

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202491257** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2024.07.04**

(51) Int. Cl. **H01L 23/495** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2021.12.07**

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ  
ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ**

(31) **2021133172**

(32) **2021.11.16**

(33) **RU**

(86) **PCT/RU2021/000546**

(87) **WO 2023/091046 2023.05.25**

(71) Заявитель:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ  
"НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ "МИСИС" (RU)**

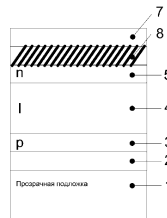
(72) Изобретатель:

**Якушева Анастасия Сергеевна,  
Саранин Данила Сергеевич,  
Муратов Дмитрий Сергеевич,  
Лучников Лев Олегович, Гостищев  
Павел Андреевич, Кузнецов Денис  
Валерьевич, Диденко Сергей  
Иванович, Ди Карло Альдо (RU)**

(74) Представитель:

**Сагитов В.Р. (RU)**

(57) Изобретение относится к технологии полупроводниковых тонкопленочных гибридных фотопреобразователей и может быть использовано при создании солнечных элементов и панелей солнечных батарей, а также фотодетекторов и других типов фотопреобразователей. Способ получения полупроводниковых тонкопленочных фотопреобразователей на основе галогенидных перовскитов заключается в том, что в фотопреобразователе, содержащем последовательно размещенные на подложке анодный электрод, селективно-транспортный слой р-типа проводимости, фотопоглощающий слой, селективно-транспортный слой n-типа проводимости и катодный электрод, жидкофазным методом наносят между селективно-транспортным слоем n-типа проводимости и катодным электродом буферный слой, выполненный в виде композита.



**A1**

**202491257**

**202491257**

**A1**

## Способ получения полупроводниковых тонкопленочных фотопреобразователей на основе галогенидных перовскитов

Изобретение относится к технологии полупроводниковых тонкопленочных гибридных фотопреобразователей и может быть использовано при создании солнечных элементов и батарей на основе галогенидных перовскитов, а также фотодетекторов и иных типов фотопреобразователей, имеющих в структуре композитный буферный слой с максенами ( $Ti_3C_2Tx$ ).

Известна технология внедрения максенов в фотопоглощающий слой перовскитных солнечных элементов [Zhanglin Guo et al., High Electrical Conductivity 2D MXene Serves as Additive of Perovskite for Efficient Solar Cells, Small, <https://doi.org/10.1002/sml.201802738>; 2018 pp: 1802738]. Максен внедряется в объем фотопоглощающего слоя перовскита для повышения КПД солнечного элемента. Результаты показывают, что при внедрении максенов замедляется скорость кристаллизации перовскита, что позволяет достигать большего размера кристаллов для конфигурации  $ABX_3$  ( $CH_3NH_3PbI_3$ ). Обнаружено, что высокая электропроводность максенов может ускорить процесс переноса заряда. После оптимизации ключевых параметров производительность устройства была повышена на 12% при добавлении 0,03 масс. % максенов.

Недостатком данной технологии является отсутствие рассмотрения эффектов стабилизации электродных контактов и границ гетеропереходов при добавлении 0,03 масс. % максенов. Одновременно с этим, достигнутый результат показывает низкий прирост эффективности преобразования солнечной энергии - на уровне 1–2% от значений КПД для исходных конфигураций устройств.

Известна технология применения максенов в р-і-n перовскитных солнечных элементах [<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105771>], в которой добавление максенов позволяет настроить выравнивание уровней энергии на границах раздела перовскит – электронно-транспортный слой, а с другой стороны, пассивировать состояния ловушек в структуре ячейки, что, в свою очередь, улучшает извлечение и сбор зарядов с увеличением КПД до >19 %. Благодаря возможности тонкой настройки работы выхода максенов в зависимости от времени химического синтеза и одновременной способности максенов изменять оптоэлектронные свойства слоев перовскитных фотопреобразователей, предлагаемый подход открывает множество способов создания инвертированной структуры перовскитных солнечных элементов и их масштабирования.

Недостатком данного подхода является отсутствие информации о возможностях повышения стабильности устройств с демонстрации модельной реализации данного эффекта.

Наиболее близким к заявляемому изобретению является способ получения перовскитного солнечного элемента с электронно-транспортным слоем, легированным максенами с F-функционализацией (CN 113013335 A, опубликовано 22.06.2021). В способе представлен электронно-транспортный слой на основе производной фуллерена - (метилового эфира фенил-С61-масляной кислоты (PCBM), легированного максенами с функционализацией фтором для перовскитных солнечных элементов. Применение максенов позволяет согласовать энергетические уровни в устройстве, а также повысить стабильность работы солнечных элементов за счет усиления гидрофобности слоя PCBM.

Недостатком данного способа является устранение лишь локальной причины фактора деградации перовскитных солнечных элементов при насыщении влагой, что не является доминирующим фактором для перовскитных фотопоглощающих структур.

Проблемой, на решение которой направлен разработанный способ, является снижение приборных характеристик: напряжения холостого хода ( $V_{oc}$ ), тока короткого замыкания ( $I_{sc}$ ), фактора заполнения (ФЗ) вольтамперной характеристики (ВАХ) и коэффициента полезного действия (КПД), по причине процессов коррозии и электрохимического взаимодействия на границе раздела тонких пленок в структуре перовскитных фотопреобразователей при воздействии внешних факторов: повышенных температур (до 80 °C), освещения ( $100 \text{ мВт/см}^2$ ). Непосредственно процессы коррозии и электрохимического взаимодействия в перовскитных фотопреобразователях инициированы процессами сегрегации дефектов: не скомпенсированных ионов кристаллической решетки, атомов замещения и вакансий. Формирование вышеперечисленных типов дефектов и структурных несовершенств происходит во время формирования микрокристаллических пленок. Повышение концентрации дефектов в тонкопленочных структурах фотопреобразователей наблюдается при процессах деградации упорядоченной структуры кристаллической решетки перовскита под действием внешних факторов освещения, повышенных температур.

Техническим результатом, достигаемым в изобретении, является многократное повышение стабильности приборных характеристик фотопреобразователей (солнечных элементов, фотодиодов, фотодетекторов) на основе галогенидных перовскитов при воздействии света и повышенных температур.

Указанный технический результат достигается следующим образом.

Способ получения полупроводниковых тонкопленочных фотопреобразователей на основе галогенидных перовскитов заключается в том, что в фотопреобразователе, содержащем последовательно размещенные на подложке анодный электрод, селективно-транспортный слой р-типа проводимости, фотопоглощающий слой, селективно-транспортный слой n-типа проводимости и катодный электрод, жидкофазным методом наносят между селективно-транспортным слоем n-типа проводимости и катодным электродом

буферный слой, выполненный в виде композита. Композит изготавливается из дисперсии, полученной путем диспергирования максенов  $Ti_3C_2T_x$ , где  $T_x$  – смесь функциональных групп F-, Cl-, O-, OH-, в концентрации материала от 0,50 мг/мл до 0,75 мг/мл в среде разбавленных растворов низкомолекулярных органических полупроводников (НОП).

При этом растворы НОП получают в концентрации 0,5 мг/мл в органических обезвоженных растворителях.

Максены представляют собой микродисперсный порошок из чешуек фазы  $Ti_3C_2T_x$  с размерами хлопьев в поперечном сечении 1–2 нм, электропроводностью не менее  $3200 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  и с процентным содержанием фтора до 15 ат. %, связанных форм кислорода и гидроксильных групп до 20 ат. %, хлора до 2 ат. %, при этом они получены путем химической эксфолиации раствором HF или LiF/HCl из MAX фазы ( $Ti_3AlC_2$ ).

Также низкомолекулярные органические полупроводники выполнены в виде батокупроина ( $C_{26}H_{20}N_2$ ) или бифена ( $C_{24}H_{16}N_2$ ) или азотсодержащих аналогов для селективного транспорта n- и p- типа проводимости.

При этом органические обезвоженные растворители выполнены в виде спиртовых растворителей чистоты не менее 99 %, в частности: метанола или этанола или изопропанола.

Кроме того, диспергирование максенов  $Ti_3C_2T_x$  осуществляют при постоянном перемешивании в течение 24 часов и предобработкой ультразвуком в течение 1 часа.

Также жидкофазный метод нанесения буферного слоя на селективно-транспортный слой n-типа проводимости осуществляют в виде печати, спрея или центрифугирования.

Преимуществом изобретения является существенное повышение долговременной стабильности приборных характеристик перовскитного фотопреобразователя, без усложнения или изменения технологического цикла изготовления полупроводникового прибора, жидкостными методами нанесения функциональных слоев, что достигается за счет замены слоев, стандартно используемых для селективного сбора носителей в виде низкомолекулярных органических полупроводников (НОП), на слои, по изобретению, в виде композита, дополнительно содержащего максены (НОП + Максены).

Прямая замена НОП или другого селективно-транспортного материала на максены не обеспечит возможности формирования равномерной прослойки данного материала, что особенно критично при масштабировании площади устройств. Применение композита, сформированного методами жидкофазного нанесения дисперсии максенов в растворе НОП позволяет решить проблему равномерности нанесения низкоразмерного материала высокой концентрации и наиболее эффективно использовать его в качестве агента для химической и структурной стабилизации интерфейса, обеспечивающих долговременную ра-

боту всего перовскитного фотопреобразователя с минимальным снижением приборных характеристик.

Конечным результатом введения максенов в структуру перовскитного фотопреобразователя является многократное увеличение времени работы полупроводникового прибора с минимальным снижением приборных характеристик.

Изобретение поясняется чертежом, где на фиг. 1 показана архитектура p-i-n перовскитного фотопреобразователя, в котором: p – слой, проводящий положительные заряды – дырки, i – фотопоглощающий перовскитный слой, n – слой, проводящий отрицательные заряды – электроны, являющейся типовой для таких полупроводниковых устройств, как солнечные элементы, фотодиоды и детекторы; на фиг. 2 представлена архитектура p-i-n перовскитного фотопреобразователя с использованием буферного слоя в виде композита, содержащего максены для стабилизации приборных характеристик; на фиг. 3 представлена архитектура n-i-p перовскитного фотопреобразователя, являющейся типовой для таких полупроводниковых устройств, как солнечные элементы, фотодиоды и детекторы; на фигуре 4 представлена архитектура n-i-p перовскитного фотопреобразователя с использованием композита, содержащего максены для стабилизации приборных характеристик; на фиг 5 представлены зависимости нормированных значений КПД ко времени при постоянном воздействии фотонасыщения для перовскитных солнечных элементов при наличии и без композитного слоя НОП-Максены, полученного в разных конфигурациях; фиг 6 представлены зависимости нормированных значений КПД во времени при постоянном воздействии нагрева до 80 °С для перовскитных солнечных элементов при наличии и без композитного слоя НОП-Максены, полученного в разных конфигурациях; на фиг 7 представлены вольтамперные характеристики перовскитных солнечных элементов, включающих буферный слой в виде композита, соответственно содержащего и не содержащего максены; на фиг.8 представлены спектральные характеристики внешней квантовой эффективности перовскитных солнечных элементов включающих буферный слой в виде композита, соответственно содержащего и не содержащего максены; на фиг. 9 показаны измерения стабильности максимальной мощности перовскитных солнечных элементов, включающих буферный слой в виде композита, соответственно содержащего и не содержащего максены при постоянной освещенности: спектр 1,5 AM G, мощность 100 мВт/см<sup>2</sup> с нагревом до 65 °С.

На фиг. 1–9 изображены:

подложка 1; анодный электрод 2; селективно-транспортный слой 3 p-типа проводимости; фотопоглощающий слой 4; селективно-транспортный слой 5 n-типа проводимости; дырочно-блокирующий слой 6; катодный электрод 7; буферный слой 8; электронно-блокирующий слой 9; буферный слой 10;

кривая 11 изменения нормированного значения КПД во времени при постоянном фотонасыщении для перовскитного солнечного элемента, полученного без использования композита НОП-Максены;

кривая 12 изменения нормированного значения КПД во времени при постоянном фотонасыщении для перовскитного солнечного элемента с буферным слоем НОП-Максены, полученного при использовании дисперсии максенов концентрации 0,50 мг/мл в разбавленном растворе НОП в органических обезвоженных растворителях;

кривая 13 изменения нормированного значения КПД во времени при постоянном фотонасыщении для перовскитного солнечного элемента с буферным слоем НОП-Максены, полученного при использовании дисперсии максенов концентрации 0,75 мг/мл в разбавленном растворе НОП в органических обезвоженных растворителях;

кривая 14 изменения нормированного значения КПД во времени при постоянном фотонасыщении для перовскитного солнечного элемента с буферным слоем НОП-Максены, полученного при использовании дисперсии максенов концентрации 1,00 мг/мл в разбавленном растворе НОП в органических обезвоженных растворителях;

кривая 15 изменения нормированного значения КПД во времени при постоянном нагреве до 80 °С для перовскитного солнечного элемента, полученного без использования композита НОП-Максены;

кривая 16 изменения нормированного значения КПД во времени при постоянном нагреве до 80 °С для перовскитного солнечного элемента с буферным слоем НОП-Максены, полученного при использовании дисперсии максенов концентрации 0,50 мг/мл в разбавленном растворе НОП в органических обезвоженных растворителях;

кривая 17 изменения нормированного значения КПД во времени при постоянном нагреве до 80 °С для перовскитного солнечного элемента с буферным слоем НОП-Максены, полученного при использовании дисперсии максенов концентрации 0,75 мг/мл в разбавленном растворе НОП в органических обезвоженных растворителях;

кривая 18 изменения нормированного значения КПД во времени при постоянном нагреве до 80 °С для перовскитного солнечного элемента с буферным слоем НОП-Максены, полученного при использовании дисперсии максенов концентрации 1,00 мг/мл в разбавленном растворе НОП в органических обезвоженных растворителях;

кривые 19, 20 вольтамперные характеристики перовскитных солнечных элементов, включающих буферный слой в виде композита, не содержащего и содержащего максены, соответственно;

кривые 21, 22 спектральные характеристики внешней квантовой эффективности перовскитных солнечных элементов, включающих буферный слой в виде композита, не содержащего и содержащего максены, соответственно;

кривые 23, 24 измерения стабильности максимальной мощности перовскитных солнечных элементов, включающих буферный слой в виде композита, соответственно содержащего и не содержащего максены при постоянной освещенности: спектр 1,5 AM G, мощность 100 мВт/см<sup>2</sup> с нагревом до 65 °С.

Способ получения полупроводниковых тонкопленочных фотопреобразователей на основе галогенидных перовскитов осуществляется следующим образом.

Фотопреобразователь на основе галогенидных перовскитов, получаемый способом по изобретению, содержит последовательно размещенные на подложке 1 анодный электрод 2, селективно-транспортный слой 3 р-типа проводимости, фотопоглощающий слой 4, селективно-транспортный слой 5 n-типа проводимости и катодный электрод 7, между слоем 5 и электродом 7 размещен буферный слой 8.

Подложка 1, представляет собой несущую конструкцию, на которую нанесены все функциональные слои фотопреобразователя: стекло, пластики, кварц и прочие материалы с оптической прозрачностью, а также фольги и металлические листы.

Анодный электрод 2 представляет собой слой на основе проводящего материала, к которым относятся:  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$  (ITO,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$  и его аналоги), тонкие слои металлов (Ag, Ni, Cu и пр.), слои низкоразмерных материалов (графен и аналогов в виде нанотрубок или нанопроволок). Анодный слой предназначен для сбора положительных зарядов- дырок, обладает оптической прозрачностью.

Селективно-транспортный слой 3 р-типа проводимости представляет собой тонкопленочное покрытие на основе широкозонных оксидов ( $\text{NiO}_x$ ,  $\text{CuO}_x$  и пр.) или органических полупроводников (Поли-3-гексил тиофена и пр.), обеспечивающих транспорт дырок, инжектированных из фото поглощающего слоя 4.

Фотопоглощающий слой 4 представляет собой тонкопленочное покрытие на основе галогенидных перовскитов, (общая хим. формула  $\text{APbX}_3$ , где А является катионом в виде  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  или  $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$  или  $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ , прочих органических катионов,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  или их смеси; X является анионом в виде  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  или их смеси).

Селективно-транспортный слой 5 представляет собой тонкопленочное покрытие n-типа проводимости на основе широкозонных оксидов ( $\text{TiO}_x$ ,  $\text{SnO}_x$  и пр.), органических полупроводников ( $\text{C}_{60}$  и его аналогов, выполняющие роль транспортного материала), обеспечивающих транспорт электронов, инжектированных из фотопоглощающего слоя 4.

Дырочно-блокирующий слой 6 представляет собой тонкопленочное покрытие на основе НОП, таких как батокупроин (2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин,  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$ ); бифен (4,7-дифенил-1,10-фенантролин,  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$ ) и их аналоги, обладающих селективно-транспортными свойствами.

Катодный электрод 7 представляет собой тонкие слои металлов (Ag, Ni, Cu и пр), покрытия из прозрачно проводящих материалов -  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$  (ITO и его аналоги) или слоёв низкоразмерных материалов (графен и аналоги, нанотрубки и нанопроволки).

Буферный слой 8 представляет собой композит на основе дырочно-блокирующих НОП с максенами  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (где  $\text{T}_x$  – смесь функциональных групп F, Cl, O, OH).

Электронно-блокирующий слой 9 представляет собой тонкопленочное покрытие на основе НОП (таких как N, N-ди (1-нафтил) - N, N-дифенил - (1,1-бифенил) - 4,4-диамин) и его аналоги, обладающие селективно-транспортными свойствами.

Буферный слой 10 представляет собой композит на основе электронно-блокирующих НОП с максенами  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , где  $\text{T}_x$  – смесь функциональных групп F, Cl, O, OH.

В процессе изготовления полупроводникового тонкопленочного фотопреобразователя на слой 5 наносят буферный композитный слой 8 жидкофазным методом, который осуществляют в виде печати, спреевого нанесения или центрифугирования.

Изготовление композитного буферного слоя 8 проводят диспергированием максенов  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , где  $\text{T}_x$  – смесь функциональных групп F, Cl, O, OH, при их концентрации от 0,50 мг/мл до 0,75 мг/мл в растворах НОП, разбавленных в органических обезвоженных растворителях с концентрацией до 0,5 мг/мл.

Максены выполнены в виде микродисперсного порошка из чешуек фазы  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  с размерами хлопьев в поперечном сечении 1–2 нм, электропроводностью не менее  $3200 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  и с процентным содержанием фтора до 15 ат. %, связанных форм кислорода и гидроксильных-групп до 20 ат. %, хлора до 2 ат. %. Максены могут быть получены путем химической эксфолиации из МАХ фазы раствором HF или LiF/HCl.

В качестве НОП используют батокпроин или бифен или азотсодержащие аналоги для селективного транспорта n- и p- типа проводимости, а в качестве органических обезвоженных растворителей используют спиртовые растворители чистоты не менее 99 %, в частности: метанол, этанол, изопропанол или подобные растворители.

Диспергирование производят при постоянном перемешивании в течение 24 часов и предобработкой ультразвуком в течение 1 часа.

Далее приводятся примеры конкретного осуществления изобретения для солнечных элементов на основе галогенидных перовскитов.

### **Пример 1.**

В примере показана возможность получения технического результата при концентрации максенов в разбавленных растворах НОП в органических обезвоженных растворителях, равной 0,50 мг/мл.

Перовскитный солнечных элемент (ПСЭ) изготавливается в конфигурации p-i-n структуры в соответствии с фиг. 2.



Приборная структура ПСЭ изготавливается на подложках из стекла марки Soda Lime (толщина 1.1 мм) с покрытием ITO, которое выполняет роль анодного электрода. Значения поверхностного электрического сопротивления покрытия ITO равны 15 Ом/кв.

Подложки из стекла с покрытием ITO очищаются от органических загрязнений и пыли при ультразвуковой обработке в течение 20 минут в органических растворителях – ацетоне и изопропанолем особой чистоты (>99.8 %).

Далее для подложек из стекла с покрытием ITO производится обработка глубоким ультрафиолетом (длина волны излучения 210 нм), которая обеспечивает гидрофильность поверхности перед жидкофазным нанесением тонких пленок.

Для жидкофазного получения р-транспортного слоя  $\text{NiO}_x$  используется раствор хлорида никеля ( $\text{NiCl}_2$ , чистота 99.9 %), полученный при растворении соли в концентрации 20 мг/мл в деионизованной воде.

Формирование р-транспортного слоя  $\text{NiO}_x$  происходит при нанесении раствора  $\text{NiCl}_2$  на стеклянные подложки с покрытием ITO методом центрифугирования (спинкоатинга) в воздушной атмосфере. Центрифугирование происходит при скорости вращения подложки 1500 оборотов/с в течение 60 секунд. После этого подложки с нанесенным покрытием отжигаются при 300 °С в течение одного часа. Толщина полученного слоя  $\text{NiO}_x$  составляет 40 нм.

Фотопоглощающий слой представляет собой тонкую пленку галогенидного перовскита с химическим составом  $\text{Cs}_{0.2}(\text{CH}_3(\text{NH}_2)_2)_{0.8}\text{PbI}_3$  (далее  $\text{CsFAPbI}_3$ ). Фотопоглощающий слой получают жидкофазным нанесением раствора перовскита методом центрифугирования, обработкой антирастворителем и термическим отжигом. Раствор перовскита с концентрацией 1.4 М получают в смеси растворителей диметилформамид (ДМФА, 99.8%, обезвоженный) / диметилсульфоксид (ДМСО, 99.9 %, обезвоженный) объемного соотношения 4:1 при растворении солей  $\text{CsI}$  (чистота 99.999 %),  $\text{CH}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  (чистота 99.99 %) и  $\text{PbI}_2$  (чистота 99.999 %) в молярном соотношении 0,2:0,8:1 соответственно. Для полного растворения солей в перовскитном растворе выполняется нагрев раствора при 70 °С в течение 4 часов. Перед нанесением фотопоглощающего слоя  $\text{CsFAPbI}_3$ , перовскитный раствор фильтруется через тефлоновый фильтр с пористостью 0,45 мкм. Формирование фотопоглощающего слоя  $\text{CsFAPbI}_3$  происходит при нанесении перовскитного раствора поверх р-транспортного слоя  $\text{NiO}_x$  на стеклянной подложке с покрытием ITO методом центрифугирования в инертной среде аргона. Процесс центрифугирования происходит при скорости вращения подложки 5000 об/мин в течение 1 минуты. Для инициирования процесса кристаллизации фотопоглощающего слоя из раствора во время центрифугирования подложка покрывается антирастворителем – хлорбензолом (чистота 99,8 %, обезвоженный). Отжиг пленки происходит

при температуре 100 °С в течение 10 минут. Толщина полученного фотопоглощающего слоя составляет 450 нм.

N - транспортный слой представляет собой тонкую пленку органического полупроводника C<sub>60</sub>, который наносится поверх фото поглощающего слоя CsFAPbI<sub>3</sub>. N-транспортный слой выполняется терморезистивным напылением порошка C<sub>60</sub> (чистота 99.9 %) в глубоком вакууме при давлении 10<sup>-3</sup> Па и скорости нанесения 0.02 нм/с. Толщина полученного слоя C<sub>60</sub> составляет 40 нм.

Для нанесения композитного слоя НОП-Максены на интерфейсе n-транспортного слоя и катодного электрода готовится дисперсия максенов в разбавленном растворе НОП. Разбавленный раствор НОП получается при добавлении соединения батокупроин (чистота 99,5 %) в концентрации 0,5 мг/мл в обезвоженный изопропанол особой чистоты (99,9 %). Полное растворение батокупроина происходит при нагреве раствора до температуры 50 °С и активном перемешивании в течение 5 часов. Дисперсия максенов получается при добавлении микродисперсного порошка максенов в концентрации 0,5 мг/мл в разбавленный раствор НОП, перемешивании 24 часа и последующей ультразвуковой обработке в течение часа с целью обеспечения равномерного распределения батокупроина и двумерных частиц максенов. Композитный слой НОП-Максены выполняется при жидкофазном нанесении дисперсии максенов в разбавленном растворе НОП методом центрифугирования в инертной среде аргона. Центрифугирование происходит при скорости вращения подложки 4000 оборотов/с в течение 60 секунд. После этого подложки с нанесенным покрытием отжигаются при 50 °С в течение 5 минут. Толщина полученного слоя композитного слоя составляет 10 нм.

Катодный электрод из меди (Cu) выполняется терморезистивным методом в вакууме через теневые маски со скоростью 0.1 нм/с для формирования приборной структуры с фотоактивной областью заданной площади 0,14 см<sup>2</sup>.

После получения приборной структуры с электродами устройство инкапсулируется посредством нанесения ультрафиолетового адгезива поверх приборной структуры и ламинацией покровного стекла, толщиной 1 мм. Отверждение ультрафиолетового адгезива происходит при постобработке ультрафиолетом ближнего диапазона с длиной волны 380 нм в течение 20 минут.

Достижение технического результата при изменении концентрации максенов в составе композитного слоя оценивалось при сравнении с конфигурацией устройств, для которых в качестве дырочно-блокирующей прослойки использовался слой НОП без каких-либо добавок (в соответствии с фиг.1, концентрация максенов в композите равна 0,0 мг/мл, далее референсы).

Критерием достижения технического результата являлось два фактора – изменение приборных характеристик ( $V_{\text{ох}}$ ,  $I_{\text{кз}}$ , ФЗ, КПД), а также стабильность значения КПД при постоянном освещении (фотонасыщении) и при постоянном нагреве с течением времени.

Для оценки изменений приборных характеристик на изготовленных ПСЭ измерялись ВАХ при стандартных условиях спектра падающего света 1,5 AM G, мощности падающего света 100 мВт/см<sup>2</sup>, соответствии спектра источника солнечного имитатора класса AAA и калибровки по эталонному фотопреобразователю.

Для оценки стабильности значений КПД при постоянном освещении (фотонасыщении) ПСЭ выдерживались под светом спектра 1,5 AM G, мощности падающего света 100 мВт/см<sup>2</sup> без электрической нагрузки (режим холостого хода). Изменения значения КПД оценивались по измерениям ВАХ с периодичностью 50 часов. Проведение испытаний проводилось в помещении с атмосферой воздуха и температурой окружающей среды  $22 \pm 2$  °С. Стабильность значений КПД для ПСЭ оценивалась по времени, за которое значения КПД снижались до 80 % относительно начальных показателей.

Для оценки стабильности значений КПД при постоянном нагреве до 80 °С, ПСЭ выдерживались в термостатируемой печи без электрической нагрузки (режим холостого хода). Изменения значения КПД оценивались по измерениям ВАХ с периодичностью 50 часов. Проведение испытаний проводилось в помещении с атмосферой воздуха. Стабильность значений КПД для ПСЭ оценивалась по времени, за которое значения КПД снижались до 80 % относительно начальных показателей.

Приборные характеристики ПСЭ, изготовленные в соответствии с примером 1, представлены в таблице 1.

Временные характеристики стабильности значений КПД при фото насыщении для ПСЭ, изготовленных в соответствии с примером 1, представлено в таблице 2.

Временные характеристики стабильности значений КПД при постоянном нагреве для ПСЭ, изготовленных в соответствии с примером 1, представлено в таблице 3.

### **Пример 2.**

В примере показана возможность получения технического результата при концентрации максенов в разбавленных растворах НОП в органических обезвоженных растворителях, равной 0,75 мг/мл.

Перовскитный солнечный элемент (ПСЭ) изготавливается в конфигурации р-и-п структуры в соответствии с фиг. 2. Метод получения ПСЭ по примеру 2 подразумевает использование концентрации максенов 0,75 мг/мл при получении дисперсии максенов в разбавленном растворе НОП, в остальном соответствуют последовательности и технологическим параметрам по примеру 1.

Приборные характеристики ПСЭ с композитом НОП-Максены, достигнутые при использовании метода по примеру 2 представлены в таблице 1.

Временные характеристики стабильности значений КПД при фото насыщении для ПСЭ, изготовленных в соответствии с примером 2, представлены в таблице 2.

Временные характеристики стабильности значений КПД при постоянном нагреве для ПСЭ, изготовленных в соответствии с примером 2, представлены в таблице 3.

### **Пример 3.**

В примере показан результат использования перовскитного солнечного элемента при концентрации максенов в разбавленных растворах НОП в органических обезвоженных растворителях, равной 1,00 мг/мл.

Перовскитный солнечный элемент (ПСЭ) изготавливается в конфигурации р-і-n структуры в соответствии с фиг. 2. Метод получения ПСЭ по примеру 3 подразумевает использование концентрации максенов 1,00 мг/мл при получении дисперсии максенов в разбавленном растворе НОП, в остальном соответствуют последовательности и технологическим параметрам по примеру 1.

Приборные характеристики ПСЭ с композитом НОП-Максены, достигнутые при использовании метода по примеру 3 представлены в таблице 1.

Временные характеристики стабильности значений КПД при фото насыщении для ПСЭ, изготовленных в соответствии с примером 3, представлены в таблице 2.

Временные характеристики стабильности значений КПД при постоянном нагреве для ПСЭ, изготовленных в соответствии с примером 3, представлены в таблице 3.

Использование композита НОП-Максены для в р-і-n архитектуре перовскитного фотопреобразователя позволяет повысить приборные характеристики их стабильность при воздействии интенсивного света (спектр 1.5 AM G, мощность 100 мВт/см<sup>2</sup>) и нагреве (до 80°С).

Концентрация максенов, используемых для диспергирования в растворе НОП, существенно влияет на изменение приборных характеристик фотопреобразователей на основе галогенидных перовскитов и имеет диапазон оптимальных значений от 0,50 мг/мл до 0,75 мг/мл, которые позволяют повысить значения КПД.

Оптимальные концентрации максенов для получения композитного слоя были определены эмпирически, при анализе изменения приборных характеристик перовскитных солнечных элементов - напряжении холостого хода -  $V_{xx}$ , плотности тока короткого замыкания -  $J_{кз}$ , коэффициент заполнения - ФЗ, и коэффициента полезного действия, КПД. Значения приборных характеристик измерялись при стандартных условиях освещения (спектр 1.5 AM G, мощность падающего излучения 1000 Вт/м<sup>2</sup>) с использованием иммитатора солнечного излучения класса AAA с ксеноновым источником света и эталонной калибровочной

ячейкой. Измерения проводились для устройств изготовленных с композитом НОП-Максены, а также устройств сравнения (далее референсы), для которых в качестве дырочно-блокирующей прослойки использовался слой НОП без каких-либо добавок (в соответствии с фиг.1). Замена одиночного слоя НОП на композит НОП-Максены в соответствии с фиг. 2 позволяет повысить приборные характеристики. Зависимость приборных характеристик ПСЭ от используемой концентрации максенов в растворе НОП представлена в таблице 1, где показаны средние значения величин со среднеквадратичным отклонением, рассчитанным по данным из 15 образцов для каждой из конфигураций.

При использовании технологии изготовления, приведенного в примере 1, устройства-референсы продемонстрировали средние значения КПД ( $15,1 \pm 0,66$ )% с  $V_{xx} = (1,01 \pm 0,01)$  В,  $J_{кз} = (20,60 \pm 0,87)$  мА/см<sup>2</sup> и  $\Phi_3 = 0,69 \pm 0,03$ . Повышение значений приборных характеристик (ПС) с композитным слоем НОП-Максены было достигнуто только при получении композита из дисперсий в растворе НОП с концентрациями максенов 0,50 и 0,75 мг/мл соответственно. Было определено, что устройства с композитным слоем, полученным при концентрации максенов 0,75 мг/мл в растворе НОП, демонстрируют наибольшее значение КПД в сравнении с остальными конфигурациями и являются оптимальными. Средние значения приборных характеристик ПСЭ с композитным слоем, изготовленным при концентрации максенов 0,75 мг/мл, показали наибольшее увеличение при сравнении с устройствами-референсами по показателям  $V_{xx} = (1,04 \pm 0,01)$  В (+0,03 В по отношению к устройствам-референсам),  $J_{кз} = (22,22 \pm 0,65)$  мА/см<sup>2</sup> (+1,05 мА/см<sup>2</sup> по отношению к устройствам-референсам),  $\Phi_3 = (0,77 \pm 0,03)$  (+0,02 по отношению к устройствам-референсам) и КПД =  $(16,2 \pm 0,63)$ % (+ 0,9% по отношению к устройствам-референсам). Увеличение концентрации максенов до значений более 0,75 мг/мл для дисперсии в растворе НОП привело к резкому падению КПД ПСЭ, что в основном связано с потерями в значениях плотности тока короткого замыкания и снижении значений напряжения холостого хода.

Наиболее важным для достижения технического результата является оценка влияния использования композита НОП - Максены на стабильность значений КПД во времени при воздействии внешних факторов деградации. Анализ данных по изменению значений КПД при постоянном фотонасыщении ( при плотности мощности падающего излучения 100 мВт/см<sup>2</sup>) для ПСЭ, изготовленных по примерам 1–3, демонстрирует, что использование композита НОП-Максены ведет к увеличению стабильности КПД при использовании концентраций максенов 0,50–0,75 мг/мл в растворе НОП.

Для устройств с композитным слоем, полученным при концентрации максенов 0,50 мг/мл в растворе НОП, увеличение стабильности составило +37,5 % относительно уст-

роЙств-референсов (время стабильной работы увеличено с 960 часов до 1320 часов).

Для устройств с композитным слоем, полученным при концентрации максенов 0,75 мг/мл, в растворе НОП увеличение стабильности составило +81,7 % относительно устройств-референсов (время стабильной работы увеличено с 960 часов до 1745 часов).

Для устройств с композитным слоем, полученным при концентрации максенов 1,00 мг/мл в растворе НОП, повышение стабильности было несущественным - увеличение стабильности составило +0,2 % относительно устройств-референсов (время стабильной работы увеличено с 960 часов до 962 часов).

Было определено, что устройства с композитным слоем, полученным при концентрации максенов 0,75 мг/мл в растворе НОП, демонстрируют наибольшую стабильность значений КПД при фотонасыщении в сравнении с остальными конфигурациями и являются оптимальными.

Анализ данных по изменению значений КПД при постоянном нагреве до 80 °С для ПСЭ, изготовленных по примерам 1–3, демонстрирует, что использование композита НОП-Максены ведет к увеличению стабильности КПД при использовании концентраций максенов 0,50–1,00 мг/мл в растворе НОП.

Для устройств с композитным слоем, полученным при концентрации максенов 0,50 мг/мл в растворе НОП, увеличение стабильности составило +30,6 % относительно устройств-референсов (время стабильной работы увеличено с 375 часов до 490 часов).

Для устройств с композитным слоем, полученным при концентрации максенов 0,75 мг/мл в растворе НОП, увеличение стабильности составило +81,7 % относительно устройств-референсов (время стабильной работы увеличено с 960 часов до 1745 часов).

Для устройств с композитным слоем, полученным при концентрации максенов 1,00 мг/мл в растворе НОП, повышение стабильности было многократным, стабильность была увеличена в 2,24 раза относительно устройств-референсов (время стабильной работы увеличено с 375 часов до 1060 часов).

Было определено, что устройства с композитным слоем, полученным при концентрации максенов 1,00 мг/мл в растворе НОП, демонстрируют наибольшую стабильность значений КПД при постоянном нагреве в сравнении с остальными конфигурациями.

Комплексный анализ влияния использования композитов НОП-Максены на значения приборных характеристик и стабильность значений КПД для ПСЭ по примерам 1-3 показывает, что наиболее оптимальным является конфигурация по примеру 2. Использование концентрации 0,75 мг/мл для получения дисперсии максенов в растворе НОП позволяет достичь наибольшего значения КПД, наибольшей стабильности значений КПД при фотонасыщении и существенному увеличению стабильности при постоянном нагреве. Использо-

вание концентрации 0,50 мг/мл для получения дисперсии максенов в растворе НОП (пример 1) также ведет к повышению приборных характеристик и стабильности КПД при воздействии внешних факторов деградации.

Использование концентрации 1,00 мг/мл для получения дисперсии максенов в растворе НОП (пример 3) позволяет достичь наибольших стабильности значений КПД при постоянном нагреве, однако имеет отрицательное влияние на изменение приборных характеристик.

Таблица 1 - Зависимость приборных характеристик перовскитных солнечных элементов к используемой концентрации максенов в растворе НОП (Средние значения со среднеквадратичным отклонением)

Концентрация максенов в растворе НОП для получения композита НОП-Максены в структуре перовскитных солнечных элементов	V <sub>хх</sub> (В)	J <sub>кз</sub> (мА/см <sup>2</sup> )	Фактор заполнения (отн.ед)	КПД (%)
0,00 мг/мл (референс)	1,01 ± 0,01	20,60 ± 0,87	0,69 ± 0,03	15,10 ± 0,66
0,50 мг/мл	1,03 ± 0,01	21,05 ± 0,53	0,74 ± 0,01	15,16 ± 0,52
0,75 мг/мл	1,04 ± 0,01	22,22 ± 0,65	0,77 ± 0,03	16,20 ± 0,63
1,00 мг/мл	1,02 ± 0,01	18,59 ± 0,70	0,69 ± 0,04	12,81 ± 0,13

Таблица 2 - Зависимость стабильности значений КПД перовскитных солнечных элементов к используемой концентрации максенов в растворе НОП при постоянном фотонасыщении

Концентрация максенов в растворе НОП для получения композита НОП-Максены в структуре перовскитных солнечных элементов	Время снижения КПД до 80 % от начальных значений (часы) при постоянном фотонасыщении
0,00 мг/мл (референс)	960
0,50 мг/мл	1320
0,75 мг/мл	1745
1,00 мг/мл	962

Таблица 3 – Зависимость стабильности значений КПД перовскитных солнечных элементов к используемой концентрации максенов в растворе НОП при постоянном нагреве до 80 °С

Концентрация максенов в растворе НОП для получения композита НОП-Максены в структуре перовскитных солнечных элементов	Время снижения КПД до 80 % от начальных значений (часы) при постоянном нагреве до 80 °С
0,00 мг/мл (референс)	375
0,50 мг/мл	490
0,75 мг/мл	840
1,00 мг/мл	1060

Сравнение приборных характеристик для ПСЭ с наивысшими значениями КПД в конфигурации референса и при использовании композитного слоя НОП-Максены, изготовленного с оптимальной концентрацией максенов - 0,75 мг/мл представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Приборные характеристики перовскитных солнечных элементов с буферным композитным слоем НОП - Максены (0,75 мг/мл) с максимальным полученным значением КПД

Конфигурация дырочно-блокирующего слоя на контакте с тыльным электродом	$V_{ох}$ (В)	$J_{кз}$ (мА/см <sup>2</sup> )	Фактор заполнения, отн. ед	КПД (%)
НОП (батокупроин)	1,00	21,75	0,76	16,45
НОП (батокупроин) – Максены (0,75 мг/мл)	1,02	22,31	0,76	17,46

При сравнении ПСЭ с максимальным значением КПД, относительный рост величины напряжения холостого хода составляет более 2,9 % (+ 0,02 В) при использовании прослойки композита НОП-Максены вместо одиночного слоя НОП. Относительный рост величины  $J_{кз}$  составляет более 4,8 % (+ 0,56 мА/см<sup>2</sup>) при использовании прослойки композита НОП-Максены (0,75 мг/мл) вместо одиночного слоя НОП. Следствием этого является рост значений КПД, так как, использование прослойки композита НОП-Максены вместо одиночного слоя НОП позволяет повысить КПД с 16,45 % до 17,46 % в соответствии с экспериментально полученными данным, представленными на фигуре 7, где показана вольтамперная характеристика (ВАХ) перовскитных солнечных элементов, измеренная при стандартных условиях спектра падающего света 1,5 AM G, мощности падающего света 100 мВт/см<sup>2</sup>, соответствии спектра источника солнечного имитатора класса AAA и калибровки по эталонному



фотопреобразователю. На фигуре 7 кривая 19 – показывает ВАХ для фотопреобразователя с использованием НОП в качестве дырочно-блокирующего слоя, кривая 20 - показывает ВАХ для фотопреобразователя с использованием композита НОП- Максены.

Использование композита НОП-Максены также позволяет повысить эффективность спектрального преобразования фотопреобразователей во всем диапазоне поглощения перовскитного слоя, как это представлено на фиг.8 для модельно реализованных устройств. Спектральные характеристики - внешняя квантовая эффективность (ВКЭ) представлены на фиг.8, где показано увеличение эффективности спектрального преобразования в области 300 - 800 нм. На фигуре 8 кривая 21 – показывает спектр ВКЭ для фотопреобразователя с использованием НОП в качестве дырочно-блокирующего слоя, кривая 22 - показывает ВКЭ для фотопреобразователя с использованием композита НОП- Максены. Улучшение значения ВКЭ связано с повышенной эффективностью сбора электронов в перовскитных солнечных элементах.

Принципиально важным является влияние использования композита НОП - Максены на стабильность выдаваемой максимальной мощности, т.е. в режиме работы при постоянной нагрузке. Измерения стабильности выдаваемой максимальной мощности проводились при постоянной освещенности (спектр 1.5 AM G, мощность 100 мВт/см<sup>2</sup>) и нагревом (до 65 °С), изменение значений максимальной мощности со временем представлены на фигуре 9 соответственно.

Использование дисперсии максенов в растворе НОП в концентрации 0,75 мг/мл для формирования композитного слоя в фотопреобразователях позволяет повысить стабильность значений макс. мощности перовскитного солнечного элемента при постоянном фото насыщении (спектр света аналогичен солнечному 1,5 AM G, мощность света 100 мВт/см<sup>2</sup>) и нагреве до 65 °С от величин порядка 450 часов до более 2500 часов с учетом относительного снижения начального КПД до 80 % от начальных (фиг.9). На фигуре 9 кривая 23 – показывает изменение нормированного значения максимальной мощности для фотопреобразователя с использованием НОП в качестве дырочно-блокирующего слоя, кривая 24 - показывает изменение нормированного значения максимальной мощности для фотопреобразователя с использованием композита НОП- Максены при постоянном нагреве 65 °С и освещении светом спектра 1,5 AM G , мощность света 100 Вт/см<sup>2</sup>.

## Формула изобретения

1. Способ получения полупроводниковых тонкопленочных фотопреобразователей на основе галогенидных перовскитов, заключающийся в том, что в фотопреобразователе, содержащем последовательно размещенные на подложке анодный электрод, селективно-транспортный слой р-типа проводимости, фотопоглощающий слой, селективно-транспортный слой n-типа проводимости и катодный электрод, жидкофазным методом наносят между селективно-транспортным слоем n-типа проводимости и катодным электродом буферный слой, выполненный в виде композита, изготовленного путем диспергирования максенов  $Ti_3C_2T_x$ , где  $T_x$  – смесь функциональных групп  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $O^-$ ,  $OH^-$ , при их концентрации от 0,50 мг/мл до 0,75 мг/мл в разбавленных растворах низкомолекулярных органических полупроводников в органических обезвоженных растворителях с концентрацией 0,5 мг/мл.

2. Способ по п. 1, в котором максены выполнены в виде микродисперсного порошка из чешуек фазы  $Ti_3C_2T_x$  с размерами хлопьев в поперечном сечении 1–2 нм, электропроводностью не менее  $3200 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  и с процентным содержанием фтора до 15 ат. %, связанных форм кислорода и гидроксильных групп до 20 ат. %, хлора до 2 ат. %, при этом они получены путем химической эксфолиации раствором HF или LiF/HCl из MAX фазы ( $Ti_3AlC_2$ ).

3. Способ по п. 1, в котором низкомолекулярные органические полупроводники выполнены в виде батокупроина или бифена или азотсодержащих аналогов для селективного транспорта n- и p- типа проводимости.

4. Способ по п. 1, в котором органические обезвоженные растворители выполнены в виде спиртовых растворителей чистоты не менее 99 %, в частности: метанола или этанола или изопропанола.

5. Способ по п. 1, в котором диспергирование максенов  $Ti_3C_2T_x$  осуществляют при постоянном перемешивании в течение 24 часов и предобработкой ультразвуком в течение 1 часа.

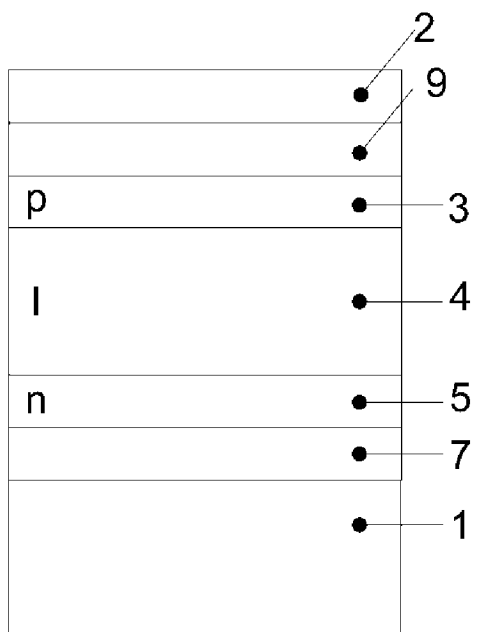
6. Способ по п. 1, в котором жидкофазный метод нанесения буферного слоя на селективно-транспортный слой n-типа проводимости осуществляют в виде печати, спрея или центрифугирования.



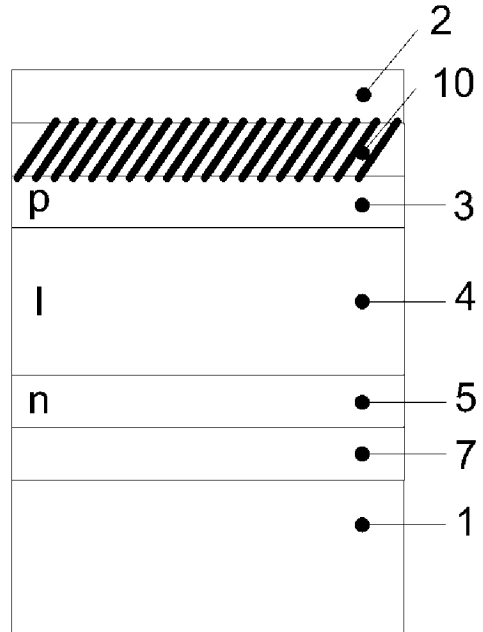
Фиг.1



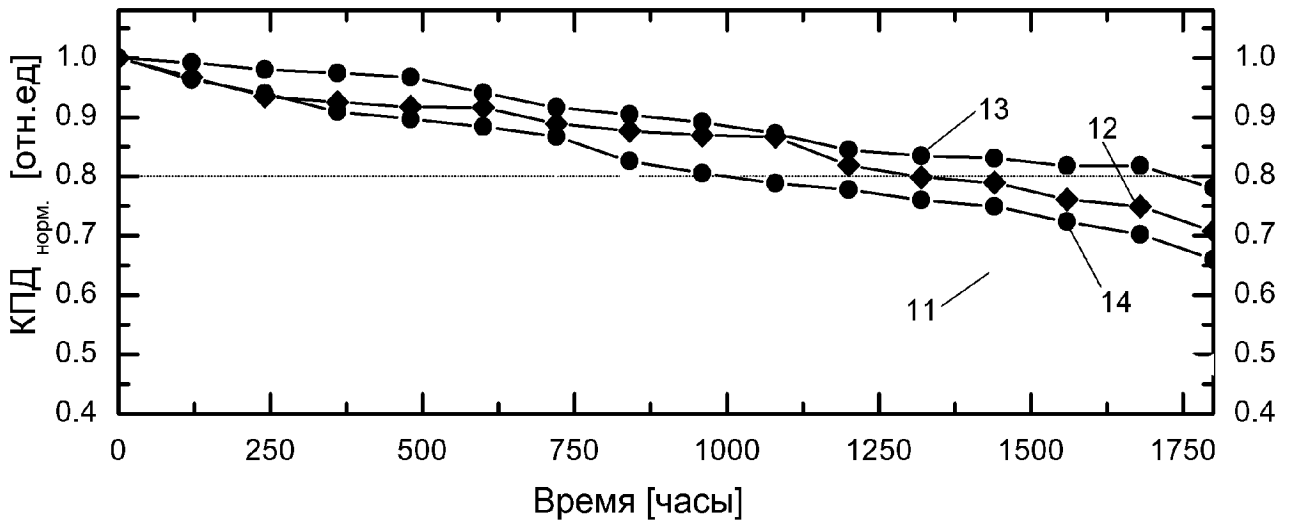
Фиг.2



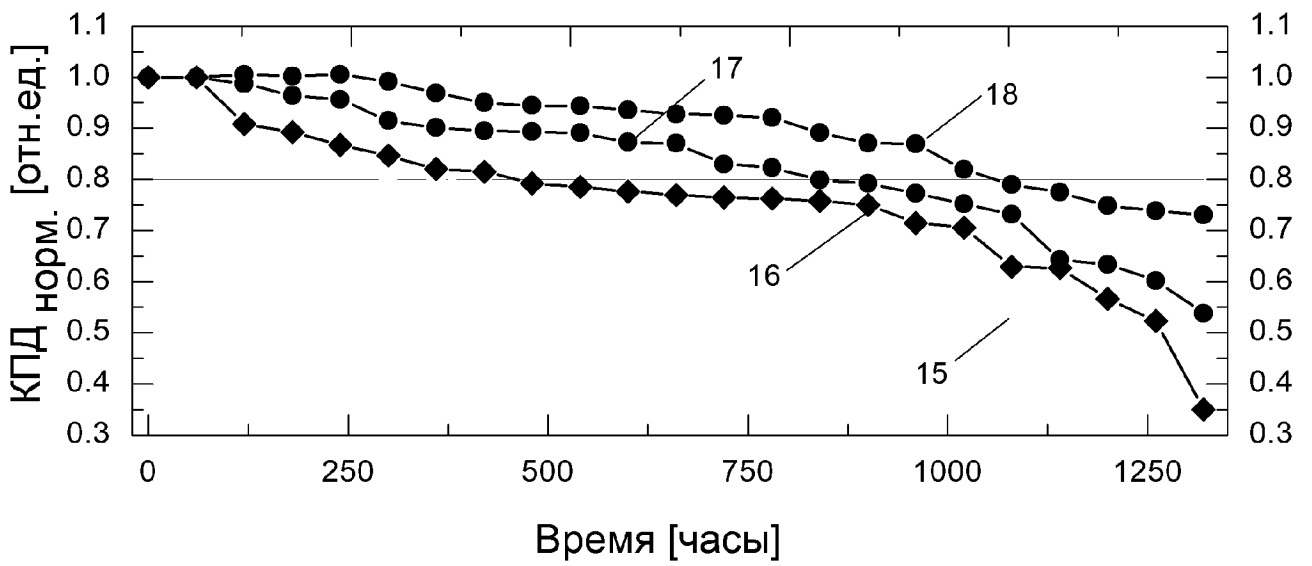
Фиг.3



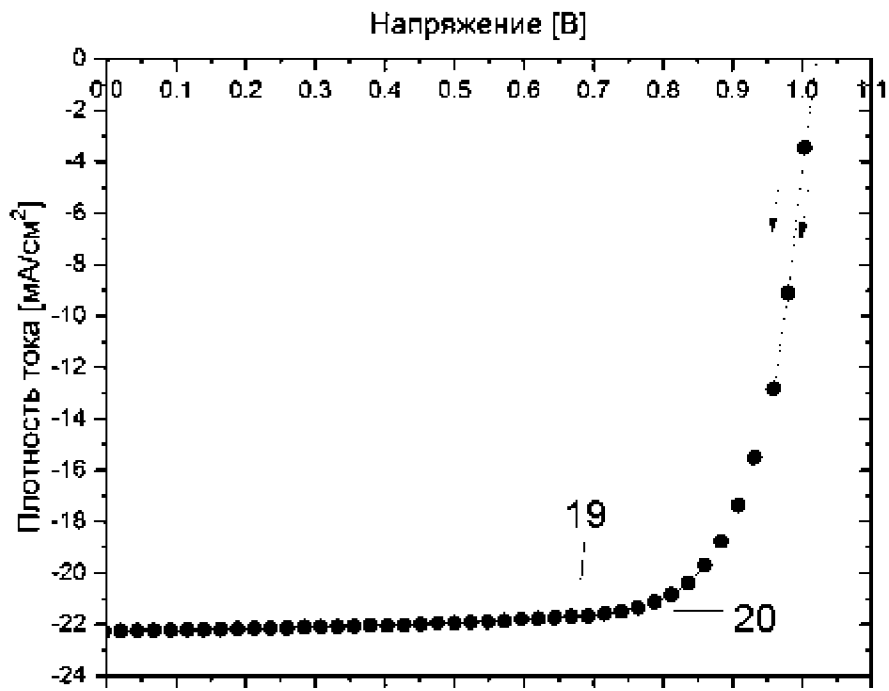
Фиг.4



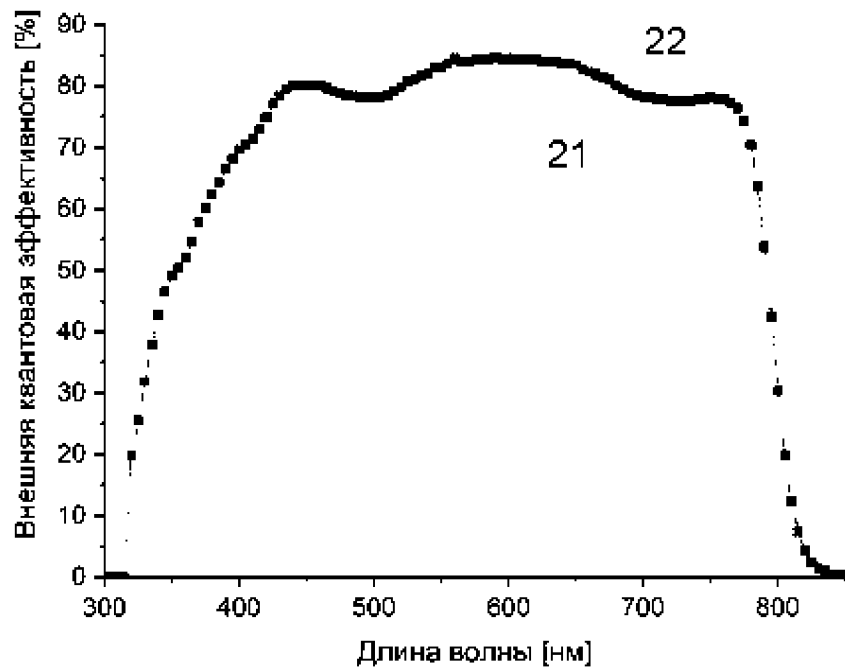
Фиг.5



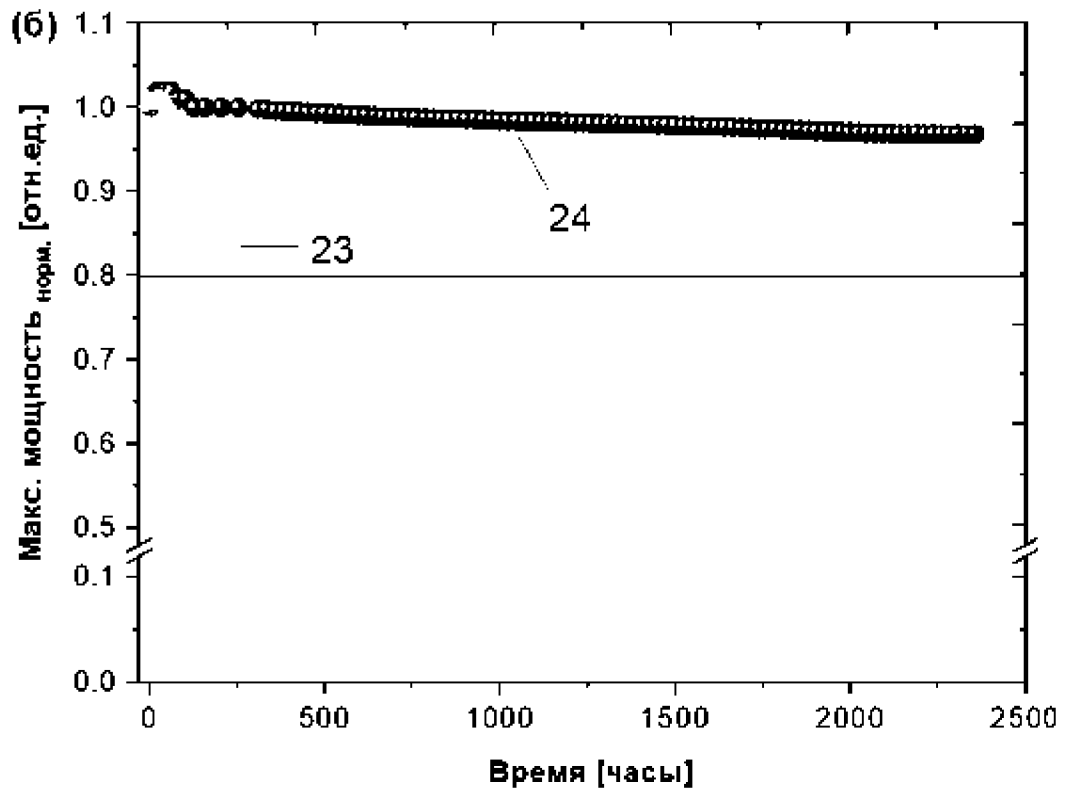
Фиг.6



Фиг.7



Фиг.8



Фиг.9