговременности эксплуатации. В этом направлении результат хороший: за 5 лет увеличили время эксплуатации материалов для ПСЭ от нескольких минут до 4000 часов. Разработчиками поставлена следующая планка: 10 000 часов, что коррелирует с требованиями по сертификации и стандарту. Исследованиями, предпринятыми для защиты компонентов, установлены условия разрушения металлоорганического галогенида – основы перовскитового материала Omos. Для защиты от вредных воздействий предложена инкапсуляция поглотителя перовскита композитом углеродной нанотрубки и инертной полимерной матрицей, что успешно предотвращает немедленную деградацию материала, подверженного воздействию влажного воздуха, особенно в температурном режиме свыше 60°C. Применение в технологии защиты углеродных нанотрубок успешно защищает материал на клеточном уровне даже в условиях насыщенного солнечного воздействия.

Влажность имеет как положительное, так и отрицательное воздействие на ПСЭ. Этот рискованный фактор остаётся одной из основных причин деградации Omh-PSC. Поэтому пока производство рекомендовано в контролируемой

атмосфере с уровнем влажности менее 1%. В защищённых условиях производственный процесс формирования плёнки приводит к образованию больших кристаллов и уменьшению «пятен» плёнки. Эта реконструкция ускоряет зарождение и кристаллизацию перовскитного материала, что влияет на качество и долговечность ПСЭ.

Установлено, что длительное воздействие ультрафиолетовым спектром снижает производительность ПСЭ. Так, при реализации устройств, в которых мезопористый слой TiO₂ сенсibilизирован поглотителем перовскита, отмечается УФ-неустойчивость [7]. Относительно низкая теплопроводность в значении 0,5 Вт/м·К (характеризуется коэффициентом теплопроводности), замеренная при комнатной температуре, предотвращает нагрев ячейки, осаждаемой световым потоком, и поддерживает резистентность к тепловым напряжениям. Экспериментально доказано, что остаточные микрочастицы свинцового сплава рядом с кристаллом в перовскитной плёнке отрицательно влияют на долговременную работу и температурную стабильность. При этом замена органической подложки слоем оксида металла частично решает эту проблему.

В будущем именно Солнце станет основным источником электроэнергии. Ультратонкие солнечные экологичные панели будут промышленным способом вплетены в ткани одежды, и портативные электронные устройства смогут заряжаться от пиджака, платья, зимней куртки. При этом вес одежды не изменится. Массовое использование ультратонких панелей на основе ПСЭ во всех сферах жизни постепенно приведёт к снижению их стоимости до минимума и возрастанию мощности. Можно сказать, что у ПСЭ огромные перспективы развития: несколько десятков исследовательских коллективов по всему миру, включая московскую лабораторию МИСиС, а также Лабораторию новых материалов для солнечной энергетики Факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова (в сотрудничестве с М. Гретцелем), продолжают работы с экспериментальными соединениями и будут стремиться к результативному «прорыву». Пока нельзя говорить об окончательных выводах по созданию идеальной технологии, но, несомненно, она пополнит копилку научных достижений в будущем. Это событие выведет разработчиков РЭА в области преобразователей солнечной энергии на новый, доселе невиданный

уровень. Не за горами то время, когда встроенный аккумулятор портативного электронного устройства или смартфона будет моментально заряжаться от кратковременного луча, в том числе многократно отражённого, и случиться это может уже к 2055 году.

Литература

1. Березин Н. Горизонт перовскитных событий. Что мешает перовскитам завоевать солнечную энергетику // URL: <https://nplus1.ru/material/2020/04/17/perovskite-solar-cells-future>.
2. Li X. et al. A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells // Science (80). 2016. Vol. 8060, № June. P. 1-10. URL: <https://www.dissercat.com/content/slot-die-pechatnye-perovskitnye-solnechnye-elementy-s-p-i-n-arkhitekturoi>.
3. Белич Н.А. Новые подходы к формированию светопоглощающих слоёв перовскитных солнечных элементов на основе фаз APbX₃ с использованием реакционных полигалогенидов: дис. ... канд. хим. наук. М., 2022 // URL: <https://www.dissercat.com/content/novye-podkhody-k-formirovaniyu-svetopogloshchayushchikh-sloev-perovskitnykh-solnechnykh-elem>.
4. Гибкие солнечные панели. Nature Communications // URL: <https://smarthomegadget.ru/gibkie-solnechnye-paneli/>.
5. Как выглядит перовскит, фото с сайта // URL: <http://electricalschool.info/helio/2734-perovskitnye-solnechnye-batarei.html>.
6. Технологический стартап из будущего. Как в Москве делают «всепогодные» солнечные батареи // URL: <https://snob.ru/made-in-russia/tehnologicheskij-startap-iz-budushego-kak-v-moskve-delayut-vsepodnyie-solnechnye-batarei/>.
7. Перовскитная фотогальваническая ячейка // URL: <https://www.hisour.com/ru/perovskitic-photovoltaic-cell-39678/>.
8. Канадский форум учёных. Светочувствительная краска // URL: <https://canpath.ca/fr/forum-des-scientifiques/>.
9. Белич Н., Петров А. и др. Как стабилизировать стандартные перовскитные солнечные элементы, чтобы они могли работать в условиях окружающей среды более 1000 часов, используя простую и универсальную герметизацию // Журнал энергетической химии. Т. 78, март 2023 (в планах к выходу), с. 246–252 // URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2095495622006696?via%3Dihub>.

