

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **047387**

(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2024.07.12**

**(51)** Int. Cl. **H01L 51/54** (2006.01)

**(21)** Номер заявки  
**202190911**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2019.10.11**

---

**(54) НОВЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭНЕРГИИ**

---

**(31)** **1816575.3**

**(32)** **2018.10.11**

**(33)** **GB**

**(43)** **2021.07.05**

**(86)** **PCT/EP2019/077654**

**(87)** **WO 2020/074728 2020.04.16**

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**САСТЕЙНЕБЛ ЭНЕРДЖИ  
ЭФФИШИЕНТ ДИЗАЙНД  
СТРАКЧЕРС ЛИМИТЕД (GB)**

**(72)** Изобретатель:  
**Чехал Джейсон (GB)**

**(74)** Представитель:  
**Хмара М.В. (RU)**

**(56)** MOHAMMAD H. TAHERSIMA ET AL.: "Enhanced photon absorption in spiral nanostructured solar cells using layered 2D materials", NANOTECHNOLOGY, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, GB, vol. 26, no. 34, 3 August 2015 (2015-08-03), page 344005, XP020287871, ISSN: 0957-4484, DOI: 10.1088/0957-4484/26/34/344005 [retrieved on 2015-08-03] figures 1(a), (b)  
WO-A1-2017223217

LI XINLU ET AL.: "Graphene nanoscrolls encapsulated TiO<sub>2</sub>(B) nanowires for lithium storage", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 268, 18 June 2014 (2014-06-18), pages 372-378, XP029010579, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2014.06.056, page 378, column 1, lines 10-12; figure 1

LIANGYONG CHU ET AL.: "Fabrication of Carbon Nanoscrolls from Monolayer Graphene Controlled by P-Doped Silicon Nanowires: A MD Simulation Study", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, vol. 115, no. 31, 11 August 2011 (2011-08-11), pages 15217-15224, XP055666750, US, ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/jp2030768, page 15217, column 1, line 21; figure 1, page 15218, column 1, lines 15-21

US-B2-9202606

LI Y.F.: "Letter; Metallic-nanowire induced spontaneous scrolling of graphene nanostructures; Metallic-nanowire induced spontaneous scrolling of graphene nanostructures", EUROPHYSICS LETTERS: A LETTERS JOURNAL EXPLORING THE FRONTIERS OF PHYSICS, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, FR, vol. 102, no. 2, 25 April 2013 (2013-04-25), page 26001, XP020239583, ISSN: 0295-5075, DOI: 10.1209/0295-5075/102/26001, pages 26001-p1, column 1, lines 7-11; figure 1

CN-A-101962182

US-A1-2016355401

---

**(57)** Изобретение относится к устройству для обнаружения или преобразования световой или тепловой энергии, содержащему лист графена, выполненный в виде свитка для обеспечения монослойной структуры, в которой радиус кривизны листа графена увеличивается с увеличением расстояния от продольной оси свитка.

---

**B1**

**047387**

**047387 B1**

## Вводная часть Область техники

Изобретение в целом относится к устройствам для обнаружения или преобразования световой/тепловой энергии.

### Уровень техники

Поглощение солнечного излучения.

Основной характеристикой любого солнечного элемента является способность к поглощению множества длин волн солнечной энергии в единой конструкции.

Это было достигнуто с помощью многопереходного солнечного элемента, причем наибольшей эффективности этих элементов достигают за счет объединения нескольких солнечных элементов, или p-n-переходов, в многопереходном элементе, который включает в себя множество подэлементов. Каждый из этих подэлементов состоит из различных полупроводниковых материалов, имеющих разные значения ширины запрещенной зоны, для обеспечения соответствия разным длинам волн падающего света. Как правило, каждый элемент имеет конфигурацию элемента с тремя переходами, причем три подэлемента последовательно электрически соединены. Кроме того, подэлементы расположены в виде оптического ряда, так что подэлемент с наибольшей шириной запрещенной зоны находится сверху (обращен к солнцу), а другие подэлементы расположены в порядке уменьшения ширины запрещенной зоны. Следовательно, в верхнем подэлементе поглощаются только фотоны с наибольшей энергией. Фотоны с меньшей энергией проходят в нижележащий подэлемент и т.д. Таким образом, многопереходный солнечный элемент разделяет широкий спектр солнечного излучения на диапазоны длин волн, каждый из которых может быть использован в отдельных подэлементах более эффективно, чем в случае с наличием лишь одного перехода. В частности, фотоны с более высокой энергией дают большее фотонапряжение, чем фотоны с более низкой энергией. Для передачи тока от одного подэлемента к другому в многопереходных солнечных элементах требуется туннельный диод. Современные многопереходные элементы обеспечивают эффективность преобразования энергии около 40%.

Хотя эффективность этих многопереходных солнечных элементов относительно высока по сравнению с однопереходными солнечными элементами, проблема заключается в высокой сложности изготовления и связанных с ней производственных затратах. Один из способов уменьшения сложности изготовления состоит в укладывании кремния слоями. Кремний относительно дешев и доступен в большом количестве, он поглощает значительную часть фотонов с высокой энергией в солнечных лучах, благодаря чему его стандартно применяют в обычных солнечных элементах. Однако стоимость солнечного элемента с тройным переходом будет в 3 раза выше, чем стоимость обычных кремниевых солнечных элементов.

Кроме того, конструкция обычного многопереходного солнечного элемента непрактична, поскольку она требует, чтобы солнечный свет падал перпендикулярно поверхности конструкции, или необходимо использовать отражатели.

Другой способ достижения более высокого поглощения в солнечных элементах состоит в использовании одного сплошного материала, который может быть выполнен с возможностью поглощения множества длин волн солнечной энергии. Этого было очень трудно достичь с помощью существующих технологий, поскольку сложно управлять избирательным легированием. Однако широкополосное поглощение было достигнуто с помощью вертикально ориентированных углеродных нанотрубок, хотя проблема использования "лесов" углеродных нанотрубок в качестве солнечного элемента заключается в том, что не существует практического способа преобразования поглощенной солнечной энергии в применимый электрический ток.

Эти вертикально ориентированные "леса" одностенных углеродных нанотрубок могут иметь поглощающую способность от длин волн дальней области ультрафиолетового диапазона (200 нм) до дальней области инфракрасного диапазона (200 мкм). Леса одностенных углеродных нанотрубок (углеродная бумага) выращивали способом супервыращивания химическим осаждением из паровой фазы до высоты приблизительно 10 мкм. Сильному поглощению света этими структурами могут способствовать два фактора: (i) распределение хиральностей и диаметров углеродных нанотрубок обуславливает наличие различных значений ширины запрещенной зоны для отдельных углеродных нанотрубок (см. график Катауры (Kataura) на фиг. 1). Таким образом, был получен многослойный материал с широкополосным поглощением. (ii) Свет может задерживаться в указанных лесах из-за множественных отражений.

Как показано на графике Катауры, энергия электронного перехода уменьшается с увеличением диаметра нанотрубки. На фиг. 1 представлено сравнение оптического поглощения в одностенных углеродных нанотрубках с энергиями в запрещенной зоне для материалов, уложенных в многопереходных солнечных элементах, показывающее, что с помощью ряда одностенных углеродных нанотрубок с различным диаметром могут быть достигнуты такие же значения энергии запрещенной зоны, что и в многопереходных солнечных элементах.

Недавно исследователи продемонстрировали использование полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок (semiconducting single wall carbon nanotube, s-SWNT) в качестве компонентов активного слоя тонкопленочных фотоэлектрических элементов (Thin Film Photovoltaic, TFPV). Технологии тонкопленочных фотоэлектрических элементов нацелены на производство эффективных солнечных эле-

ментов из материалов, для которых применимы недорогие технологии обработки.

[Ссылка 3] Согласно Маоганг Гонг, Теджас А.Шастри, Ю Се, Марко Бернард, Даниэль Джасион, Кайл А. Лак, Тобин Дж. Маркс, Джеффри К. Гроссман, Шенганг Рен и Марк К. Херсам, Полихиральные полупроводниковые углеродные нанотрубки-фуллереновые солнечные элементы, 23 июня 2014 г. (Maogang Gong, Tejas A. Shastry, Yu Xie, Marco Bernard, Daniel Jasion, Kyle A. Luck, Tobin J. Marks, Jeffery C. Grossman, Shengiang Ren and Mark C. Hersam, Polychiral Semiconducting Carbon Nanotube-Fullerene Solar Cells, June 23, 2014) предложены и реализованы солнечные элементы на основе полихиральных углеродных нанотрубок в качестве основы для разработки пригодных для обработки фотоэлектрических преобразователей, в которых используются компоненты с широкой полосой спектрального поглощения и высокой подвижностью носителей, а также термической, химической и оптической стабильностью. Этот подход позволил преодолеть ключевые препятствия, из-за которых было невозможным использование полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок в активных слоях тонкопленочных фотоэлектрических элементов, что позволило достичь рекордной почти вдвое большей текущей эффективности преобразования до 3,1% по сравнению с предыдущими полупроводниковыми одностенными углеродными нанотрубками с одинарной хиральностью. Однако использование углеродных нанотрубок в качестве электронодонорных материалов в объемных гетеропереходах затруднено из-за длины углеродных нанотрубок и того факта, что реакции могут происходить только на краевых участках, расположенных на концах трубок.

Эти решения с обрабатываемыми тонкопленочными фотоэлектрическими элементами основаны на активных слоях, состоящих из полихиральных полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок и фуллерена PC71BM, которые соединены с контактами, избирательными по отношению к носителю. Такая конструкция солнечного элемента одновременно позволяет решить многие проблемы, которые ограничивали предыдущие тонкопленочные фотоэлектрические элементы одностенных углеродных нанотрубок, и, таким образом, избежать традиционного компромиссного ухудшения производительности. Полихиральный характер этих распределений одностенных углеродных нанотрубок и меньшая оптическая щель фуллерена PC71BM обуславливают более широкую полосу оптического поглощения.

Секрет заключается в хиральности полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок, которая обусловлена сочетанием диаметра трубки и скручивания. Ранее исследователи, как правило, выбирали одну конкретную хиральность с хорошими полупроводниковыми свойствами и создавали на ее основе целый солнечный элемент. Проблема состоит в том, что каждая хиральность нанотрубок охватывает лишь узкий диапазон оптических длин волн. При создании солнечного элемента из углеродной нанотрубки с одинарной хиральностью по существу не используется большая часть солнечного света. Использование комбинации полихиральных полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок позволило максимизировать величину фототока, создаваемого за счет поглощения в более широком диапазоне солнечного спектра. Элементы в значительной степени поглощали волны ближнего инфракрасного диапазона, который был недоступен для многих передовых тонкопленочных технологий.

В настоящее время исследовательские группы работают над созданием полихиральных солнечных элементов из одностенных углеродных нанотрубок, которые имеют множество активных слоев. Каждый слой будет оптимизирован для определенной части солнечного спектра и, таким образом, будет поглощать больше света. Это потенциально позволит повысить эффективность до 15-20%, что почти сравнимо с эффективностью кремниевых солнечных элементов.

Большой проблемой этого подхода является то, что при добавлении большего количества слоев исследователи в конечном итоге столкнутся с аналогичными сложностями и высокими затратами, с которыми сталкиваются в связи с существующими тандемными солнечными элементами. Дополнительные слои также дополнительно увеличивают толщину пленки, что приводит к снижению гибкости.

В настоящее время все большее число исследовательских групп полагают, что при исследовании поведения углеродных нанотрубок, связанного с их свойствами оптического поглощения, не уделялось должного внимания одному важному аспекту.

[Ссылка 1] В Саломе Мотавас, Андре Иванов, Алиреза Ное, Кривизна боковой стенки нанотрубки и ее влияние на электронные и оптические свойства зигзагообразных нанотрубок, Вычислительная и теоретическая химия, 1020 (2013) 32-37 (Salome Motavas, Andre Ivanov, Alireza Nojeh, The curvature of the nanotube sidewall and its effect on the electronic and optical properties of zigzag nanotubes, Computational and Theoretical Chemistry, 1020 (2013) 32-37) утверждается, что в углеродных нанотрубках очень малого диаметра (0,5-5,0 нм) возникает деформация вследствие изгиба углеродных связей на поверхности нанотрубок, как показано на фиг. 2, что приводит к тому, что длины связей и углы связи являются разными, что графически показано, соответственно, на фиг. 3(a) и фиг. 3(b).

Это дополнительно продемонстрировано на графене. [Ссылка 2] А в Дж. Чавес, Т. Фредерико, О. Оливейра, В. де Паула, М.К. Сантос, Оптическая проводимость изогнутого графена, Библиотека Корнельского университета, 1 мая 2014 г. (J. Chaves, T. Frederico, O. Oliveira, W. de Paula, M. C. Santos, Optical conductivity of curved Graphene, Cornell University Library, 1st May 2014) теоретически спрогнозировано влияние на графеновые листы кривизны, из-за которой на плоской поверхности возникла волнистость, обуславливающая локализованную кривизну, в областях, которые имели наибольшую кривизну, наблюдалось максимальное оптическое поглощение.

Различные углы и длины углеродных связей, которые встречаются только в углеродных нанотрубках меньшего диаметра, являются хорошим примером того, как физическая структура углеродных нанотрубок может влиять на изменение оптического поглощения в материале. Эта корреляция между углами связи углерод-углерод и поглощением энергии с диаметром нанотрубки проиллюстрирована с помощью вторичной вертикальной оси на фиг. 4.

Преобразование солнечной энергии.

Обычные солнечные элементы могут эффективно преобразовывать в электричество только небольшую часть солнечного спектра. Фотоны света с низкой энергией (инфракрасные) не поглощаются, поскольку у них недостаточно энергии, чтобы перекрыть запрещенную зону материала, из которого изготовлены солнечные элементы. В противоположность этому, фотоны с высокой энергией (ультрафиолетовые) могут поглощаться, но всего за несколько пикосекунд (10-12 с) большая часть их энергии преобразуется в тепло. Это приводит к ограничению максимальной эффективности до 30%.

В принципе, можно было бы достичь эффективности вплоть до 86%, если бы эту избыточную тепловую энергию можно было использовать для возбуждения множества электронно-дырочных пар. Это приводит к излучению электронами инфракрасного света, который затем может быть преобразован в электричество, или энергия может быть передана соседним электронам. Преобразование света в свободные электронно-дырочные пары является основным процессом в области фотодетектирования и фотоэлектрической энергетики. Эффективность этого процесса зависит от конкуренции различных способов релаксации и может быть значительно повышена, если фотовозбужденные носители не будут терять энергию в виде тепла, а вместо этого будут передавать свою избыточную энергию на образование дополнительных электронно-дырочных пар посредством процессов рассеяния типа носитель-носитель.

В обычных солнечных элементах поглощенная легкая частица обычно возбуждает только один электрон, в результате чего образуется одна электронно-дырочная пара. Однако одновременное возбуждение двух или более электронов в разных нанокристаллах может быть использовано для значительного повышения тока, вырабатываемого солнечным элементом.

[Ссылка 4] В.К. Дж. Тилрой, Дж. К.У. Сонг, С.А. Йенсен, А. Сентено, А. Пескера, А. Зурутуза Элорза, М. Бонн, Л.С. Левитов и Ф.Х.Л. Коппенс, Каскад фотовозбуждения и генерация множественных горячих носителей в графене, *Nature Physics*, том 9, апрель 2013 г. (K.J. Tielrooij, J.C.W. Song, S.A. Jensen, A. Centeno, A. Pesquera, A. Zurutuza Elorza, M. Bonn, L.S. Levitov and F.H.L. Koppens, Photo-excitation cascade and multiple hot-carrier generation in graphene, *Nature Physics*, volume 9, April 2013) показано, что рассеяние типа носитель-носитель в графене является высокоэффективным, преобладающим над излучением оптических фононов в широком диапазоне длин волн фотонов и приводящим к образованию вторичных горячих электронов, происходящих из зоны проводимости. Эти вторичные электроны набирают энергию (становятся горячими), тогда как в процессе излучения фононов энергия теряется в решетке в виде тепла. Поскольку горячие электроны в графене могут возбуждать токи, генерация множества горячих носителей делает графен перспективным материалом для высокоэффективного широкополосного извлечения световой энергии в электронных степенях свободы, что позволяет создать тип солнечного элемента, называемый "солнечным элементом с горячими носителями", в котором горячие носители могут быть извлечены напрямую, в результате чего обеспечивается эффективность, превышающая предел Шокли-Квайссера (Shockley-Quiesser).

Предполагается, что в графене количество вторичных горячих электронов линейно масштабируется в соответствии с: i) количеством поглощенных фотонов, а также с ii) энергией отдельного фотона, причем повышение энергии фотона приводит к увеличению количества электронов - явлению рассеяния электронов во время каскадной релаксации и, таким образом, распределения более горячих носителей. Ожидается, что наличие фотона с высокой энергией и длиной волны 400 нм обеспечивает образование 3 электронно-дырочных пар.

Хотя при непосредственном применении возникают некоторые проблемы, такие как низкое поглощение графена, потенциально применение графена может обусловить радикальные изменения во многих технологиях, которые в настоящее время основаны на обычных полупроводниках. Задача состоит в разработке способов выработки электрического тока и увеличения поглощения для графена, чтобы можно было создать графеновые устройства, на основании которых будут получены более эффективные солнечные элементы.

Основным конструктивным фактором в решении этих проблем является то, что светоиндуцированные горячие носители с повышенной энергией способны возбуждать термоэлектрический ток (известно как фототермоэлектрический эффект), если в поглощающей структуре графена существует градиент температуры, и это открывает новые возможности по управлению и использованию потоков энергии в наномасштабе.

Контроль за процессами генерации и охлаждения позволит обеспечить управление потоками энергии в графене и его можно будет использовать в качестве энергетического материала будущего. Одним из способов, с помощью которых исследователи пытались достичь этого, является легирование графена, поскольку было установлено, что количество сгенерированных носителей сильно зависит от легирования. Это в сочетании с оптической прозрачностью графена позволяет предположить, что применение

слоев графена с различным легированием в устройстве могут стать способом обеспечения широкополосного поглощения в многопереходных солнечных элементах. Однако, как и раньше, возникнут аналогичные препятствия, связанные со сложностью производства и производственными затратами. Высокая электронная проводимость, гибкость и прозрачность графена делают его применение предпочтительным в солнечных элементах с гетеропереходом, где его можно применять различными способами, включая электроды (как катоды, так и аноды), донорные слои, буферные слои, акцепторные слои и активные слои.

#### **Раскрытие сущности изобретения**

В вариантах осуществления настоящего изобретения предложена структура для максимизации поглощения солнечной энергии в одноатомном толстом слое из атомов углерода.

В вариантах осуществления настоящего изобретения используется свитая структура графена для более эффективного захвата большего диапазона энергий фотонов.

В вариантах осуществления настоящего изобретения предложен способ максимизации преобразования поглощенной солнечной энергии в электрический ток в графеновом материале.

В вариантах осуществления настоящего изобретения предложен способ укладки графена путем смещения каждого слоя таким образом, чтобы он сохранял свои свойства монослоя.

В вариантах осуществления настоящего изобретения предложен способ подвешивания листа графена между 2 электродами. Эта возможность позволяет получить доступ как к положительной, так и к отрицательной кривизне с обеих сторон листа.

В вариантах осуществления настоящего изобретения предложен способ увеличения количества областей реакции в качестве электронодонорного материала при проектировании солнечных элементов с объемным гетеропереходом.

В настоящем описании термин "свет" следует понимать как охватывающий инфракрасный (известный как инфракрасный спектра А, с длинами волн от 700 до 1400 нм) и ультрафиолетовый (ультрафиолетовое излучение А с длинами волн от 315 до 400 нм), а также видимый свет.

В настоящем описании термин "графен" следует понимать как охватывающий один слой из атомов углерода в двухмерной гексагональной решетке, в которой каждая вершина образована одним атомом.

#### **Краткое описание чертежей**

На фиг. 1 представлено сравнение спектра поглощения полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок различного диаметра с энергиями запрещенной зоны для многопереходных солнечных элементов, показывающее, что множество одностенных углеродных нанотрубок с различной кривизной может позволить достичь такой же энергии запрещенной зоны, что и в многопереходных солнечных элементах.

На фиг. 2 показано, что из-за кривизны углеродных связей происходит деформация, что приводит к различным углам и длине связей.

На фиг. 3(a) представлен график зависимости нормализованных длин связей от диаметра трубки для зигзагообразных одностенных углеродных нанотрубок.

На фиг. 3(b) показан график зависимости углов  $\alpha$  и  $\beta$  связей от диаметра трубки для зигзагообразных одностенных углеродных нанотрубок.

На фиг. 4 представлен график зависимости диаметров углеродных нанотрубок от энергетического разделения и углов связи углерод-углерод с выделением корреляции с углами связи углерод-углерод, вызванной поверхностным натяжением.

На фиг. 5 представлена схема типового односпирального свитка небольшого размера, изображающая смещение слоя, обеспечиваемое в слоях графена в свитке из-за вращения или скручивания.

На фиг. 6 представлен вид в разрезе многослойного односпирального графенового свитка с указанными на нем размерами.

На фиг. 7(a) представлен график нормализованных значений длины связей в зависимости от расстояния (нм) от центра односпирального графенового свитка.

На фиг. 7(b) представлен график зависимости углов  $\alpha$  и  $\beta$  связей от расстояния (нм) от центра односпирального графенового свитка.

На фиг. 8 представлен вид в разрезе многослойного односпирального графенового свитка, на котором показано наличие градиента кривизны с возрастающими углами связей атомов углерода от внутренней сердцевины к внешней периферии свитка.

На фиг. 9 показаны различные энергии поглощения в каждом поверхностном слое свитка и показано, что каждый слой прозрачен для остальных длин волн энергии, проходящей через него.

На фиг. 10 показано, как графеновый каскад фотовозбуждения посредством генерации горячих носителей создает фототермоэлектрический эффект в односпиральном свитке.

На фиг. 11(a) показана односпиральная свитая топология, которая может быть получена с помощью одной пластинки графена.

На фиг. 11(b) и фиг. 11(c) показан двухспиральный свиток, который можно получить из одной пластинки графена.

На фиг. 11(d) показана топология свитка двухспиральной формы, который можно получить с помощью одного непрерывного монослоя атомов углерода.

На фиг. 12 показаны типовые однослойные пластинки графена до свития.

На фиг. 13 представлена таблица, в которой указаны типовые размеры свитка, которые могут быть получены при различных размерах пластинки графена.

На фиг. 14 показаны этапы первого способа изготовления свитков с использованием химических процессов и микроволнового облучения.

На фиг. 15 показаны этапы второго способа изготовления свитков с использованием химических процессов и микроволнового облучения.

На фиг. 16 показана пастовая смесь односпиральных свитков в качестве донора электронов, а также смесь РСВМ и полимеров в качестве акцептора электронов, выполняющие функцию активного слоя в решении с пригодными для обработки тонкопленочными фотоэлектрическими элементами (TFPV), которые могут быть соединены с контактами, избирательными по отношению к носителю.

На фиг. 17 показана предлагаемая конфигурация элемента. Конфигурация настоящих элементов включает смеси односпиральных свитков/полимеров в качестве активного слоя, расположенного между слоями переноса электронов и дырок (соответственно, ETL и HTL), и электрические контакты, избирательные по отношению к носителю.

На фиг. 18 показана архитектура солнечного элемента нового поколения с использованием двухспиральных свитков в качестве активного слоя, расположенного между 2 электрическими контактами.

### **Осуществление изобретения**

В раскрытии представлены наноструктуры на основе углерода для применения в технологиях производства энергии.

Поглощение солнечного излучения.

В настоящем раскрытии предложены наноструктуры на основе графена со свойствами широкополосного оптического поглощения и преобразования.

На фиг. 5 представлена схема односпирального графенового свитка небольшого размера, имеющего монослойную структуру. Радиус кривизны листа графена увеличивается с увеличением расстояния от продольной оси свитка. Это иллюстрирует смещение слоя, обеспечиваемое в слоях графена в свитке. Многослойная структура ABC свитка предотвращает возникновение из свитка структуры графита. Вместо этого лист графена сохраняет свою монослойную структуру даже в свитом виде. Расположение слоев в порядке укладки ABC значительно увеличивает количество солнечной энергии, которую графеновый свиток поглощает в определенных диапазонах длин волн. Свиток плотно намотан, чтобы внутренняя сердцевина была как можно меньшей.

В вариантах осуществления настоящего изобретения используется преимущество сильной кривизны, которая существует в наносвитках малого диаметра (с внутренним диаметром 0,3 нм и наружным диаметром 5,0 нм). Эта сильная кривизна отражается в изменении углов и длин связей углерод-углерод, которые изменяются только в углеродных наносвитках с наружным диаметром менее 5 нм. Точнее, свиток может иметь любое количество слоев, однако идеальный свиток должен быть максимально плотно намотан на его сердцевину с уменьшением натяжения из-за меньшего натяжения по направлению к периферии свитка. По существу, внутренний диаметр свитка должен быть приблизительно таким же, как у одностенной углеродной нанотрубки (single wall carbon nanotube, SWNT), а именно порядка 0,3-0,5 нм. При наружном диаметре свитка 5 нм возникает градиент кривизны, который отражен в различных углах и длинах связей углерод-углерод вдоль поверхности по направлению к сердцевине свитка.

На фиг. 6 представлен вид в разрезе многослойного односпирального углеродного свитка с указанными на нем размерами. Идеальный свиток должен иметь внутренний диаметр ( $D_i$ ) около 0,3 нм и наружный диаметр ( $D_o$ ) около 5 нм. Толщина ( $T$ ) листа графена составляет 0,335 нм с расстоянием ( $S$ ) между слоями 0,34 нм.

В отличие от многопереходных солнечных элементов, в которых различные материалы легируют для настройки ширины запрещенной энергетической зоны с целью обеспечения соответствия с различными областями солнечного спектра, в настоящем изобретении используются преимущества различных углов и длин связей углерод-углерод, которые образовались в плотно свитых одиночных наноструктурах. Ожидается, что углеродные наносвитки, состоящие из слоев очень малого диаметра ( $< 5,0$  нм), будут демонстрировать деформацию атомов углерода, аналогичную той, которая обнаруживается в углеродных нанотрубках малого диаметра, вследствие изгиба углеродных связей, приводящего к разной длине и углам связей, как графически показано, соответственно, на фиг. 7(a) и фиг. 7(b). На фиг. 8 представлен вид в разрезе многослойного односпирального углеродного свитка, на котором показано наличие градиента кривизны с возрастающими углами связей атомов углерода от внутренней сердцевины к внешней периферии свитка.

Важным аспектом свитого листа графена является то, что слои эффективно разделены и действуют независимо вследствие смещения атомов углерода в двух слоях. Эта возможность позволяет получить доступ как к положительной, так и к отрицательной кривизне с обеих сторон листа. По существу, в углеродном наносвитке реализован способ подвешивания листа графена.

Варианты осуществления настоящего изобретения позволяют более эффективно улавливать больший диапазон энергий фотонов за счет использования преимущества способа, согласно которому слои уложены в один свитой лист графена, благодаря чему свет поглощается под любым углом его падения на поверхность свитка. Верхние слои поглощают фотоны с более низкой энергией, пропуская фотоны с более высокой энергией, которые затем поглощаются нижними слоями свитка. Ширина полосы поглощения в любой точке свитка непосредственно связана с углом связи углерод-углерод и длиной связи углерод-углерод в этой точке. На фиг. 9 показаны различные энергии поглощения в каждом слое свитка и показано, что каждый слой прозрачен для остальных длин волн энергии, проходящей через него. Инфракрасные волны с низкой энергией поглощаются в наружном слое 1 поверхностными атомами углерода, имеющими углы связей углерод-углерод  $120^\circ$ , тогда как ультрафиолетовые волны с более высокой энергией проходят через слои свитка в слой 4, в котором атомы углерода имеют углы связей углерод-углерод  $110^\circ$ . Все видимые длины волн поглощаются в слоях 2-3.

Дополнительные витки свитка имеют больший диаметр и соответствуют потенциалу большего поглощения фотонов с более низкой энергией в ближнем и среднем инфракрасном диапазоне. Это отражено на графике Катауры (Kataura) на фиг. 1 расширением диапазона диаметров одностенных углеродных нанотрубок для охвата больших диаметров. Это является предпочтительным, поскольку обеспечивает возможность 24-часового поглощения энергии, т.е. включая поглощение энергии в ночное время при отсутствии солнечного света.

Некоторые варианты свитка включают слои графена, расположенные друг над другом таким образом, чтобы их края были выровнены. В других вариантах осуществления лист скручивают по диагонали с любой хиральностью. Хиральность скрученного листа графена является основным фактором, поскольку хиральность является важным фактором в поглощении волн различной длины. Следовательно, свивание по диагонали под разными углами хиральности обеспечивает альтернативные варианты осуществления структуры для многополосного поглощения солнечного света.

Преобразование солнечной энергии.

Каждая точка на поверхности углеродного наносвитка поглощает свет с разной шириной полосы. По существу, каждый слой свитка электрически соединен последовательно. Слои также находятся в такой оптической последовательности, чтобы слой 1, который поглощает свет в инфракрасном диапазоне солнечного спектра, находился сверху (обращен к солнцу), а другие слои были расположены таким образом, чтобы поглощать фотоны с большей энергией. Следовательно, в верхнем слое 1 поглощаются только фотоны с наименьшей энергией. Фотоны с более высокой энергией проходят в нижний слой 2 и т.д. Таким образом, углеродный свиток разделяет широкий спектр солнечного излучения на диапазоны длин волн, каждый из которых может быть более эффективно поглощен отдельным слоем, чем плоским листом графена. В частности, фотоны с более высокой энергией дают большее фотонапряжение, чем фотоны с более низкой энергией.

На фиг. 10 показано, как поглощение фотонов, описанное со ссылкой на фиг. 9, может обеспечивать термоэлектрический эффект вокруг свитка от самого внутреннего слоя 4 к периферийному слою 1. Когда свиток поглощает фотоны, электроны в материале нагреваются и остаются горячими, в то время как нижележащая углеродная решетка, отделяющая каждый слой, остается холодной. Электроны в возбужденном графене не могут легко остыть, поскольку они плохо взаимодействуют с углеродной решеткой и поэтому не могут передавать ей свое тепло. Таким образом, тепло должно перемещаться от электрона к электрону вокруг свитых слоев, а не сквозь них.

Предполагается, что в углеродных наносвитках количество вторичных горячих электронов будет линейно масштабироваться в соответствии с: i) количеством поглощенных фотонов, а также с ii) энергией отдельного фотона. Увеличение энергии фотонов приводит к увеличению количества случаев рассеяния типа электрон-электрон во время каскадной релаксации, и, таким образом, к распределению более горячих носителей. Ожидается, что фотон с высокой энергией с длиной волны 400 нм обеспечивает образование 3 дополнительных электронно-дырочных пар, фотон с длиной волны 600 нм обеспечивает образование 2 дополнительных электронно-дырочных пар, а фотон с длиной волны 800 нм обеспечивает образование 1 дополнительной электронно-дырочной пары. Поскольку свиток, реализованный в настоящем изобретении, выполнен с возможностью поглощения фотонов с более высокой энергией в сердцевине структуры и плотно прилегает к сердцевине, ожидается, что это обеспечит фотокаскадный эффект, приводящий к возбуждению токов по направлению к периферийному слою свитка.

Способность устройства преобразовывать световую энергию в электрический сигнал также позволяет устройству функционировать в качестве фотодетектора с чувствительностью в диапазоне частот светового излучения, зависящем от размеров свитка.

Настоящее изобретение может быть реализовано с использованием различных топологий свитого графена с сохранением сильной кривизны для охвата всех вариаций углов связей углерод-углерод и длин связей углерод-углерод для широкополосного поглощения света. На фиг. 11(a) показана типовая односпиральная свитая топология, которая может быть получена с помощью одной пластинки графена. На фиг. 11(b) и фиг. 11(c) показан двухспиральный свиток, который можно получить из одной пластинки графена. На фиг. 11(d) показана топология свитка двухспиральной формы.

Изготовление графеновых наносвитков.

Графеновые наносвитки могут быть изготовлены любым подходящим способом. Далее будут описаны повторимые и воспроизводимые способы изготовления.

Было установлено, что образцы графена толщиной всего в один слой, в которых по существу нет дефектов и загрязнений, более склонны к свиванию, чем образцы, в которых не выполняются указанные условия. Кроме того, графен имеет тенденцию к свиванию вдоль длинных гладких краев по сравнению с шероховатыми или более короткими краями. По этим причинам предпочтительно, чтобы графен, используемый для изготовления графеновых наносвитков, имел четко выраженную форму и не имел загрязнений и дефектов.

На фиг. 6 показаны конкретные размеры свитого монослоя графена, которые требуются для определения поперечного размера чешуек графена. Эти размеры включают внутренний диаметр свитка ( $D_i$ ), который имеет фиксированное значение: 0,3 нм, толщину слоя графена ( $W$ ), которая имеет фиксированное значение: 0,34 нм, и межслойный зазор ( $S$ ), который имеет фиксированное значение: 0,34 нм.

На фиг. 12 показаны типовые однослойные чешуйки графена до свивания и показан диапазон поперечных размеров, требуемых для создания механически стабильного графенового наносвитка. Изображенные пластинки имеют правильную форму, но потенциально могут иметь любую форму.

Длину ( $L$ ) пластинок можно приблизительно определить по следующей формуле:

$$L = \pi n (D_i + (W + S) (n-1)).$$

Наружный диаметр ( $D_o$ ) может быть вычислен по следующей формуле:

$$D_o = 2nW + 2(n-1)S + D_i.$$

На фиг. 13 в виде таблицы представлены переменные параметры для множества слоев ( $n$ ), наружный диаметр ( $D_o$ ) свитка и поперечная длина ( $L$ ) чешуйки графена. Для обеспечения механической стабильности в углеродном наносвитке длина графеновых пластинок должна составлять не менее 25 нм. Из таблицы следует, что оптимизированная длина свитка для охвата всех углов связи углерод-углерод и вариаций длины будет составлять 29,4 нм, при этом будет обеспечена плотно свитая структура с 4 слоями и наружным диаметром около 5 нм. В этом свитке слои будут уложены друг на друга как можно плотнее с минимальным пространством в центре свитка. Это также позволит обеспечить большую механическую стабильность. Важно отметить, что за счет термоэлектрического градиента, которого можно достичь в свитке, вероятно, что эффект увеличения количества горячих носителей может потенциально приводить к возбуждению токов в свитках с большим количеством слоев и большим наружным диаметром.

Принцип разработки сверху вниз: химическое вторичное расслаивание/обработка ультразвуком и микроволновое облучение

Отдельные манипуляции с графеном для образования графеновых наносвитков ранее были выполнены Сюй Се (Xu Xie) с соавт., *Nature Chemistry*, том 7, сентябрь 2016 г., 730-736, при этом раствор изопропилового спирта использовали для свертывания монослоя графена, предустановленного на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Если бы с помощью этой техники можно было добиться плотного свития на графеновых пластинках с поперечной длиной < 100 нм, то этот способ был бы идеальным для индивидуального производства графеновых наносвитков, поскольку характеристику можно было бы проводить непосредственно на графеновых наносвитках *in situ* на подложках. Однако маловероятно, что с помощью этой техники будет обеспечено плотное свитие, и будут получены неплотно свитые листы графена, поскольку в статье Сюй Се (Xu Xie) с соавт. утверждается, что их графеновые наносвитки имеют полые сердцевинки и более 40 слоев, а это подразумевает, что они были образованы из листов значительно большего размера. Кроме того, считается, что этанол, использованный в качестве растворителя в экспериментах, проведенных Викулисом (Viculis) с соавт.: *Science*, том 299, 28 февраля 2003 г., 1361, также может быть причиной стимулирования свития этих графеновых фрагментов.

Чтобы добиться плотного свития в листах графена, рассмотрим причину, по которой нанесение изопропилового спирта на одну сторону листа графена вызывало свитие. Аналогично оригинальным экспериментам Бэкона (Bacon), в которых свитые структуры были обнаружены на поверхности графитовых электродов, считается, что графен свивается вверх с уменьшением площади его поверхности вследствие химического/температурного дисбаланса с обеих сторон листа графена. Чтобы добиться более плотного свития с помощью этого механизма, можно найти способ управлять им, т.е. увеличивать разницу в параметрах для обеих сторон листа графена, чтобы площадь поверхности графена постоянно уменьшалась. Этого можно достичь с помощью большой разности температур, как было продемонстрировано Чжэн (Zheng) с соавт., *Adv. Matter*, 2011, 23, 2460-2463, когда высококачественные графеновые наносвитки были получены с помощью микроволнового искрового разряда в жидком азоте, поскольку микроволны не поглощаются жидким азотом при прохождении через него. По существу, графеновые плоскости внутри графитовой структуры расширяются за счет поглощения микроволн при одновременном охлаждении 2 поверхностей (верхней и нижней сторон графита), контактирующих с жидким азотом. Это приводит к свиванию листов графена в более плотно свитые структуры. Возможно, что этот механизм может быть даже более эффективным с образцами двухслойного графена, поскольку дисбаланс будет иметь место на обеих сторонах графеновых плоскостей, причем одна сторона обращена к другому слою графена, а другая сторона подвергается воздействию жидкого азота.

Когда графен находится в свитой форме в жидком азоте, можно дополнительно снизить температуру жидкого азота, а затем установить малую мощность микроволн для уже образованных углеродных наносвитков, чтобы стимулировать дальнейшее ужатие. Жидкий азот не поглощает микроволны. Чтобы понять это, необходимо представить себе углеродный наносвиток, погруженный в жидкий азот при  $-273^{\circ}\text{C}$  (0 K), а затем пропустить микроволны малой мощности через графен. Наличие внутренней многослойной структуры графенового свитка может привести к расширению графена. Самый наружный и самый внутренний слои графенового наносвитка будут одновременно охлаждаться, что приведет к дальнейшему свитию вовнутрь с уменьшением воздействия жидкого азота на его поверхность, благодаря чему свиток будет более плотным.

На основании ранее обсужденных предпосылок можно предположить, что комбинация техник химического вторичного расслаивания/обработки ультразвуком и микроволнового облучения может быть использована для достижения плотного свития листов графена с небольшими размерами. Два нижеследующих способа предоставляют этапы для достижения этого с использованием двухслойного графена.

На фиг. 14 показаны этапы первого способа изготовления свитков с использованием химических процессов и микроволнового облучения. Первый способ основан на эксперименте с микроволновым облучением Чжэна (Zheng) с соавт. для создания свитков, и в нем эффективно используются короткие высокомоментные микроволны, чтобы вызвать разделение двух слоев и одновременное свитие.

На фиг. 15 показаны этапы второго способа изготовления свитков с использованием химических процессов и микроволнового облучения. Во втором способе интеркалированное соединение графита второй стадии (GIC2) используют для производства двухслойных графеновых фрагментов, которые могут быть использованы в сочетании с экспериментами Викулуса (Viculus) с соавт. для получения неплотно свитых графеновых наносвитков. На последнем этапе в отношении неплотно свитых структур применяют микроволны в жидком азоте, чтобы ужать свитки. Следует отметить, что для обоих способов ионные жидкости, используемые при интеркаляции, также способны поглощать микроволны. Кроме того, следует отметить, что в экспериментах Викулуса (Viculus) использовали калий ( $\text{K}_{\text{C}_{24}}$ ) для внедрения графита между каждыми двумя плоскостями.  $\text{K}_{\text{C}_{48}}$  также представляет собой интеркалированное соединение графита второй стадии, которое может быть применено, хотя перед микроволновой обработкой и характеристикой потребуется тщательная очистка.

Варианты применения органической солнечной пасты с объемным гетеропереходом.

Органические солнечные элементы могут быть печатными, переносными, носимыми, одноразового использования, биологически совместимыми и выполненными с возможностью прикрепления к изогнутым поверхностям, причем в качестве активного слоя в них используют объемные гетеропереходы. Эти пасты с объемным гетеропереходом основаны на смесях доноров электронов и электроноакцепторных элементов. На фиг. 16 показана пастовая смесь углеродных наносвитков 5 в качестве донора электронов и РСВМ/полимеров 6 в качестве акцептора электронов, которая выполняет функцию активного слоя в решении с пригодными для обработки тонкопленочными фотоэлектрическими элементами (TFPV), которые могут быть соединены с контактами, избирательными по отношению к носителю, для эффективного разделения 7 носителей заряда. Углеродные наносвитки имеют значительное преимущество по сравнению с однослойной углеродной нанотрубкой в качестве донора электронов в объемных гетеропереходах из-за большого количества краевых областей реакции на концах свитка и вдоль наружного слоя.

Технологии тонкопленочных фотоэлектрических элементов (TFPV) нацелены на производство эффективных солнечных элементов из материалов, для которых применимы недорогие технологии обработки. В настоящем изобретении предлагается реализовать солнечные элементы на основе углеродных наносвитков в качестве основы для разработки пригодных для обработки фотоэлектрических преобразователей, в которых используются компоненты с широкой полосой спектрального поглощения и высокой подвижностью носителей, а также термической, химической и оптической стабильностью.

На фиг. 17 показана предлагаемая конфигурация элемента. Конфигурация настоящих элементов включает смеси графеновых свитков/РСВМ-полимера в качестве активного слоя 10, расположенного между слоями переноса электрона 9 и дырки 11 (соответственно, ETL и HTL), и электрические контакты 8 и 12.

На фиг. 18 показана архитектура солнечного элемента нового поколения с использованием двухспиральных графеновых свитков в качестве активного слоя 12, расположенного между двумя электрическими контактами 13 и 15.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Устройство для преобразования световой или тепловой энергии в электрический ток, содержащее два электрических контакта; и активный слой, который расположен между указанными двумя электрическими контактами и содержит пасту с объемным гетеропереходом, содержащую доноры электронов и электроноакцепторные элементы, причем указанные доноры электронов содержат один или более свитков, при этом указанные свитки или каждый из них представляют собой лист графена, выполненный в виде свитка для обеспечения монослойной структуры, в которой радиус кривизны листа графена увеличивается с увеличением

расстояния от продольной оси свитка, при этом один из указанных свитков или каждый из них имеет внутренний диаметр, который меньше или равен 5 нм.

2. Устройство по п.1, в котором свиток имеет внутренний диаметр от 0,3 до 0,5 нм.

3. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором свиток имеет внешний диаметр, который меньше или равен 5 нм.

4. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором свиток имеет один слой.

5. Устройство по любому из пп.1-3, в котором свиток имеет множество слоев.

6. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором края свитка выровнены между слоями.

7. Устройство по любому из пп.1-5, в котором лист графена скручен по диагонали с хиральностью.

8. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором графен, используемый для изготовления свитка, имеет четко выраженную форму и не содержит загрязнений и дефектов.

9. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором длина графеновых пластинок, используемых при изготовлении свитка, составляет по меньшей мере 25 нм.

10. Устройство по любому из предшествующих пунктов, которое включает в себя множество свитков.

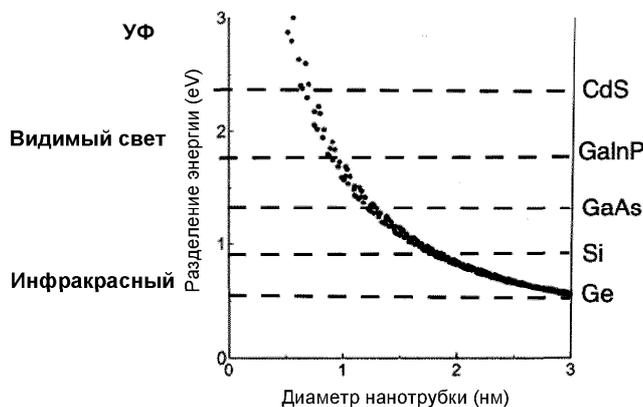
11. Устройство по любому из предшествующих пунктов, содержащее слои переноса электронов и дырок, причем один или более графеновых свитков определяет активный слой, расположенный между слоями переноса электронов и дырок, а слои переноса электронов и дырок расположены между указанными двумя электрическими контактами.

12. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором толщина листа графена составляет 0,335 нм и/или расстояние между слоями составляет 0,34 нм.

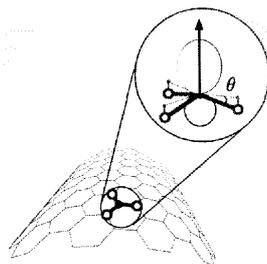
13. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором множество графеновых слоев в свитке расположены в порядке укладки ABC.

14. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором указанные электроноакцепторные элементы включают смесь РСВМ и полимеров.

15. Органическая солнечная паста с объемным гетеропереходом, предназначенная для изготовления устройства по п.1, содержащая свитки и акцептор электронов, представляющий собой смесь РСВМ и полимеров, причем каждый свиток представляет собой лист графена, выполненный в виде свитка для обеспечения монослойной структуры, в которой радиус кривизны листа графена увеличивается с увеличением расстояния от продольной оси свитка, при этом один из указанных свитков или каждый из них имеет внутренний диаметр, который меньше или равен 5 нм.

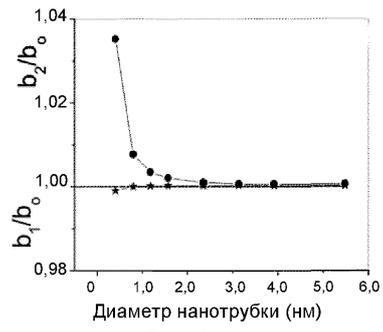


Фиг. 1



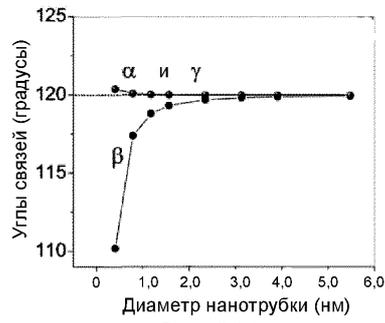
Фиг. 2

Изменение длины связи

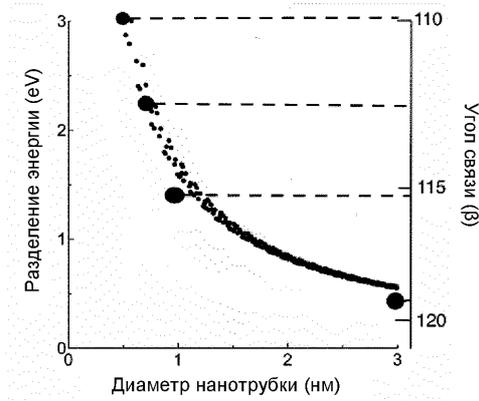


Фиг. 3(а)

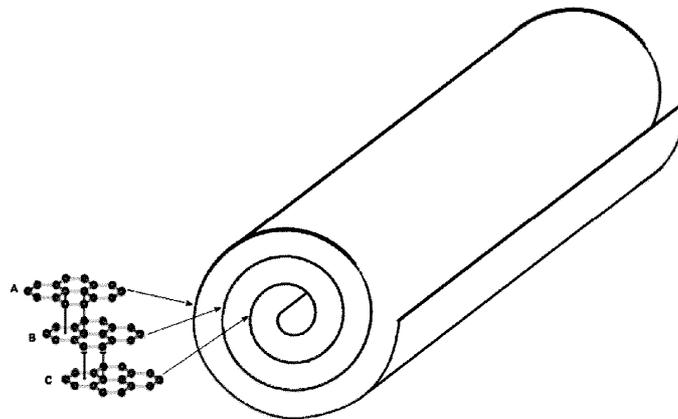
Изменение угла связи



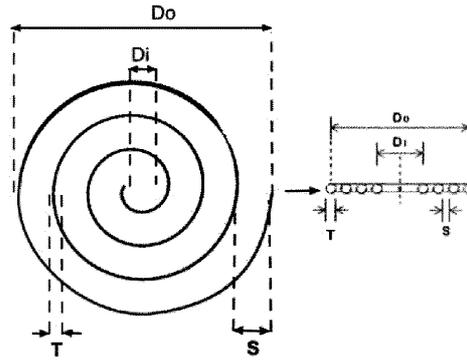
Фиг. 3(б)



Фиг. 4

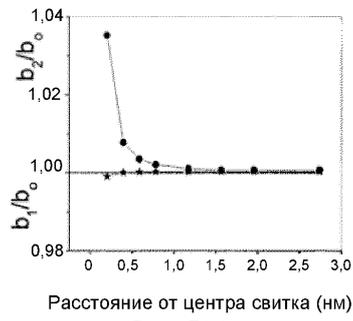


Фиг. 5



Фиг. 6

Изменение длины связи

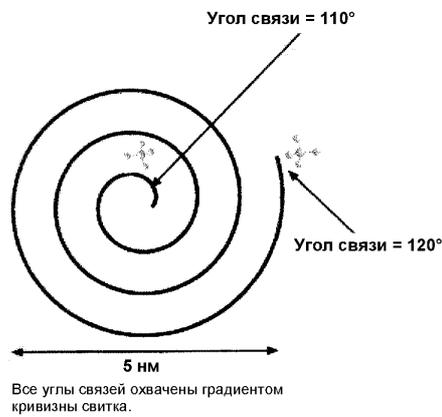


Фиг. 7(a)

Изменение угла связи

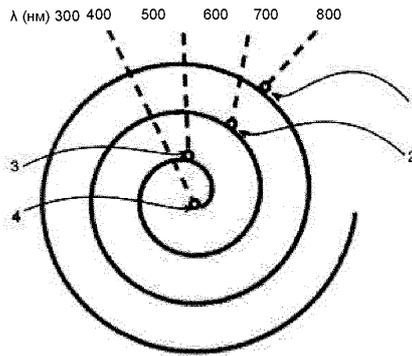


Фиг. 7(b)

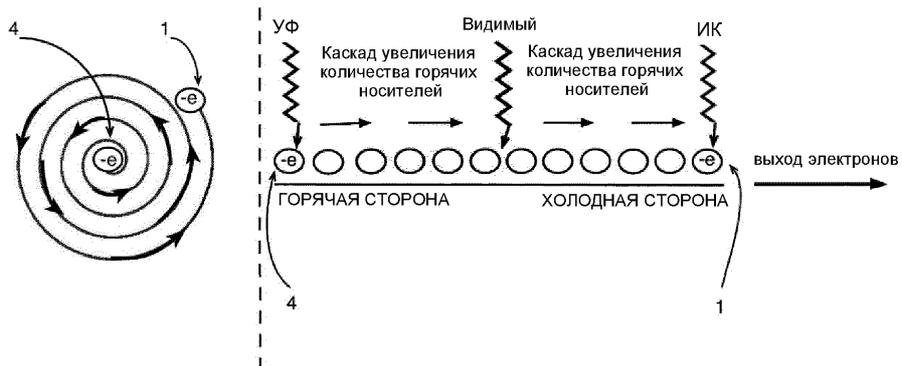


Все углы связей охвачены градиентом кривизны свитка.

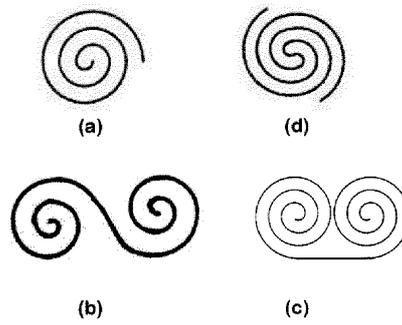
Фиг. 8



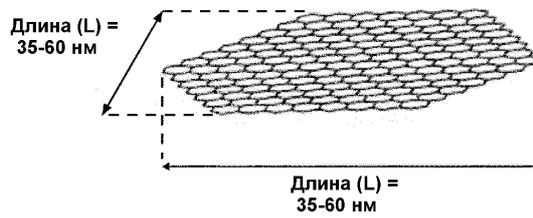
Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11

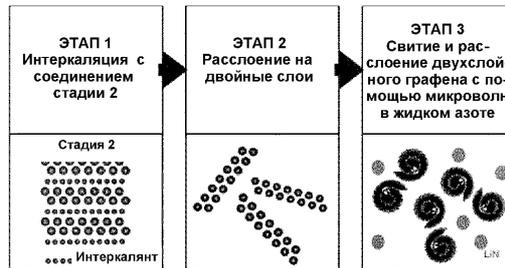


Фиг. 12

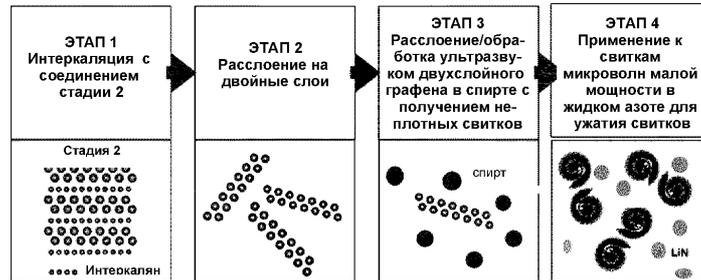
Длина графеновых пластинок,  $L = np(D_i + (W + S)(n - 1))$ .  
 Наружный диаметр углеродного наносвитка.  $D_o = 2nW + 2(n - 1)S + D_i$ .

ВЫЧИСЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ГРАФЕНОВОЙ ПЛАСТИНКИ					
Внутренний диаметр свитка ( $D_i$ ) = 0,3 нм					
Толщина графенового слоя ( $W$ ) = 0,34 нм					
Межслойный зазор графена ( $S$ ) = 0,34 нм					
$n$ Количество слоев в свитке	3	4	5	6	7
$D_o$ Наружный диаметр свитка (нм)	3,7	5,06	6,42	7,78	9,14
$L$ Длина графеновой пластинки (нм)	15,65	29,4	47,43	69,74	96,32

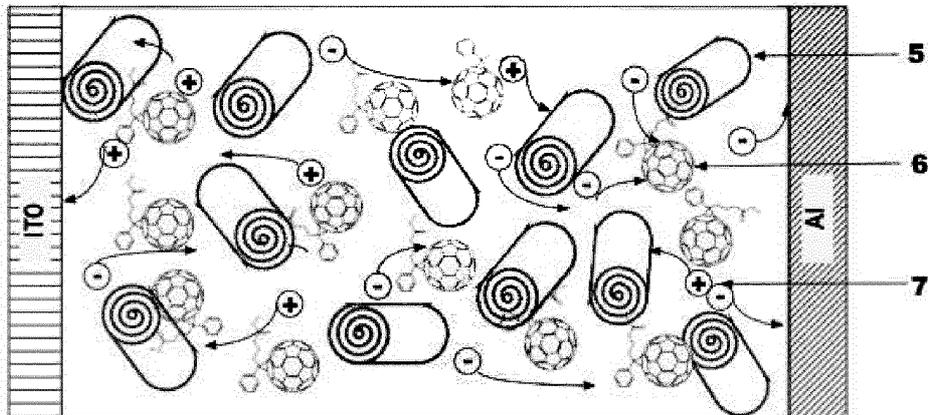
Фиг. 13



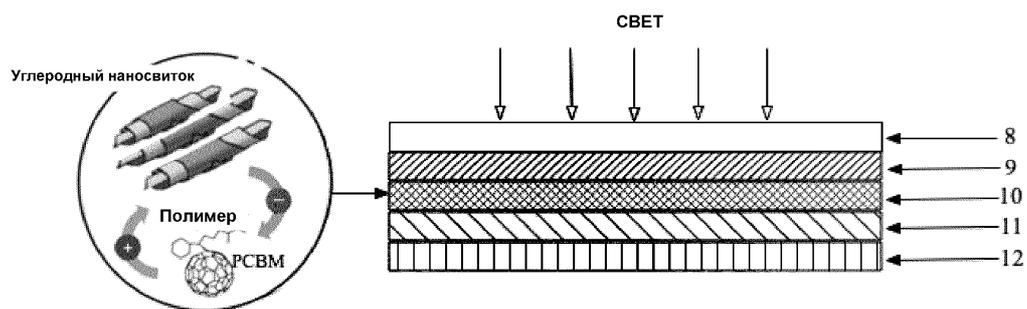
Фиг. 14



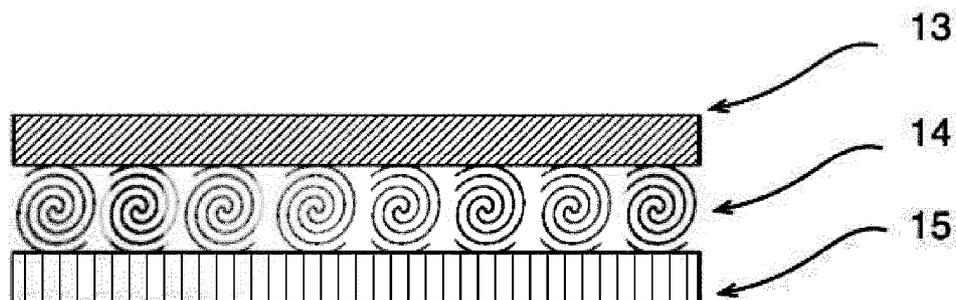
Фиг. 15



Фиг. 16



Фиг. 17



Фиг. 18

