## ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

## МАТЕРИАЛЫ **TOM 20** электронной З′17 гехники

Индекс по каталогам «Пресса России» и «Урал Пресс» 47215



#### Учредитель:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. T. 20, № 3(79).

Журнал основан в 1998 г. Издается один раз в 3 месяца.

Издатель: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Почтовый адрес редакции: 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, МИСиС. Тел.: (495) 638-45-31, внутренний 040-68, e-mail: met.misis@inbox.ru.

Отпечатано в типографии Издательского дома «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4. тел.: (499) 236-76-17.

Подписано в печать 30.10.2017. Формат 60×90/8. Печать офсетная. Заказ № 10904. Бумага офсетная. Печ. л. 10,75. Тираж 150. Цена свободная.

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (ПИ № ФС 77-59522 от 23.10.2014), предыдущее свидетельство № 016108 от 15.05.1997 (Минпечати РФ).

Редактор М. И. Воронова Корректор А. В. Щемерова Набор А. В. Щемерова Верстка А. А. Космынина

#### Главный редактор ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ,

д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

#### Заместители главного редактора

ОСИПОВ Юрий Васильевич, канд. физ.-мат. наук, доц., КОСТИШИН Владимир Григорьевич, д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

#### Ответственный секретарь редакции

Космынина Арина Александровна

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

**Акчурин Р. Х.,** д-р техн. наук, проф. (МИТХТ, Москва, Россия)

**Асеев А. Л.,** акад. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия)

Бублик В. Т., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Вуль А. Я., д-р физ.-мат. наук, проф. (ФТИ им. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия)

Гуляев Ю. В., акад. РАН (ИРЭ РАН, Москва, Россия)

**Двуреченский А. В.,** проф., член-корр. РАН (*ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия*)

**Казанский А. Г.,** д-р физ.-мат. наук (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия) **Калошкин С. Д.,** д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

**Кобелева С. П.,** канд. физ.-мат. наук, доц. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

**Ковалев А. Н.,** д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

**Кожитов Л. В.,** д-р техн. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Козлова Н. С., канд. физ.-мат. наук (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

**Литовченко В. Г.**, акад. УК АН (ИФП им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина)

Мансуров З. А., д-р хим. наук, проф. (Институт проблем горения, Алматы, Казахстан)

**Маняхин Ф. И.,** д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

**Мордкович В. Н.,** д-р физ.-мат. наук, проф. (*ИПТМ РАН, Черноголовка, Россия*)

**Новоторцев В. М.,** акад. РАН (ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия)

Сафаралиев Г. К., проф., член-корр. РАН (ДГУ, Махачкала, Россия)

Соболев Н. А., проф. (Университет Авейро, Авейро, Португалия)

Тодуа П. А., д-р физ.-мат. наук, проф. (ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия)

Федотов А. К., проф. (БГУ, Минск, Беларусь)

**Чаплыгин Ю. А.,** проф., член-корр. РАН (МИЭТ, Москва, Россия)

**Шварцбург А. Б.,** д-р физ.-мат. наук (ОИВТ РАН, Москва, Россия)

**Щербачев К. Д.,** канд. физ. –мат. наук (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания)

Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания)

Пенг Х. Х., проф. (Университет Бристоля, Бристоль, Великобритания)

Васкес Л., проф., докт. физики (Университет Комплутенс, Мадрид, Испания)

Журнал по решению ВАК Минобразования РФ включен в «Перечень периодических и научно-технических изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук».

## IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII

# MATERIALY ELEKTRONNOI TEKHNIKI

3'17



#### Founders:

National University of Science and Technology «MISiS»

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2017, vol. 20, no. 3

The journal was founded in 1998 and is published once in 3 months.

#### Address of correspondence:

National University of Science and Technology «MISiS», 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119991, Russia Tel./fax: +7(495)638-45-31, e-mail: met.misis@inbox.ru. http://met.misis.ru

#### The journal

«Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering» is registered in Federal Service for Supervision in the Sphere of Mass Communications (PI number FS 77–59522 of 10.23.2014), the previous certificate number 016108 from 15.05.1997.

Editor M. I. Voronova Corrector K. S. Charchyan Typesetting A. V. Shchemerova

#### Editor-in-Chief

Yuri N. Parkhomenko, Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.),

Scientific Chief of the State Scientific–Research and Design Institute of Rare–Metal Industry «Giredmet» JSC, Head of Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics at the MISiS

#### Deputy Editor-in-Chief

Yuri V. Osipov, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof.,

Deputy Director of the College of New Materials and Nanotechnologies, Head of Department of the Semiconductor Electronics and Semiconductor Physics at the MISiS

Vladimir G. Kostishin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Head of Department of the Technology of Electronic Materials at the MISiS

> Assistant Editor Arina A. Kosmynina

#### **EDITORIAL BOARD**

- R. Kh. Akchurin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia
- A. L. Aseev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk, Russia
- V. T. Bublik, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia
- Yu. A. Chaplygin, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia
- Yu. V. Gulyaev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia
- A. V. Dvurechenskii, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk, Russia
- A. G. Kazanskii, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
- S. D. Kaloshkin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- S. P. Kobeleva, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia
- A. N. Kovalev, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISiS», Moscow. Russia
- L. V. Kozhitov, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISiS», Moscow. Russia
- N. S. Kozlova, Cand. Sci. (Phys.–Math.), National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- V. G. Litovchenko, Academician of the Ukrainian Academy of Sciences, *Institute of Semiconductors*

- Physics, National Academy of Sciences in Ukraine, Kiev, Ukraine
- Z. A. Mansurov, Dr. Sci. (Chim.), Prof., Al Farabi Kazakh National University, Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
- F. I. Manyakhin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- V. N. Mordkovich, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, RAS, Chernogolovka, Russia
- V. M. Novotortsev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia
- G. K. Safaraliev, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., Dagestan State University, Makhachkala, Republic of Dagestan, Russia
- K. D. Shcherbachev, Cand. Sci. (Phys.–Math.), National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- A. B. Shvartsburg, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Joint Institute for High Temperatures Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
- N. A. Sobolev, Prof., Aveiro University, Aveiro, Portugal
- P. A. Todua, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Research Center for Surface and Vacuum, Moscow, Russia
- A. K. Fedotov, Prof., Belarusian State University, Department of Energy Physics, Minsk, Belarus
- A. Ya. Vul', Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., loffe Physico-Technical Institute, Saint Petersburg, Russia
- B. Hernando, Prof., Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain
   D. J. Mapps, Prof., University of Plymouth, Plymouth, United Kingdom
- H.-X. Peng, Prof., University of Bristol, Bristol Centre for Nanoscience and Quantum Information Bristol, United Kingdom
- L. Vazquez, Ph. D., Prof., Universidad Complutense de Madrid. Madrid. Spain

In accordance with a resolution of the Higher Attestation Committee at the Ministry of Education of the Russian Federation, the Journal is included in the «List of Periodical and Scientific and Technical Publications Issued in the Russian Federation in which the Publication of the Main Results of Dr.Sci. Theses is Recommended».

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017, том 20, № 3

#### СОДЕРЖАНИЕ

н. Р. Ашуров, Б. Л. Оксенгендлер, С. Е. Максимов, С. Ш. Рашидова,
А. Р. Иштеев, Д. С. Саранин, И. Н. Бурмистров, Д. В. Кузнецов, А. А. Захидов
Современное состояние и перспективы развития технологии
органогалогенидных перовскитных солнечных ячеек:
кристаллическая структура и формирование тонких пленок, морфология, обработка,
деградация и повышение стабильности с использованием углеродных нанотрубок
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ
А. А. Бетекбаев, Б. Н. Мукашев, L. Pelissier, P. Lay, G. Fortin,
L. Bounaas, Д. М. Скаков, Д. А. Калыгулов, А. А. Павлов, Т. С. Турмагамбетов, В. В. Ли
Выращивание из поликристаллического кремния солнечного качества
квазимонокристаллических (mono-like) слитков
методом направленной кристаллизации
НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ
<b>Л. В. Кожитов, А. В. Шадринов, Д. Г. Муратов, Е. Ю. Коровин, А. В. Попкова</b> Электромагнитные и механические свойства
нанокомпозитов полиакрилонитрил/углеродные нанотрубки
К. К. Абгарян, Р. Г. Носков, Д. Л. Ревизников
Обратная коэффициентная задача теплопереноса в слоистых наноструктурах
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
И. М. Исаев, С. В. Щербаков, В. Г. Костишин, А. Г. Налогин, В. В. Мокляк, Б. К. Остафийчук,
А. А. Алексеев, В. В. Коровушкин, Е. А. Белоконь, М. В. Калинюк, М. А. Михайленко, М. В. Коробейников, А. А. Брязгин, Д. В. Салогуб
Особенности кристаллической структуры и текстуры изотропных
и анизотропных поликристаллических гексагональных ферритов $BaFe_{12}O_{19},$
полученных методом радиационно-термического спекания

ISSN 1609–3577 (print), ISSN 2413–6387 (online) Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2017, vol. 20, no. 3

Contents
N. Ashurov, B. L. Oksengendler, S. E. Maksimov, S. Rashiodva, A. R. Ishteev, D. S. Saranin, I. N. Burmistrov, D. V. Kuznetsov, A. A. Zakhisov  Current state and perspectives for organo–halide perovskite solar cells:  Crystal structures and thin film formation, morphology, processing, degradation,  stability improvement by carbon nanotubes
MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS
A. A. Betekbaev, B. N. Mukashev, L. Pelissier, P. Lay, G. Fortin, L. Bounaas, D. M. Skakov, D. A. Kalygulov, A. A. Pavlov, T. S. Turmagambetov, V. V. Lee  Monolike ingot growth by directional solidification of Solar Grade silicon
NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY
L. V. Kozhitov, A. V. Shadrinov, D. G. Muratov, E. Yu. Korovin, A. V. Popkova  Electromagnetic and mechanical properties of nanocomposites polyacrylonitrile/carbon nanotubes
K. K. Abgarian, R. G. Noskov, D. L. Reviznikov  The inverse coefficient problem of heat transfer in layered nanostructures
PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY
I. M. Isaev, S. V. Shcherbakov, V. G. Kostishyn, A. G. Nalogin, V. V. Mokljak, B. K. Ostafijchuk, A. A. Alekseev, V. V. Korovushkin, E. A. Belokon, M. V. Kalinjuk, M. A. Mihaylenko, M. V. Korobeynikov, A. A. Bryazgin, D. V. Salogub Features of crystal structure and texture of isotropic and anisotropic polycrystalline hexagonal ferrites BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> , obtained by the method of radiation-thermal sintering

УДК 621.382+539.293

## Современное состояние и перспективы развития технологии органогалогенидных перовскитных солнечных ячеек: кристаллическая структура и формирование тонких пленок, морфология, обработка, деградация и повышение стабильности с использованием углеродных нанотрубок

© 2017 г. Н. Р. Ашуров<sup>1</sup>, Б. Л. Оксенгендлер<sup>1</sup>, С. Е. Максимов<sup>1</sup>, С. Ш. Рашидова<sup>1</sup>, А. Р. Иштеев<sup>2,§</sup>, Д. С. Саранин<sup>2</sup>, И. Н. Бурмистров<sup>2</sup>, Д. В. Кузнецов<sup>2</sup>, А. А. Захидов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Национальный университет Узбекистана, ул. А. Кадыри, д. 76, Ташкент, 100128, Узбекистан

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

> <sup>3</sup> Университет Техаса в Далласе, 800 Вест Кемпбелл Роуд, Ричардсон (Техас), 75080, США

Аннотация. Рассмотрены фундаментальные проблемы современного состояния исследований в области органо-неорганических органогалогенидных перовскитов (ОГП) в качестве основы для создания солнечных ячеек с повышенной эффективностью. Приведены данные о разнообразии перовскитов и их основных свойствах. Дана хронология развития исследований в данном направлении — структурные аспекты ОГП-перовскитов, от самых первых двумерных до современных трехмерных перовскитов с формулой MAPbl<sub>3</sub>, а также важных технологических аспектов создания структуры гладких тонких пленок с использованием разнообразных методов, в частности, подбора растворителей, нанесения покрытий методами центрифугирования и погружения, вауумного осаждения, технологии катионного обмена, наноимпринта (в особенности, разносторонней роли полимеров). Проанализированы наиболее важные теоретические проблемы, в частности, электронная структура решетки, дефектно-примесные состояния в чистых и смешанных перовскитах, подавление электронно-дырочной рекомбинации, сверхбольшие времена жизни и диффузионные длины. Рассмотрены эффекты деградации, связанные с влажностью и фотооблучением, а также деградация металлических электродов на солнечных ячейках на основе ОГП. Продемонстрировано применение углеродных наноструктур — углеродных нанотрубок (УНТ) и графена — в качестве стабильных полупрозначных коллекторов заряда на поверхности ОГП-перовскитов на примере оригинальных результатов, полученных авторами.

**Ключевые слова:** перовскит, солнечная ячейка, фотоэлектрический, органическая солнечная ячейка, стабильность, тонкая пленка, углерод, углеродные нанотрубки, графен, полимер, наноимпринт

#### Введение

Глобальный энергетический кризис и загрязнение окружающей среды становятся угрожающими факторами в развитии человечества. Решение этих проблем ведется в разработке эффективных альтернативных возобновляемых источников энергии. Безусловно, среди множества таких природных

источников, лидирующее место принадлежит солнечному излучению.

В отличие от традиционных источников, как уголь и горючее топливо, солнце обеспечивает надежное, устойчивое и стабильное снабжение энергией. Традиционные солнечные ячейки на основе кремния и других сочетаний неорганических полупроводников дают конверсию до 30 %, однако

Ашуров Нигмат Рустамович<sup>1</sup> — научно-исследовательский центр химии и физики полимеров; Оксенгендлер Борис Леонидович<sup>1</sup> — научно-исследовательский центр химии и физики полимеров; Максимов Сергей Евлантиевич<sup>1</sup> — научно-исследовательский центр химии и физики полимеров; Рашидова Сайёра Шарафовна<sup>1</sup> — научно-исследовательский центр химии и физики полимеров; Иштеев Артур Рустэмович<sup>2</sup> — научно-образовательный центр «Энергоэффективность», е-mail: arturishteev@misis. ru; Саранин Данила Сергеевич<sup>2</sup> — научно-образовательный центр «Энергоэффективность»; Бурмистров Игорь Николаевич<sup>2</sup> — научно-образовательный центр «Энергоэффективность»; Захидов Анвар Абдулахадович<sup>2</sup> — кафедра физики

<sup>§</sup> Автор для переписки

их масштабное применение сдерживает высокая стоимость.

Фотовольтаические устройства (ФУ), конвертирующие солнечный свет в электричество, лежат в основе многих рецептур и технологии создания солнечных ячеек. Поэтому развитие новых экономичных технологий ФУ представляет значительный интерес для промышленности.

Перечень альтернативных, многообещающих технологий ФУ, имеющих низкую цену, включает органическую фотовольтаику (OPV), солнечные ячейки, в которых в качестве абсорберов используют красители (DSSCs) и тонкопленочные технологии.

Эффективность абсорберов определяется шириной интервала поглощения длин волн солнечного спектра (350—950 нм) и полнотой конверсии падающего света на заряды.

Тонкопленочные солнечные ячейки значительно дешевле по сравнению с высококристаллическим кремнием благодаря низкой стоимости исходных компонентов и процесса изготовления. В то же время классические ячейки на тонкопленочном Si и неорганических компаундных полупроводников при их изготовлении требуют использования вакуума и высоких температур, что неминуемо приводит к удорожанию. Органические фотовольтаические ячейки технологичны в изготовлении, однако ввиду фундаментальных энергетических затрат (потерь) в процессе диссоциации зарядов на объемных гетеропереходах значительно уступают кремниевым ячейкам по конверсии.

## **Хронология развития солнечных ячеек** на основе перовскитов

Перовскиты с общей формулой ABX<sub>3</sub>, аналоги природного минерала CaTiO<sub>3</sub>, были открыты Д. Вебером в 1987 г., структура и свойства которых подробно изучены D. V. Міти с соавторами [1—5] при создании полевых транзисторов и светодиодов, а полные характеристики соединений  $ABX_3$  дана группой С. С. Stoumpos [6]. Полупроводниковые перовскиты (ПП) — особый класс материалов, отвечающие всем необходимым требованиям, предъявляемым к адсорберам солнечного излучения, а именно, это прямозонные ПП, обладающие высоким коэффициентом абсорбции и подвижностью зарядов [7—8]. Перовскиты технологичны в плане формирования соответствующих слоев через раствор на различных подложках.

Начало использования перовскитов связано с солнечными ячейками на основе красителей. Первая солнечная ячейка на основе перовскита  $\mathrm{CH_3NH_3PbBr_3}$  с  $\mathrm{I^-/I_3^-}$  электролитом с конверсией 2,19 % была создана Т. Міуаsака с соавторами в 2006 г. [9]. Впоследствии той же группой за счет мо-

дификации мезопористого оксида титана и природы электролита удалось на перовскитах СН<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> достичь конверсии 3,13 и 3,81 % соответственно [10]. Примечательным является то, что на бромистом перовските напряжение открытой цепи  $(V_{\rm oc})$  составило около 1 Вт. Однако авторы заметили, что ввиду растворения перовскитов в ацетонитриле ячейки быстро теряют свою работоспособность. Замена ацетонитрила на неполярный растворитель — этилацетат [11] позволил получить конверсию 6,2 % (значительно выше, чем при использовании красителя № 719 — 3,89 %). Однако и в этом случае и по той же причине ячейки в течение 10 мин. теряли свою эффективность на 80 %. Необходимо отметить то, что ввиду размерной зависимости оптоэлектрических характеристик авторы отнесли архитектуру созданной ячейки к классу ячеек сенсибилизированных квантовыми дотами (КД), в качестве которых выступает в данном случае СН<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Использование КД (CdS, CdSe, PbS, PbSe, InP, InAs,  $\mathrm{Sb}_2\mathrm{S}_3$ ) как абсорберов взамен красителей явился наиболее значимым этапом в развитии солнечных ячеек [10—15].

Несмотря на хорошие фотовольтаические параметры, ячейки на основе квантовых дот нестабильны. Им присущи низкие  $V_{\rm oc}$  и быстрая рекомбинация зарядов, которые препятствуют достижению высокой эффективности.

Решение проблемы растворимости перовскита в жидком электролите было найдено в работе H.–S. Кіт с соавторами [16] путем замены электролита дырочнопроводящим полупроводником spiro-OMeTAD (2,2',7,7' — tetrakis (N, N-dip-methoxypheniamine) — 9,9' — spirobifluorene). Конверсия составила 9,7 % с сохранением работоспособности на уровне данной конверсии до 500 ч. Используя фотоиндуцированную абсорбционную спектроскопию авторы обнаружили два процесса — инжекцию дырок с перовскита на spiro-OMeTAD и электронов на мезопористой TiO<sub>2</sub>.

Немного позже, но в том же году L. Etgar c coавторами [17] продемонстрировал, что наночастицы йодистого перовскита могут одновременно проявлять свойства абсорбера и проводника дырок. На ячейке без дырочного транспортера с использованием нанопластин оксида титана экспонированных в плоскости 001 получена конверсия 5,5 % при стандартной мощности солнечного симулятора АМ 1,5  $1000~{
m Br/m^2}$ и 7,3~% при более низкой интенсивности 100 Вт/м<sup>2</sup>. В другой работе, в те же сроки М. М. Lee [18], используя тонкопленочную технологию показал, что смешанный перовскит CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2</sub>Cl обладает одновременно свойствами прекрасного абсорбера и проводника электронов. Используя spiro-OMeTAD в качестве дырочного транспортера и мезопористрый Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (изолятор с шириной запрещенной зоны 7—9 эВ) взамен оксида титана авторы получили

конверсию 10.9 % (с оксидом титана — 8 %). Ячейки такой конструкции получили название мезосуперструктурированные. В ряду ключевых аспектов развития данного направления особо следует отметить экспериментальный факт, обнаруженный группой H. J. Snaith [19] при измерении диффузионной длины пробега электронов и дырок на планарной конфигурации ячеек (p-i-n-структура) на основе йодистого и допированного хлором перовскитов. Эти величины достаточно сбалансированы и составляют в среднем порядка ~100 нм и более 1000 нм соответственно. Несмотря на то, что причины такого поведения до сих пор не выявлены, тем не менее, эти результаты легли в основу выбора архитектуры ячеек с йодистым и смещанным перовскитом. А именно. при работе с СН<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2</sub> приемлема мезопористая конфигурация ячейки, тогда как с  $CH_3NH_3PbI_{3-r}Cl_r$ вполне подходит планарная конфигурация ячейки. С практической точки зрения, последняя более предпочтительна ввиду технологичности. В серии последующих работ, опубликованных в 2013-2015 гг. практически все отмечали важность получения высококачественной пленки перовскита с максимальной степенью кристалличности и покрытия соответствующей подложки (мезопористые, либо блочные оксиды металлов). Решение этих проблем и обеспечило столь стремительное усиление конверсионного показателя ячеек на основе перовскитов. Детальное рассмотрение данной проблемы в основном связано с неконтролируемым развитием морфологии в процессе пленкообразования перовскита. Группой M. Grätzel [20, 21] осуществлена последовательная депозиция прекурсоров йодистого перовскита, а именно, на первой стадии из раствора PbI<sub>2</sub> формируется пленка на мезопористой подложке с последующим окунанием в раствор йодистого метиламмония. В результате предложенного способа были получены ячейки с высокой воспроизводимостью и конверсией ~15 %. Развивая идеи оптимизации условий формирования перовскитной пленки H. J. Snaith [22] с соавторами осуществил вакуумную депозицию прекурсоров  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$  в планарной конфигурации ячейки и получил конверсию ~15,4 %.

Учитывая, что вакуумная депозиция относится к классу сложных технологических процессов Q. Chen [23] предложил аналогичную технологию, разработанной в работе [20], отличающейся второй стадией, взамен окунания пленка йодистого свинца подвергается воздействию паров йодистого метиламмония. Кинетически благоприятные условия взаимодействия прекурсоров приводит к формированию качественной пленки перовскита с оптимальным покрытием блочного оксида титана в планарной конфигурации ячейки на основе йодистого перовскита. В результате для данного перовскита получен наилучший конверсионный показатель, превышаю-

щий 12 %. Заслуживает внимания трехстадийная технология получения перовскитной пленки [24], предложенная технология позволяет исключить наличие в пленке непрореагировавшего  $PbI_2$ .

Огромное внимание исследователи уделили выбору и модификации материалов, обеспечивающих транспорт электронов и дырок. Модификация в планарной конфигурации ячеек блочного оксида титана малыми количествами графена [25] и titanium diisopropoxide bis (acetilacetonate) [26] с целью уменьшения последовательного сопротивления позволили достичь конверсии на смешанном перовските 15,6 и 15,9 % соответственно. Согласование энергетических уровней дырочно—проводящего компонента (polytriarylamine — PTAA) [27, 28] и spiro — OMeTAD [29] и оптимизация последовательного сопротивления позволило [30] усилить конверсию с 16 до 19,3 % соответственно.

Стремительный рост публикаций за последние годы и вместе с ними конверсионных показателей (рис. 1) ячеек на основе перовскитов по сравнению с альтернативными подходами, свидетельствуют об обоснованности прогнозов [31] о достижении  $20\,\%$  конверсии и есть все основания надеяться, что в ближайшее время эти показатели будут сопоставимы с ячейками на основе кристаллического кремния.

Необычно быстрый и стабильный рост производительности перовскитных фотоэлектрических элементов основан на физических процессах, которые обнаруживаются в трехмерных перовскитных полупроводниках. Хотя многие из них еще не достаточно изучены, авторы рассмотрели наиболее важные и необычные особенности электронных и оптических свойств перовскита, которые были обнаружены различными группами исследователей [32—34].

Впечатляющая эффективность преобразования энергии солнечных элементов на основе гибридных перовскитов галогенида свинца, о которых сообщалось в последние годы, все еще требует твердого понимания их микроскопического происхождения. Таким образом, плотность фотоносителей и собственная холловская подвижность, непосредственно полученные в этих материалах при измерениях стационарного переноса, однозначно демонстрируют, что подавляются процессы электронно-дырочной рекомбинации и захвата заряда. Коэффициент электронно-дырочной рекомбинации, явно измеренный в экспериментах ([35] на эффекте Холла)  $(10^{-11} - 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{c})$ , находится на одном уровне с некоторыми из самых низких коэффициентов в высокочистых монокристаллах прямозонных неорганических полупроводников. Такие как GaAs. Время жизни установившегося носителя (до ~3 мс) и длина диффузии (до ~650 мкм), полученные непосредственно в измерениях электрического переноса, показывают, что эти параметры намного больше в этих гибридных материалах, обработанных на осно-

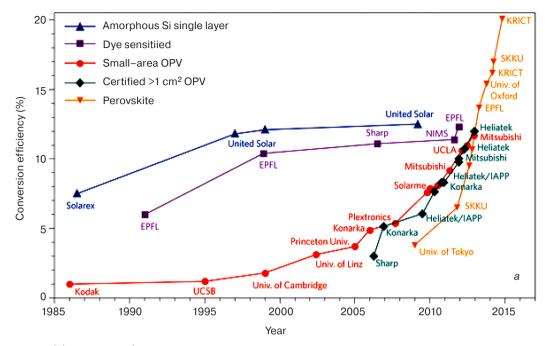
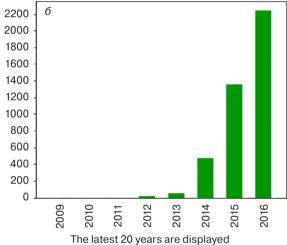


Рис. 1. Показатели эффективности фотоэлементов третьего поколения (разрабатываемых) по годам (а). Оранжевая линия показывает резкий рост эффективности перовскитных солнечных ячеек. Количество публикаций по перовскитным солнечным ячейкам, согласно данным WOS (б) (приводится с разрешения [32]).

Fig. 1. (a) Efficiency records vs year of third generation (emerging) PVs. The orange line indicates that the efficiency of PSCs has improved dramatically. Reprinted with permission from [32] (δ) The number of publications "perovskite solar cell" according to WOS

ве растворов или паров, чем в наилучшие доступные прямозонные неорганические полупроводники, что поистине удивительно, если иметь в виду «легкую и низкотемпературную» обработку этих пленок [36]. Наши результаты ясно показывают, что относительно медленный перенос носителей заряда с собственной холловской подвижностью монокристалла до  $\sim 60 \text{ см}^2/(\text{B} \cdot \text{c})$  и подавленная рекомбинация e—hимеют внутреннее происхождение. Было высказано предположение, что один из типов объяснения этого эффекта связан с новым типом полярона, образованного вращением диполей органического метиламмония, окружающих носители заряда, заряженные примеси или ловушки, которые могут объяснить наблюдаемое поведение. Этот поляронный эффект может не только уменьшить подвижность носителей заряда, но также значительно уменьшить сечение кулоновского захвата и скорость захвата в гибридных перовскитах [37]. Эффективное отталкивание между поляронами противоположно заряженных поляронов (через эффекты интерференции поляризационной ближней поляризации) может еще больше подавить рекомбинацию. Другое возможное объяснение упомянутых эффектов связано с «защищенной» природой носителей в гибридных перовскитах, благодаря которой носители защищены от рассеяния, от рекомбинации, от захвата.



Происхождение этой «защиты» до сих пор активно обсуждается [38, 39].

#### Экспериментальные аспекты

Перовскиты. Перовскитные материалы были названы Густавом Розе в 1839 г. в честь графа Льва Алексеевича Перовского. Первая статья о галогениде свинца была опубликована Х.Л. Веллесом в 1892 г. [40]. В ней обсуждались галогенидные (Cl, Br, I) перовскиты на основе Сs и Pb.

Органо-неорганические перовскиты с самого начала привлекли значительное внимание благодаря их уникальной структуре, представляющей собой чередующиеся органические и неорганические слои. Однако, основное внимание к перовскитам было вызвано их свойствами, главным образом оптоэлектрическими, например, большими коэффициентами поглощения, высокими подвижностями носителей заряда и большой диффузионной длиной экситонов.

Первые работы по свинцовогалогенидным органо—неорганическим перовскитам, опубликованные Д. Вебером в 1978 г. [41, 42], были посвящены перовскитам на основе Sn и Pb с формулой органической составляющей  $\mathrm{CH_3NH_3}X$  ( $X=\mathrm{Cl},\mathrm{Br},\mathrm{I}$ ).

Исторически двумерные перовскиты со схематической структурой, изображенной на рис. 2, активно исследовались, в частности, D. Mitzi и соавторами [2—4, 43, 44]. Слоистые перовскиты представляют из себя типичные сэндвич—структуры: фактически, их структура образуется в результате чередования неорга-

нических и углеводородных областей, в результате чего каждый неорганический слой заключен между двумя углеводородными слоями и наоборот.

Органическая составляющая сэндвич-структур может состоять из двойного слоя или монослоя (в случае диаммония) органических катионов (рис. 2, а). Структура двойного слоя образуется, если катионы являются монофункциональными (например, моноаммоний), в этом случае аммониевая сторона катиона связывается водородно-ионной связью с галогенами в одном неорганическом слое, а органическая группа находится в пространстве между неорганическими слоями [45, 46]. В случае бифункциональных органических катионов (катионы диаммония, рис. 2, б) между неорганическими слоями находится органический монослой с расположенными на каждой стороне функциональными (на-

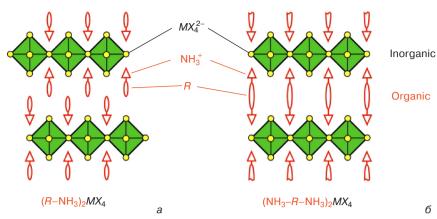


Рис. 2. Схема однослойных (n=1) перовскитов с ориентацией <100> с органическими катионами моноаммония ( $R-NH_3^+$ ) (a) и диаммония ( $R-NH_3^+$ ) (a) и диаммония ( $R-NH_3^+$ ) ог (a) и диаммония ( $R-NH_3^+$ ) ог (a) и диаммония (a) перовскитов с ориентацией <100> с органическими катионами моноаммония (a) и диаммония (a)

пример, аммоний) группами, вследствие чего между слоями отсутствует Ван-дер-Ваальсова щель.

Теоретически, неорганические слои можно сформировать из трехмерной перовскитовой структуры  $AMX_3$  если вырезать вдоль одного из кристаллографических направлений кристаллической решетки [45] (рис. 3—5).

Природа катионов A первоначально зависит от направления разрезания кристаллической решетки. В общей формуле традиционных перовскитов ( $AMX_3$ ) катионы A обычно представляют собой ионы металла, например, кальция, калия, натрия, стронция, свинца, церия (или иных редкоземельных металлов) и т.д.

В органо-неорганическом гибридном перовските *А* замещается органическими катионами [45]. В связи с ограниченным пространством в трехмер-

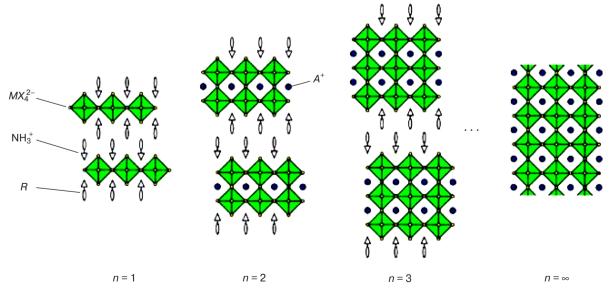


Рис. 3. Гибридные перовскиты с ориентацией <100> с общей формулой (RNH $_3$ ) $_2$ А $_{n1}$ М $_n$ Х $_{3n+1}$ . Толщина органических пластин увеличивается в сторону трехмерной структуры при увеличении n [45]

Fig. 3 The <100>—oriented hybrid perovskite series with general formula of  $(RNH_3)_2A_{n1}M_nX_{3n+1}$ . The thicknesses of inorganic slabs increase and toward 3D structure with increasing n [45]

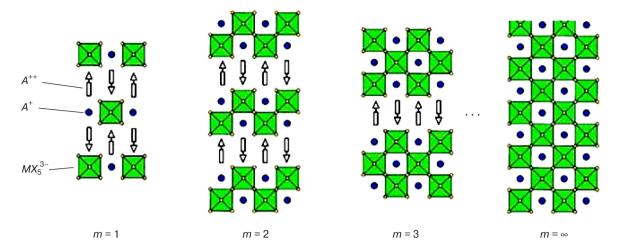
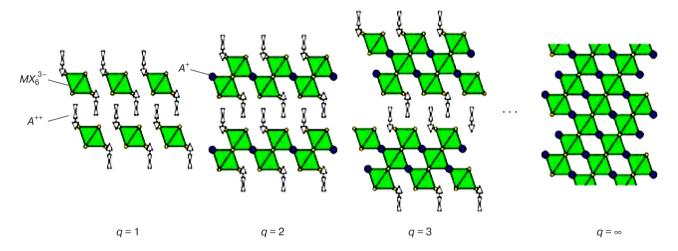


Рис. 4. Схема семейства слоистых гибридных перовскитов с ориентацией <110> [45] Fig. 4 Schematic representation of the <110>-oriented family of layered hybrid perovskites [45]



Puc. 5. Схема семейства слоистых гибридных перовскитов с ориентацией <111> [45] Fig. 5 Schematic representation of the <111>-oriented family of layered hybrid perovskites [45]

ный перовскит могут внедряться только органические катионы небольшого размера. Обычно органические катионы состоят из трех или меньшего числа связей С—С или С—N. Наиболее распространенные примеры — метиламмоний или еще больший по размеру формамидин.

Ранее были сделаны наблюдения, что катионы малого размера  $[CH_3NH_2]HI$  занимают вакансии полиоктаэдров  $PbI_2$ , а более крупные катионы  $[C_4H_9NH_2]HI$  располагаются по обеим сторонам перовскитовых пластин в результате самоупорядочивания. Несмотря на отсутствие однозначных экспериментальных результатов, показывающих, как молекулы организуются в виде слоистых структур, принято считать, что причины самоупорядочивания молекул могут быть следующими [46]: а) неорганические ионы предпочтительно образуют удлиненные сетки октаэдров за счет ионной связи, б) органические молекулы связываются водородно-ионными связями с неорганическими листами перовскита с обеих сторон, в) органические R-группы переплета-

ются между органическими листами по механизму Ван-дер-Ваальсова взаимодействия.

Слоистые перовскитовые системы могут формироваться в случаях, если трехмерный кристалл перовскита вырезается вдоль одного из трех кристаллографических направлений: <100>, <110> или <111> [45] (рис. 3).

Листы перовскита, ориентированные вдоль направления <110>, теоретически образуются из трехмерных структур  $AMX_3$ , вырезанных вдоль направления <110> (рис. 4). Такие перовскиты могут стабилизироваться за счет взаимодействия катионов метиламмония и иодоформамидина, либо катионов иодоформамидина между собой [2, 47]. В приведенном выше примере катионы иодоформамидина играют важную роль в самоорганизации определенных перовскитов с ориентацией <110>.

Перовскиты с ориентацией <110> также были получены в отсутствие катионов иодоформамидина: в работе [46] был разработан способ получения перовскитов с ориентацией <110> с использованием

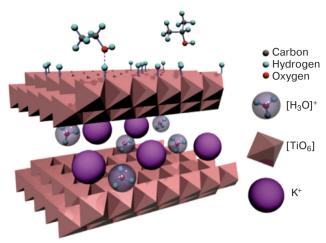


Рис. 6. Слоистая РРТ–структура [49] Fig. 6. The layered structure of PPT [49]

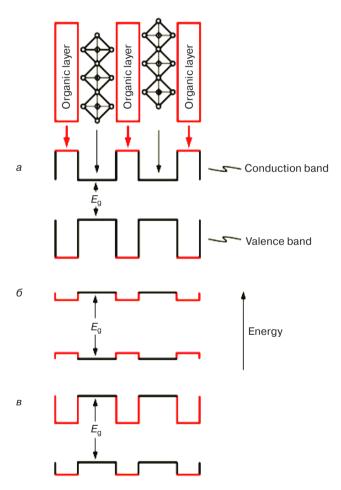


Рис. 7. Схема структуры органо—неорганического перовскита: относительно широкая энергетическая HOMO—LUMO щель и квантово—ямная структура I типа (а); меньшая энергетическая HOMO—LUMO щель, приводящая к реверсу ямных и барьерных слоев (б); смещение запрещенных зон органических и неорганических слоев, приводящее к образованию квантово—ямной структуры II типа [2] (в)

Fig. 7. Schematic organic–inorganic perovskite structure.(a) a relatively large HOMO–LUMO energy gap and a type I quantum well structure; (6) a smaller HOMO–LUMO gap result in the well/barrier roles of the organic and inorganic layers being switched; (B) the bandgaps for the organic and inorganic layers are offset, what leads to a type II quantum well structure [2]

только одного типа катионов — N-(3-аминопропил) имидазола [46] или 2-(аминоэтил)изотмочевины [48].

Слоистым перовскитам с ориентацией <111> (рис. 5) было посвящено меньшее число работ. Молекулярная формула перовскитов с ориентацией <111>  $(CH_3NH_3)_3Bi_2Br_9$ ,  $[NH_2(CH_3)_2]_3Sb_2Cl_9$  и  $[NH(CH_3)_3]_3Sb_2Cl_9$  была представлена в [46]. Следует отметить, что если число катионов равно 1, то структурная единица перовскита с ориентацией <111> состоит из слоев изолированных металл-галогенидных октаэдров и, следовательно, может рассматриваться как нульмерная перовскитная структура.

Слоистая структура системы обеспечивается не только органической природой катионов A в общей формуле  $ABX_3$ . Интересный пример представляют собой титанаты калия и натрия.

В работах [49, 50] описан полититанат калия (ПТК) со слоистой структурой (рис. 6), образованной титаново—кислородным октаэдром и ионами калия или гидроксония в межслойном пространстве.

Уникальные структурные и химические характеристики органо—неорганических перовскитов определяют их привлекательные и потенциально полезные физические свойства.

В органо-неорганических перовскитных структурах могут существовать несколько различных конфигураций энергетических уровней (рис. 7).

В первом случае (рис. 7, *a*) зона проводимости неорганических слоев находится значительно ниже зоны проводимости органических слоев, а валентная зона неорганических слоев находится на столько же выше валентной зоны органических слоев. По этой причине неорганические листы играют роль квантовых ям как для электронов, так и для дырок. Многие слоистые гибридные перовскиты сходны с многослойными квантово—ямными структурами, в которых полупроводниковые или даже металлические неорганические листы чередуются с органическими слоями, имеющими относительно широкую энергетическую НОМО—LUMO щель [2].

В альтернативном варианте металл—галогенидные листы с большей шириной запрещенной зоны выстраиваются в более сложные связанные (т. е., с меньшей шириной НОМО—LUMO щели) органические катионы, при этом может происходить реверс ямных и барьерных слоев (рис. 7, 6) [2].

При изменении сродства к электрону органических слоев относительно неорганических, зигза-гообразная структура энергетических уровней приводит к образованию квантово—ямной структуры ІІ типа (рис. 7, *в*) [2].

Современные применения овумерных перовскитов в солнечных ячейках. Гибридные свинцовогалогенидные перовскиты, являющиеся одними из наиболее перспективных светопоглощающих элементов, были впервые исследованы в виде двумерных и трехмерных структур, причем трехмерные перовскитные структуры показали значительно более высокую эффективность. Влагочувствительность перовскитов на основе свинца еще не была исследована, хотя двумерные перовскиты образуют пленки с высокими характеристиками, которые проявили более высокую влагоустойчивость по сравнению с трехмерными аналогами. В связи с этим особую значимость приобретает исследование и развитие альтернативных классов влагоустойчивых перовскитных соединений для создания фотоэлектрических приборов.

Как было показано ранее D. Mitzi и соавторами [1—5], двумерные перовскиты можно структурно получить из трехмерных аналогов путем разрезания вдоль определенных кристаллографических направлений и неорганических слоев слоистых перовскитов и содержат 1, 2, 3 и более листов металл-галогенидных октаэдров.

Двумерные материалы с одиночными листами металл—галогенидных октаэдров (n=1, где n — количество металл—галогенидных листов в каждом неорганическом слое) не проявляют электронных свойств, которыми обычно обладают качественные абсорберы солнечных ячеек [51].

В последнее время были опубликованы инновационные работы по двумерным слоистым соединениям на основе металл—галогенидных перовскитов, позволяющих повысить влагоустойчивость солнечных ячеек [51—53].

Влияние количества листов металл—галогенидных октаэдров в каждом неорганическом слое (n) на фотоэлектрические характеристики планарных перовскитных солнечных ячеек было описано X. Gan с соавторами [51]. Результаты представлены в табл. 1.

Сапаров и др. исследовали слоистый перовскит (PEA) $_2$ (CH $_3$ NH $_3$ ) $_2$ Pb $_3$ I $_{10}$  для солнечных ячеек (**PEA** — фенилэтиламмоний), напряжение разомкнутой цепи которого составило 1,18 В, а коэффициент преобразования мощности составил 4,73 % [52] и, что еще более важно, он оказался относительно устойчив (по сравнению с представленными ячейками) на воздухе при относительной влажности 52 % в течение 46 сут.

В работе [53] исследовали двумерный перовскит  $(n-\mathrm{C_4H_9NH_3})_2(\mathrm{CH_3NH_3})_{n-1}\mathrm{Pb}_n\mathrm{I}_{3n+1},\ (n=1-4)$  в качестве влагоустойчивого абсорбера для солнечных ячеек. Начиная с n=3 коэффициент преобразования мощности соединения составлял 4,02~%.

В работе [54] исследовались трехмерные перовскиты (PEA) $_2$ (MA) $_{m-1}$ Pb $_m$ I $_{3m+1}$  (PEA — фенилэтиламмоний, MA — метиламмоний, m=1,2,3) в качестве абсорберов солнечного излучения для солнечных ячеек, которые обладали высокой устойчивостью во влажном воздухе. В работе приведена зависимость

характеристик ячеек от величины m (рис. 8), причем у ячеек на основе перовскита (PEA)<sub>2</sub>(MA)<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>I<sub>10</sub> эффективность составила 3,72 %.

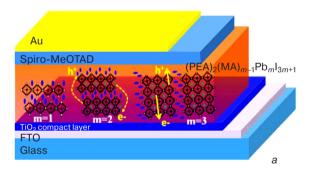
Помимо этого, были синтезированы бессвинцовые двумерные перовскиты  $\mathrm{Cs_3Sb_2I_9}$  [52] и ( $\mathrm{CH_3NH_3}$ ) $_2\mathrm{CuCl_xBr_{4-x}}$  [54], фотоэлектрические свойства которых были исследованы с целью изучения их применимости для изготовления солнечных элементов.

Несмотря на отсутствие высокоэффективных приборов, в настоящее время созданы двумерные

Таблица 1

## Фотоэлектрические характеристики планарных перовскитных солнечных ячеек [51] [Photovoltaic performances of planar perovskite solar cells]

Прибор	$V_{ m oc}$ , мВ	$J_{ m sc}$ , м ${ m A\cdot cm^{-2}}$	FF	η, %
m = 1	708	0,48	0,44	0,15
m=2	770	2,38	0,65	1,19
m = 3	755	4,48	0,48	1,62



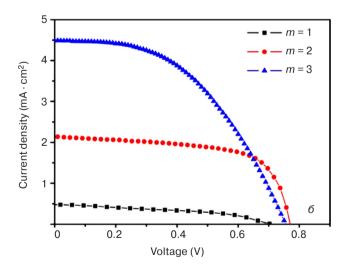


Рис. 8. Планарные солнечные ячейки на основе перовскита (PEA) $_2$ (MA) $_{m-1}$ Pb $_m$ I $_{3m+1}$  с разной структурой и характеристиками:

a — архитектура приборов;  $\delta$  — кривые J-V [51]

Fig. 8. Planar perovskite solar cell based on  $(PEA)_2(MA)_{m-1}Pb_ml_{3m+1}$  with different m value construction and performance (a) schematic device architecture,  $(\delta)$  J-V curves [51]

слоистые гибридные структуры, что позволило разработать большое количество варианты применения инновационных перовскитных пленок с регулируемыми фотоэлектронными характеристиками и повышенной устойчивостью [53—58].

*Трехмерные перовскиты*. Перовскитами именуются любые материалы, имеющие кристаллическую структуру, подобно природному CaTiO<sub>3</sub>. К настоящему времени насчитывается несколько сотен таких материалов, которым присущи разнообразные свойства, как ферромагнитные и пьезоэлектрические, термоэлектрические и полупроводниковые, проводящие и сверхпроводящие [43, 59, 60]. Как уже отмечалось выше, впервые на органическинеорганические перовскиты обратили внимание D. Mitzu с соавторами, которые провели детальные исследования оптоэлектронных свойств материалов. Общая формула наногибридных перовскитов, содержащих органическую и неорганическую часть, представляет  $ABX_3$ , где A — алифатический аммониум, B — двухвалентный катион металла ( $Pb^{2+}$ ,  $\mathrm{Sn}^{2+}$ ,  $\mathrm{Ni}^{2+}$ ,  $\mathrm{Pb}^{2+}$ ,  $\mathrm{Mn}^{2+}$  и другие) и X — одновалентные анионы галогенов I-, Br-, Cl-[59]. Наиболее часто исследуемые компоненты в перовскитах в качестве A — CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub>CHNH<sub>2</sub><sup>+</sup>, B — Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>. Катионы А и В координируют с 12 и 6 атомами Х, образуя кубооктаэдрическую и октаэдрическую структуру соответственно. Кристаллографическая структура и ее стабильность оценивается фактором толерантности Гольдшмидта t [61],

$$t = (r_{\rm A} + r_{\rm X})/[2^{1/2}(r_{\rm B} + r_{\rm X})],$$

где  $r_{\rm A},\,r_{\rm B},\,r_{\rm X}$  — эффективные ионные радиусы соответствующих ионов. Принято считать, что перовскит стабилен, когда t находится в пределах 0.76 и 1,13 [62]. Однако, помимо фактора толерантности, стабильность формы перовскита дополнительно определяется фактором октаэдричности µ, которая оценивается соотношением ионных радиусов  $r_{\rm B}$  и  $r_{\rm X}$ . Величина  $\mu$  должна находиться в пределах 0,442 и 0,895 соответственно. Виды катионов A и их размеры следующие: метиламмоний — СН<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>+  $\sim 0.18$  нм, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+3</sup>  $\sim 0.23$  нм, формамиддин —  ${\rm NH_2CH=NH_2}^+ - 0.19 - 0.22$ нм, катионы B, свинец — 0,119 нм, олово — 0,110 нм и анионы X, галогены, йод — 0,220 нм, бром — 0,196 нм, хлор — 0,181 нм. Кристаллическая структура и величины параметров tи µ для наиболее часто используемых перовскитов  $CH_3NH_3PbI_3$ ,  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$  и  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$ приведены на рис. 9.

Высокий коэффициент абсорбции (для  $\mathrm{CH_3NH_3PbI_3}$  —  $1.5 \cdot 10^4$  см $^{-1}$  при 550 нм), широкий интервал поглощения (350 до 800 нм и выше) и проводимость выше  $10^{-3}$  См/см $^3$  предопределили основное назначение перовскитов как наилучших абсорберов солнечного излучения [63].

Энергия связи электрон-дырочной пары (экситон) в процессе фотовозбуждения составляет для CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> в пределах 20—45 мэВ [51, 64, 65], для  $CH_3NH_3PbI_{3-r}Cl_x$  55 $\pm 20$  мэВ. Подвижность зарядов в перовскитах зависит от условий их формирования, для высококачественных пленок, полученных вакуумной депозицией и через раствор для смешанного перовскита составляет 33,0 и 11,6 см $^2/(B \cdot c)$ соответственно, для йодистого перовскита, полученного через раствор, эта величина существенно меньше  $\sim 8$  см<sup>2</sup>/(B·c) [38, 66]. Диэлектрическая постоянная достаточно высокая — 4,8 и 6,5 для бромистого и йодистого перовскита соответственно, а это значит, что перовскиты могут аккумулировать заряды, как высокоемкостные конденсаторы [67]. Все эти численные данные свидетельствуют о том, что фотовозбуждение в перовскитах продуцируют экситоны Ванье-Мотта [68], что в свою очередь означает генерацию свободных носителей зарядов, ответственных за фотовольтаический эффект. Наличие полярной молекулы в центре перовскита способствует поляризации и варьированию ориентации в электрическом поле [69]. Роль этих ферроэлектрических доменов исключительна в проявлении фотовольтаических свойств перовскитов. Вариация дипольного момента и размера катиона молекулярного диполя может оказывать существенное влияние на ферроэлектрическое поведение и диэлектрическую константу, а также на ширину запрещенной зоны соответственно.

Оптические свойства перовскитов и их температурные зависимости подробно изучены в работе [70]. В зависимости от температуры на поликристаллических пленках йодистого и смешанного перовскита авторы обнаружили два экситонных перехода при 740 нм и 765 нм, плавно переходящих из одного в другой при температуре 170 и 140 К соответственно. Это фазовый переход в кристаллах перовскита с тетрагональной в орторомбическую структуру. Одиночный экситонный пик при температуре 4,2 К при 760 нм соответствует аналогичным данным, полученным для монокристаллов перовскита. Ввиду поликристалличности при температуре 150 К наблюдается сосуществование двух фаз. Следует отметить, что в данной работе замечен важный аспект, связанный с размерностью кристаллов перовскита, полученных на различных подложках. На гладкой кварцевой подложке размер кристаллов составляет порядка 500 нм, тогда как на мезопористой  $Al_2O_3$ 60—100 нм. Безусловно, для фотовольтаических характеристик преимущество за большими размерами.

Проблемы химической деградации перовскитов и пути их стабилизации подробно рассмотрены в обзоре [71].

В поисках наилучшего представителя перовскитов проведено множество экспериментов по ва-

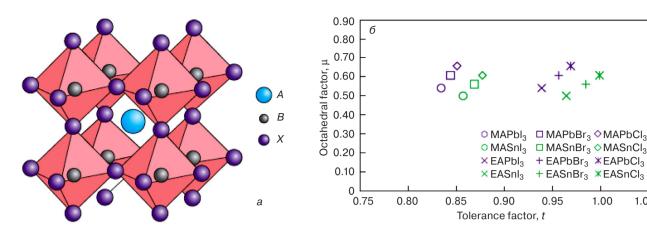


Рис. 9. Кристаллическая структура перовскита и факторы толерантности и октаэдричности: а: кубическая кристаллическая структура перовскита. В случае перовскитов, представляющих интерес для фотэлектрических приборов, большой катион А обычно представляет собой ион метиламмония (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>), малый катион В — свинец, а анион X— галогенный ион (обычно I, но также представляют интерес CI и Br). В случае CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> кубическая фаза образуется только при температурах выше 330 К вследствие низкого фактора t (0,83); б: рассчетные параметры t и µ для 12 галогенидных перовскитов. Соответствующие галогениды на основе (NH<sub>2</sub>CH=NH<sub>2</sub>) должны иметь промежуточные значения между метиламмонием (MA) и этиламмонием (ЭА, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>). Приводится с разрешения [60]

Fig. 9. Perovskite crystal structure and associated tolerance and octahedral factors: (a) cubic perovskite crystal structure. For photovoltaically interesting perovskites, the large cation A is usually the methylammonium ion ( $CH_3NH_3$ ), the small cation B is Pb and the anion X is a halogen ion (usually I, but both Cl and Br are also of interest). For  $CH_3NH_3PbI_3$ , the cubic phase forms only at temperatures above 330 K due to a low t factor (0.83); ( $\delta$ ) calculated t and  $\mu$  factors for 12 halide perovskites. The corresponding formamidinium (NH<sub>2</sub>CH=NH<sub>2</sub>) based halides are expected to have intermediate values between those of the methylammonium (MA) and ethylammonium (EA; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>) compounds shown. Reprinted with permission from ref. [60]

рьированию компонентов, т.е. органической части, неорганического компонента и галогена. Ширина запрещенной зоны перовскитов при вариации галогенового компонента  $CH_3NH_3PbI_3$ ,  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ , CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2</sub>Br составляет 1,5, 1,55, 2,2 эВ соответственно [65]. Отмечается, что размер органического компонента способен регулировать электронные свойства неорганической части перовскита. В работах [72, 73] варьировали длину органического компонента (метиламмоний, этиламмоний и пропиламмоний), оценка ширины запрещенной зоны составила величины 1,6, 2,2 и 2,4 эВ соответственно. На мезопористой конструкции ячейки с дырочнопроводящим материалом (ДПМ) spiro-OMeTAD получены конверсии 7,4, 0,26 и 0,016 % соответственно. Существенное снижение конверсии авторы связывают со слабыми абсорбционными характеристиками перовскитов, обусловленных ослаблением перекрытия электронных орбиталей из-за увеличения расстояния между атомами свинца и йода. Напротив, замещение метиламмониевого катиона на формамиддин ( $NH_2CHNH_2^+$ ) приводит к снижению ширины запрещенной зоны до 1,43—1,48 эВ [74]. Используя различные технологии формирования перовскитной пленки и способы модификации на ячейках получены конверсии от 3.5 до 16.1% [75].

Несомненный интерес представляют смешанные перовскиты. Помимо упомянутого выше перовскита  $\mathrm{CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x}$  и подробно рассмотренного в других разделах обзора обратим внимание на перовскиты типа  $CH_3NH_3Pb(I_{1-x}Br_x)_3$  и  $(NH_2CHNH_2PbI_3)_{1-x}$ (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>)<sub>x</sub>. Вариация содержания Br в пределах от 0 до 1 приводит к изменениям параметров элементарной ячейки, оптического поглощения, ширины запрещенной зоны (1,55—2,2 эВ) и конверсии от 4 до 12 %. Самый высокий показатель конверсии 12,3% соответствует x = 0,2. Данная ячейка сохраняет свои показатели в течении 20 дней даже при относительной влажности 35 %, тогда как конверсия йодистого перовскита за тот же период теряет конверсию до 3,5 %. Подобные рецептуры имеют достаточную прозрачность и в связи с этим могут быть легко интегрированы в строящихся зданиях (окна, крыши, стены и др.) [76]. Та же группа авторов подробно изучили конверсионные показатели и структурную стабильность смеси (NH<sub>2</sub>CHNH<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub>)<sub>1-r</sub>  $(CH_3NH_3PbBr_3)_x$ . Ранее такие попытки комбинации перовскитов на основе метиламмония и формамиддина с целью усиления абсорбционных характеристик предпринимались в работе [74].

1.00

1.05

В этих смесях авторы обнаружили существенные изменения электронных структур при варьировании содержания перовскита на основе формамиддина и на мезопористых ячейках с использованием РТАА в качестве ДПМ была получена максимальная конверсия 20,3 %. Развитие исследований в данном направлении, безусловно, является приоритетным в плане усиления конверсии и стабильности работы в окружающей среде ячеек на основе перовскитов.

*Архитектура солнечных ячеек*. Эффективность ячеек напрямую зависит от особенностей конструкции, которые в свою очередь определяют выбор вида материалов, условий депозиции, совместимости и возможности целенаправленного регулирования

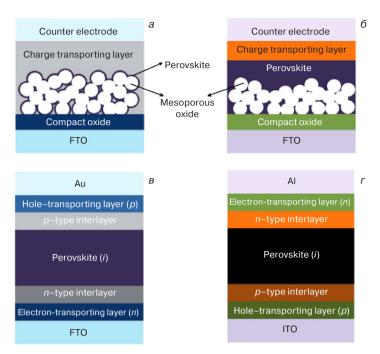


Рис. 10. Схема солнечных ячек на основе мезоструктурного гетероперехода: без поверхностного слоя перовскита (a), с поверхностным слоем перовскита ( $\delta$ ); планарные солнечные ячейки на основе гетероперехода стандартной n-i-p-(B) и инверсной p-i-n-(r) конфигурации. Приводится с разрешения [77]

Fig. 10 Schematic diagram of mesoscopic heterojunction solar cells (a) no perovskite overlayer and ( $\delta$ ) with perovskite overlayer; and planar heterojunction solar cells with ( $\epsilon$ ) conventional "n-i-p" and (r) inverted "p-i-n" configurations. Reprinted with permission from ref. [77]

систем взаимодействия компонентов. Существуют два вида конструкций солнечных ячеек, мезоскопическая и планарная (рис. 10). Мезоскопическая эффективна при использовании тонких пленок перовскита с максимальной степенью покрытия мезопористой подложки (в основном оксиды металлов), либо допускает полную фильтрацию оксида с дополнительным избыточным слоем перовскита. Более простая и технологическая планарная структура ячейки, которая в зависимости от задаваемого направления тока может быть обычной либо инвертированной.

Начало развития солнечных ячеек на основе перовскитов пришлось на мезопористую конструкцию ячеек. Ввиду прекрасных абсорбционных характеристик в ячейках на основе красителей, перовскит занял место красителя в виде наночастиц (КД) на поверхности мезопористого оксида титана и, впоследствии, решение проблемы растворимости перовскита увенчалась заменой электролита на органический полупроводник — spiro-OMeTAD как дырочно-проводящий материал (ДПМ) [77]. Достигнута конверсия 9,7 %.

Оксид титана, по данным фотоиндуцированной абсорбционной спектроскопии, участвует в конверсионном процессе и поэтому принято считать его активным компонентом. Вариация типа мезопористого слоя способствовала апробации оксида алюминия [16] в качестве субстрата с высокой поверхностью. Несмотря на то, что Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является изолятором, конверсия такой ячейки выросла до 10,9 %. Это означает, что смешанный перовскит ( $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ ) при такой архитектуре представляет собой не только как абсорбер, но и электронпроводящий материал (ЭПМ). Поскольку оксид алюминия не участвует в процессе транспорта зарядов, его именуют пассивным компонентом. Причину высокой конверсии авторы видят в более высокой скорости диффузии электронов сквозь перовскит. На подобной конструкции ячеек, используя в качестве мезопористого субстрата нанопластинки оксида титана. ориентированные в плоскости 001 L. Etgar с соавторами на йодистом перовските без дырочно-проводящего компонента получил конверсию 7,3 % при низкой интенсивности излучения 100 Вт/м<sup>2</sup> (рис. 11) [17]. Эти данные свидетельствуют, что нанокристаллы перовскита могут действовать как транспортеры дырок в солнечных ячейках с мезопористой конструкцией. Дальнейшее развитие подобных конструкций связано с оптимизацией FF (филл-фактор) и  $V_{\rm oc}$  посредством контроля кристалличности перовскитного слоя.

### Способы формирования перовскитной пленки.

В это же время в ряде цитированных работ высказывались соображения о создании определяющих условий для депозиции однородных пленок перовскита с учетом особенностей кристаллизации и летучести органического прекурсора в процессе спиннинга и термической обработки. Одним из основополагающих работ следует признать метод последовательной депозиции растворов (рис. 12) прекурсоров перовскита в конструкции с мезопористым TiO<sub>2</sub>, предложенной группой М. Grätzel [17, 20]. Аналогичный подход, как отмечалось ранее, был выполнен D. Mitzi с соавторами при создании полевых

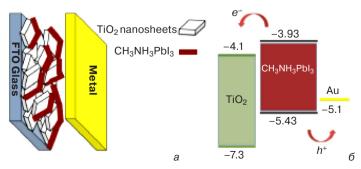


Рис. 11. Схема приборной структуры (a) и схема энергетических уровней солнечных ячеек на основе гетероперехода (б). Приводится с разрешения [17]

Fig. 11. (a) Scheme of the device structure; (δ) energy level diagram of the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cell. Reprinted with permission from ref. [17]

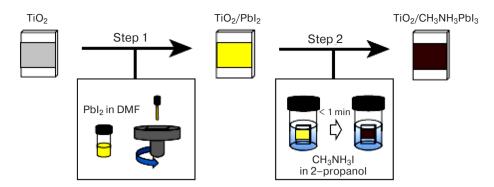


Рис. 12. Схема, иллюстрирующая создание слоя перовскита  $CH_3NH_3Pbl_3$  методом последовательного осаждения. В первую очередь методом центрифугирования осаждается  $Pbl_2$  (шаг 1), после чего он преобразуется в  $CH_3NH_3Pbl_3$  методом погружения в раствор  $CH_3NH_3$ I (шаг 2)

Fig. 12 Scheme that illustrates the deposition of the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub> perovskite via sequential deposition technique. Pbl<sub>2</sub> is first deposited via spin–coating (Step 1) and subsequentialy transformed into CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub> by dipping in solution of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I (Step 2)

транзисторов и светодиодов на основе перовскитов. На первой стадии проводится депозиция раствора  $\mathrm{PbI}_2$  (концентрация ~  $1\mathrm{M}$ ) в диметилформамиде на мезопористый  $\mathrm{TiO}_2$ , который в свою очередь также наносится через раствор коллоидных частиц анатаза на компактный слой оксида титана толщиной  $30\,$  нм. Затем проводят окунание композитной пленки  $\mathrm{TiO}_2/\mathrm{PbI}_2$  в раствор  $\mathrm{CH}_3\mathrm{NH}_3\mathrm{I}$  в 2-пропаноле с концентрацией  $10\,$  мг/мл. Предложенный подход обеспечивает формирование однородной пленки с высокой степенью покрытия мезопористого субстрата и в результате на такой ячейке получили конверсию порядка  $15\,$ % с хорошей воспроизводимостью.

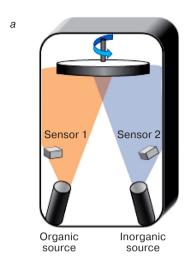
В планарной конфигурации полупроводниковый абсорбер располагается между двумя транспортерами электронов и дырок без присутствия мезопористого субстрата. При этом в качестве электрон селективного слоя используют блочные оксиды металлов, которые также присутствуют в мезопористой конфигурации ячеек в качестве блокатора дырок, во избежание рекомбинации электрон-дырочной пары при контакте дырочно-проводящего компонента с ІТО (индий-олово оксид). На начальном этапе исследований наблюдалась большая разница в конверсионных показателях планарной и мезопористой конфигурации ячеек. В качестве примера можно привести данные, полученные с использованием смешанного перовскита: на планарной конфигурации 4.9%, а на  $Al_2O_3$  мезопористой подложке [18, 77] более 9 %. Тем не менее, отсутствие принципиальных ограничений для проявления эффективных характеристик перовскита и в планарной конфигурации оправдались в последующих работах [22, 75], в которых были достигнуты конверсии в пределах 15—19 %.

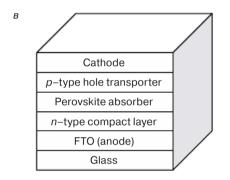
Ключевым в развитии планарной конфигурации следует признать вакуумную депозицию прекурсоров смешанного перовскита (рис. 13), выполненную группой H. J. Snaith [22].

Сравнение конверсионных показателей данного способа (15,4 %) с традиционным spin—coating через

раствор (8,6 %) свидетельствует о важности поиска оптимальных технологий получения однородной пленки перовскита и о возможности достижения высоких конверсий без мезопористого компонента. В этом же аспекте интересно сравнить две работы [78, 79] с использованием йодистого перовскита и оксида цинка в качестве селективного электронпроводящего слоя в виде блочного слоя и нанородов в мезопористой и планарной конструкции на стекле и гибком субстрате, полученных через раствор и последовательную депозицию соответственно (рис. 7). В первом случае на мезопористой конструкции на стекле и гибком субстрате получены конверсии 8,9 и 2,62 % соответственно, тогда как при использовании планарной конструкции получены 15,7 и 10,2 % соответственно.

Синтез йодистого и смешанного перовскитов смешением прекурсоров йодистого метиламмония и йодистого либо хлористого свинца в молярном соотношении 1:1 в у-бутиролактоне или диметилформамиде подробно описаны в работах [11, 17, 19]. Затем субстрат подвергают термообработке при температуре 100 °C 15 либо 45 мин. для кристаллизации  $CH_3NH_3PbI_3$  и  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$  соответственно. Пленки перовскита получают методом спиннинга данного раствора в герметичном боксе при содержании молекул воды и кислорода не более 0.1 ppm. Вышеупомянутый способ последовательной депозиции прекурсоров перовскита [21, 22] включает стадию получения пленки из раствора PbI<sub>2</sub> с последующим окунанием в раствор СН<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I. Замечено, что на гладкой поверхности конверсия образования перовскита даже в течение 45 мин. неполная. Данный факт подтверждает предположение о затрудненности диффузии СН<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I через кристаллическую структуру PbI<sub>2</sub>, полная трансформация которой требует несколько часов. Этот же процесс на мезопористой подложке протекает в течение нескольких секунд. Оптимальные условия по времени спиннинга, концентрации растворов обеспечили достижение в среднем  $12.0 \pm 0.5 \%$  конверсии. Введение дополни-





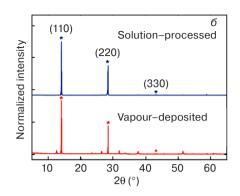


Рис. 13. Система осаждения материала и ее характеристики: a — система термического осаждения перовскитных абсорберов из двух источников: органический источник — метиламмоний, неорганический источник — PbCl<sub>2</sub>;  $\delta$  — рентгенодифракционные спектры перовскитной пленки после обработки раствором (синие) и перовскитной пленки, осажденной из паровой фазы (красный) (начало координат совмещено для сравнения, интенсивность приведенная); b — общая структура солнечных ячеек на основе перовскита с планарным гетеропереходом p—i—n; r— кристаллическая структура перовскитного абсорбера, имеющего вид перовскита  $ABX_3$ , где A — метиламмоний, B — Pb, X — I или Cl. Приводится с разрешения [23]

Fig.13 Material deposition system and characterization:
(a) dual—source thermal evaporation systemfor depositing the perovskite absorbers; the organic source was methylammonium iodide and the inorganic source PbCl<sub>2</sub>; ( $\delta$ ) X—ray diffraction spectra of a solution—processed perovskite film (blue) and vapourdeposited perovskite film (red). The baseline is offset for ease of comparison and the intensity has been normalized; ( $\delta$ ) generic structure of a planar heterojunction  $\rho$ –i–n perovskite solar cell; ( $\delta$ ) crystal structure of the perovskite absorber adopting the perovskite  $\delta$  form, where  $\delta$  is methylammonium,  $\delta$  is Pb and  $\delta$  is I or Cl. Reprinted with permission from ref. [23]

тельной стадии предварительного смачивания  $TiO_2/PbI_2$  в 2—пропаноле несколько секунд до окунания в раствор 2—пропанола с  $CH_3NH_3I$  дал конверсию более 15 %. Наблюдаемый эффект авторы связывают с лучшей фильтрацией перовскита на  $TiO_2$ , увеличение доли рассеянного света (улучшает длинноволновый отклик ячейки) и предварительное смачивание уменьшая концентрацию  $CH_3NH_3I$  индуцирует рост больших кристаллов перовскита.

Следующим шагом в оптимизации условий формирования качественной пленки перовскита явилась работа с депозицией паров смешанного перовскита  $\mathrm{CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x}$  в условиях вакуума [22]. Сравнение морфологии (рис. 14) перовскитных пленок, полученных через раствор и вакуумной депозицией прекурсоров перовскита, выявила преимущества последних по однородности пленки, отсутствия пор и высокой степени покрытия подложки с размерами кристаллитов до 400 нм, тогда как для растворного метода наблюдается большой разброс кристаллов 50—400 нм.

Примечательная особенность метода в том, что он осуществлен на планарной конфигурации ячейки, высокий конверсионный показатель 15,4 % реализован без присутствия мезопористого наноструктурного слоя оксида металла. Тем не менее, в последующих работах стадия вакуумной депозиции подвергалась критике с экономической точки зрения. В этом ряду, безусловно, заслуживает внимания двухстадийный метод, включающий на первой стадии депозицию

через раствор  $PbI_2$  с последующей депозицией паров органического компонента CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I [24] в планарной конфигурации ячейки. Изучение кинетики реакции прекурсоров во взаимосвязи с морфологией формируемых кристаллов позволило выявить оптимальные условия проведения процесса с образованием кристаллов с размерами более 500 нм, с высокой степенью покрытия блочного TiO2 и шероховатостью поверхности менее 20 нм. Ячейки полученные по данному способу показали высокие значения  $J_{\rm sc}$  = = 19,8 мA/см $^2$ ,  $V_{oc}$  = 0,924 B, FF = 66,3 % с конверсией 12,1 %. Данный показатель на тот момент был рекордным для йодистого перовскита в планарной конфигурации, все предыдущие были ниже 10 %, ввиду малой величины диффузионной длины пробега носителей зарядов (~100 нм).

Решение проблемы полной конверсии при реакции прекурсоров нашло отражение также в работе [25], в которой предложен трехступенчатый подход, включающий депозицию раствора прекурсоров  $PbI_2$  и  $CH_3NH_3I$  при соотношении 1:1 моль на мезопористый  $TiO_2$ , термообработка при  $130\,^{\circ}C$  до формирования пленки  $PbI_2$  с последующим окунанием субстрата в раствор  $CH_3NH_3I$  при комнатной температуре до формирования йодистого перовскита. Преимущество предложенного способа в отличие от метода последовательной депозиции (требует длительное время для формирования перовскита из—за затрудненности доступа органического компонента в слоистую структуру кристаллическо-

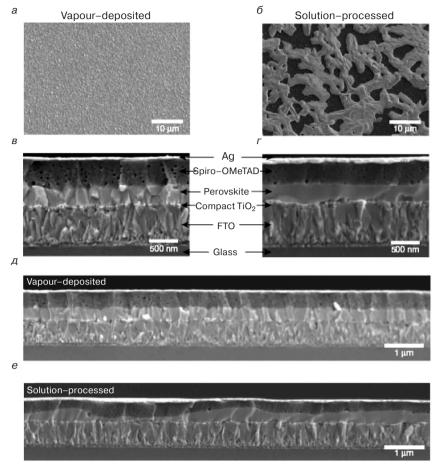


Рис. 14. Характеристика топологии тонких пленок: a, 6 — РЭМ изображения пленки перовскита, осажденной из паровой фазы, и после обработки раствором соответственно: в. г -РЭМ изображения поперечных сечений при большом увеличении готовых солнечных ячеек на основе пленок перовскита, осажденных из паровой фазы (в), и пленки перовскита после обработки раствором (r);  $\mu$ , e -РЭМ изображения поперечных сечений при меньшем увеличении готовых солнечных ячеек на основе пленок перовскита, осажденных из паровой фазы (д), и пленки перовскита после обработки раствором (е). Приводится с разрешения [22]

Fig. 14. Thin–film topology characterization. (a, δ) SEM top views of a vapour–deposited perovskite film (a) and a solution–processed perovskite film (δ); (β, r) cross–sectional SEM images under high magnification of complete solar cells constructed from a vapour–deposited perovskite film (β) and a solution–processed perovskite film (r); (д, e) cross–sectional SEM images under lower magnification of completed solar cells constructed from a vapour deposited perovskite film (μ) and a solution–processed perovskite film (e). Reprinted with permission from ref. [22]

го  $\mathrm{PbI}_2$ ) заключается в образовании пор в процессе сублимации  $\mathrm{CH}_3\mathrm{NH}_3\mathrm{I}$ , что создает благоприятные условия для полной конверсии перовскита без присутствия непрореагировавшегося  $\mathrm{PbI}_2$ . Перспективность предложенного способа наглядно отражают электрофизические характеристики ячеек на мезопористом  $\mathrm{TiO}_2$ , конверсия 10,11~%,  $J_{\mathrm{sc}} \sim 18,64~\mathrm{mA/cm^2}$ ,  $V_{\mathrm{oc}} \sim 0,868~\mathrm{B}$ , FF  $\sim 0,625~\mathrm{(для~оптимизированного двухстадийного метода на аналогичной конструкции ячейки конверсия составила всего лишь <math>7,23~\%$ ).

Высокая реакционная способность исходных прекурсоров легла в основу еще одного технологичного процесса формирования перовскитной пленки, а именно твердотельный синтез в планарной конфигурации ячейки.

Суть предложенного способа сводится к получению независимых пленок  $PbI_2$  и  $CH_3NH_3I$  на соответствующих субстратах, приведение их в контакт, термообработка при  $135\,^{\circ}\text{C}$  с последующим изъятием верхнего субстрата с органическим компонентом. Оценка структуры методами рентгеноструктурного анализа и оптической спектроскопии свидетельствует о полной конверсии перовскита без остаточного  $PbI_2$  в течение 30 мин. На ячейках, сформированных на стеклянной подложке и гибком PET ( $poly(ethylene\ terephthalate)$ ) пленке получены максимальные конверсии более 10 и 3,2% соответственно.

В целом наиболее, развитые растворные методы [80, 81] (spin-coating, blade-coating, inkjet printing и др.) хорошо апробированы для тонконкопленочных технологий получения солнечных ячеек на основе CdTe, CIGS [82, 83], однако использование токсичных продуктов и высоких температур при термоотжиге неминуемо приводит к удорожанию конечного продукта. Эти недостатки в полной мере разрешились при создании ячеек на основе перовскитов в равной мере для мезопористой и планарной конфигурации ячеек. Практически все описанные подходы были направлены на выявление оптимальных условий формирования качественной перовскитной пленки, т.е. в качестве критерия тщательно анализировалась развиваемая морфология пленки (распределение кристаллитов по размерам и их кристалличность, степень покрытия подложки и т.д.). В этом направлении наиболее полную картину развития морфологии при варьировании температуры, времени отжига, толщины подложки и других параметров представлены H. J. Snaith с соавторами [22] на ячейках (рис. 15) на основе смешанного перовскита с планарной конфигурацией. Ряд обнаруженных закономерностей в полной мере приемлемы и для других конфигураций ячеек.

В общем случае высокая гигроскопичность метиламмония приводит к деградации перовскитных пленок до термообжига, на самом раннем этапе спин-

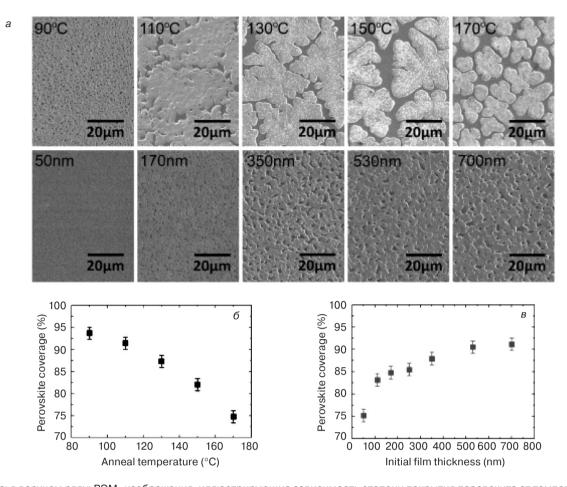


Рис. 15. *а: в верхнем ряду*: РЭМ-изображения, иллюстрирующие зависимость степени покрытия перовскита от температуры отжига (указана на изображениях), исходная толщина пленок постоянна (650 ± 50 нм). *В нижнем ряду*: влияние толщины исходной пленки перовскита (указана на изображениях) при постоянной температуре 95 °C. Зависимость степени покрытия перовскита от температуры отжига (б) и толщины исходной пленки (в), определенной по РЭМ-изображениям. Приводится с разрешения [22]

Fig. 15. (a) Top row: SEM images showing dependence of perovskite coverage on annealing temperature, temperature shown on images, holding initial fi lm thickness fixed at 650 ± 50 nm. Bottom row: effect of initial perovskite fi lm thickness, shown on images, with annealing temperature fixed at 95 °C. Perovskite surface coverage as a function of (δ) anneal temperature and (β) initial fi lm thickness, calculated from SEM images. Reprinted with permission from ref. [22]

нинга раствора наблюдается достаточная степень покрытия подложки, в процессе термообработки незамедлительно, ввиду испарения и транспорта масс, а также из термодинамических соображений (минимизация поверхностной энергии) наблюдается формирование пор, которые по мере продолжительности отжига (планарная архитектура) либо уменьшение толщины мезопористой подложки (мезопористая архитектура) увеличиваются в размерах, приводящих в конечном итоге к уменьшению степени покрытия подложки перовскитной пленкой. С этих позиции авторы предлагают брать в растворе избыток органического прекурсора. Выявлено, что наиболее оптимальная температура отжига составляет 90— 100 °C, толщина перовскитной пленки 500—600 нм, которые обеспечивают высокие величины степени покрытия (µс) и соответствующие электрофизические характеристики. Тот же подход выявил, что минимальная толщина блочного TiO<sub>2</sub> при степени покрытия 90 % обеспечивает  $J_{\rm sc}$  ~ 17—18 мА/см²,  $V_{\rm oc}$  ~ 0,8 В, конверсию 8—10 %. Оптимизация ячейки по степени покрытия перовскитной пленкой и толщины транспортера электронов ( ${\rm TiO_2}$  — бл.) позволил получить максимальную конверсию 11,4 %, тогда как ячейка без оптимизации получалось с конверсией всего лишь 6,7 %. Высокая степень покрытия обеспечивает максимальное поглощение фотонов и предотвращает наиболее нежелательный канал рекомбинации при контакте дырочно—проводящего материала ячейки с поверхностью селективного электрода электронов (ITO, FTO).

В работе [73] детально изучен химизм формирования смешанного перовскита  $\mathrm{CH_3NH_3I}$  и  $\mathrm{PbCl_2}$  при варьировании их соотношения методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии. Ввиду значительной разности ионных радиусов  $\mathrm{Cl^-}$  и  $\mathrm{I^-}$  при контакте прекурсоров атомы  $\mathrm{Cl}$  покидают  $\mathrm{Pb}$  и избыток электронов в последнем легко передается атомам йода. В результате прохождения данной реакции незначительное количество атомов хлора обнаруживается на контактной поверхности прекурсоров. Наиболее оптимальное соотношение  $\mathrm{CH_3NH_3I}$  к  $\mathrm{PbCl_2}$  со-

ставило 2,3:1, которое обеспечивает максимальную конверсию 6,1%. Авторами также выявлено, что при избытке  $PbCl_2$  в результате восстановления катиона  $Pb^{2+}$  обнаруживается металлический свинец, приводящий к падению конверсионных показателей.

В целом необходимо отметить, что формируемая морфология перовскитной пленки напрямую зависит от условий кристаллизации в процессе формирования ячейки. В традиционных ячейках как в мезопористом варианте, так и в планарной конфигурации природа подложки (оксид металла) существенно отличается по развитости поверхности. Поэтому рассматриваемым системам присуще гетерогенная нуклеация процесса кристаллизации по причине того, что энергетический барьер гетерогенной нуклеации системы жидкость/твердое тело значительно меньше гомогенной нуклеации. Немаловажен и фактор смачиваемости, который также снижает энергетический барьер нуклеации. Резюмируя можно отметить, что процесс кристаллизации проходит в благоприятных условиях, когда депозиция раствора прекурсоров перовскита осуществляется на субстрат с большой поверхностью и высокой гидрофильностью.

В связи с изложенным очевидно, что варьирование двух важных этапов процесса кристаллизации — нуклеации и роста кристаллов посредством оптимизации ряда факторов по концентрации раствора, соотношения прекурсоров, выбора растворителя, времени депозиции, температуры раствора и подложки являются ключевыми для формирования качественной и однородной перовскитной пленки без наличия пор и с высокой степенью покрытия подложки. Дополнительно, при упомянутых обстоятельствах необходимо обеспечивать благоприятные условия достижения высокой кристалличности перовскита, которая обеспечивает эффективность диссоциации зарядов, их транспорт и диффузионную длину пробега зарядов [19, 62].

Оптимальные условия кристаллизации перовскитов. Существуют различные подходы по управлению и определению оптимальных условий кристаллизации, которые включают выбор растворителей, регулирование скорости испарения растворителя, введение специальных добавок, включая и хлорсодержащие соединения, отжиг растворителем и температурный отжиг. Наилучшим растворителем в ряду ү-бутиралактон (ү-БЛ) — диметилформамид (ДМФ) — диметилсульфоксид (ДМСО) в плане формирования высококачественной пленки перовскита признан ДМСО. Однако, перовскит, полученный из этого растворителя, также обладает рядом недостатков, как неполная конверсия (наличие непрореагированного PbI<sub>2</sub>) и большая полидисперность по размеру кристаллов.

Преодолению этих недостатков способствует смешение растворителей ДМСО:  $\gamma$ –БЛ = 3:7% (вес.)

[28] либо ДМФ:  $\gamma$ -БЛ = 97 : 3 % (вес.) [84] и немедленное прикапывание толуола после завершения процесса спиннинга и формирования перовскитной пленки. Образование более сильного комплекса PbI<sub>2</sub> — ДМСО по сравнению с другими растворителями замедляет реакцию прекурсоров (более благоприятные кинетические условия реакции), в то время как процесс кристаллизации перовскита начинается с момента испарения молекул ДМСО в процессе отжига, которому также способствует добавление незначительного количества толуола. Аналогичный вариант предложен [85] в системе с одностадийным формированием перовскита из раствора в ДМФ с добавлением в сформированную пленку хлорбензола. Функция хлорбензола сводится к быстрому удалению избытка ДМФ, уменьшению растворимости прекурсоров, ускорению условий супернасыщения, которое приводит к нуклеации и росту кристаллов перовскита. Замечено, что прикапывание толуола не приводит изменению цвета пленки, тогда как введение хлорбензола мгновенно приводит к почернению пленки, что свидетельствует о формировании перовскита. А это значит что торможение процесса кристаллизации за счет образования комплекса менее значимо по сравнению с вариантом, где имеет место быстрая нуклеация. Быстрой нуклеации способствует и обдув полувлажной пленки аргоном [86] с последующим температурным отжигом. Сравнение показывает ячейка в планарной конфигурации с обдувом и без обдува газом явно в пользу ускорения этапа нуклеации (14 и 4,6 % соответственно).

Отжиг парами растворителя, несомненно, представляет обоснованный интерес для оптимизации морфологии перовскитной пленки [87, 88]. В частности при отжиге парами ДМФ обнаружен быстрый рост кристаллов CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, который обеспечивается благодаря диффузии молекул растворителя (оба прекурсора растворимы в ДМФ) и последующей благоприятной реорганизации молекул прекурсора. Термический отжиг направлен на полное испарение растворителя и создание необходимых условий для нуклеации и роста кристаллов. Интересно отметить, что совмещение обычного отжига с быстрым отжигом при высокой температуре (flash annealing) дает хорошие результаты [89, 90]. Этот подход аналогичен созданию супернасыщенного состояния, в котором ускоряется этап нуклеации процесса кристаллизации перовскита.

Проведению процесса кристаллизации перовскита в оптимальном режиме способствует введение аддитивов органической природы [89, 90]. Аддитивы должны иметь более высокую температуру кипения по сравнению с используемым растворителем для прекурсоров и предпочтительное взаимодействие с прекурсорами. Таким критериям отвечают диодооктоны (diiodoctones — **DIO**), которые имеют высокую температуру кипения (332 °C) по сравнению с диме-

тилформамидом (153 °C). Высокая желирующая способность DIO с PbCl<sub>2</sub> (промежуточное соединение) позволяет эффективно регулировать скорость кристаллизации перовскита, способствуя формированию гладкой пленки с достаточно полным покрытием подложки. Данный подход получил свое развитие в направлении варьирования длины алкильной цепи и типа концевой группы. На ячейках с конструкцией ITO/PEDOT: PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/PC<sub>61</sub>BM/ bisC<sub>60</sub>/Ag с аддитивами с концевыми группами I, Cl, Br наилучшим образом себя проявили йодсодержащие цепи 1,4 DIB (концентрация 1 % (мол.)). Конверсия с данным аддитивом составила 13,09 %, в то время как ячейка без добавки дает конверсию всего лишь 9,79 %. Интересно отметить, что роль аддитивов сводится не только к оптимизации процесса кристаллизации перовскита, но и его формированию, а именно в результате термообработки разорванные связи С—Х (Х — галоген) аддитива становятся своеобразным источником свободного галогена для обеспечения более полной конверсии образования перовскита.

Важная величина диффузионной длины пробега экситона в смешанном перовските  $\mathrm{CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl}_x$ , прекрасные оптические характеристики, возможность получения однородной пленки и реализация этих данных в планарной ячейке в основном связывают с присутствием ионов хлора. Замечено, что в результате термообработки хлор удаляется в виде газа CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl (более высокая летучесть, чем CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I), т.е. соединяясь с избытком катионов СН<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>+. Сформированный перовскит содержит незначительное количество хлора и рентгеноструктурный анализ свидетельствует об идентичности спектров йодистого перовскита с перовскитом, допированным хлором [73], также как и при специальном допировании PbCl<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl [91]. В качестве хлорсодержащего допанта NH<sub>4</sub>Cl дает лучший результат по конверсии (9,9 %) по сравнению с  $CH_3NH_3Cl$  (8,1 %) и без добавки (0,1 %) в конструкции ячейки йодистого перовскита с фуллереном в качестве ЭПМ и PEDOT: PSS в качестве ДПМ. Авторы работы [92] данный эффект связывают с образованием промежуточной фазы хлорид-йодид, которая имеет кристаллическую природу и четко проявляется на рентгенограмме на начальной стадии термообработки. Отмечается, что хлорид обогащенная фаза содействует самоорганизации прекурсоров в процессе формирования перовскита с образованием гладкой однородной пленки без наличия пор, в то время как иные места (йод обогащенная фаза) за счет сублимации и деградации дают множество нежелательных пор.

Положительное влияние присутствия ионов Cl в формировании однородной пленки однозначно не установлено, вероятно, механизм такого проявления аналогичен рассмотренным выше, а именно,

одновременное действие по замедлению процесса кристаллизации за счет образования промежуточных соединений и ускорение этапа нуклеации за счет увеличения скорости испарения растворителя. Большая величина диффузионной длины пробега экситона в  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$  по мнению Du [93] связана с существенным увеличением энергии формирования междуузельных дефектов, обусловленных уменьшением постоянных решетки (ось С) ввиду малости размера атома Cl по сравнению с йодом. E. Mosconi [94], проводя расчеты электронной структуры смешанного перовскита, обнаружил, что атомы Cl на границе раздела перовскит/оксид титана содействуют более сильному электронному перекрытию, облегчая, тем самым, инжекцию электронов с абсорбера на оксид титана.

#### Теоретические аспекты

Актуальные проблемы теоретических исследований в области солнечных элементов на основе органико-неорганических перовскитов. Уникально быстрый прогресс, наблюдающийся в последнее время в области солнечных ячеек, построенных на основе органико-неорганических перовскитов, в большой степени обусловлен неразрывной связью параллельно проводимых теоретических и экспериментальных исследований [33, 95—97]. С полным основание можно считать, что феномен этого содружества сказался на успехах технологии, базисного знания структурных, электронных, оптических, магнитных, деградационных свойствах материалов, а также и принципиальных свойствах готовых приборных структур.

С большой степенью общности всю проблематику, где теоретические исследования сыграли основополагающую роль, можно разбить на следующие разделы:

- энергетика ионной и гетероатомной решётки [96, 98—100];
- электроника зонной структуры перовскитов [88, 97, 100—101];
- дефектные состояния в перовскитах [96, 97, 102, 103];
- электронные характеристики чистых и смешанных перовскитах [33, 95—97, 104—124];
- спонтанная электрическая поляризация перовскитов [62, 96, 125—130];
- деградационные эффекты в перовскитах [110, 131—133];
- гистерезис в вольт–амперных характеристи-ках приборных структур [31, 33, 95, 134].

Проанализируем кратко важнейшие данные по этим разделам.

Энергетика ионной и гетероатомной решётки. Со времён Маделунга и Эвальда [50] известно, что основная энергия связи в ионной и гетерогенной решётке обусловлено кулоновскими силами. Это целиком и полностью справедливо по отношению к органико—неорганическим перовскитам, для которых были выполнены исследования по расчёту кулоновской энергии Маделунга. Были выполнены значительные исследования на основе компьютерного моделирования таких параметров как потенциальная энергия отдельных ионов в различных перовскитных структурах. Результаты приведенные в табл. 2 показывают, что действительно энергия Моделунга для различных ионов в решётках перовскита весьма отличается друг от друга, и, кроме того, весьма велика.

Из табл. 2 видно, что значительная энергия связи ионов решётки, радикально зависит от величины зарядового состояния ионов. Последнее обстоятельство оказывается принципиально важным для осуществления процессов фотодекомпозиции, определяющих деградационную стойкость, в перовскитах.

Электроника зонной структуры перовскитов. Вторым вопросом в физике кристаллов, который следует за решением проблемы энергии связи решётки, является зонная структура кристалла. Это связано с тем обстоятельством, что во всех проблемах твёрдого тела кристаллохимия и зонный подход играют дополнительную роль для друг друга. Поэтому неудивительно, что были предприняты большие усилия по расчету электронных зон различных перовскитов (и особенно типа (CH<sub>3</sub> - NH<sub>3</sub>) PbI<sub>3</sub>). Расчеты производились большей частью на основе метода DFT и его различных вариантов (включая релятивистские модификации). Большая информация по этому поводу представлена в современных обзорах [87]. Принципиальным моментом в этой проблеме является то, что электронная структура оказалась прямой, однако зависящей от коллективного расположения катионов  $CH_3 - NH_3^+$ . При этом электронный спектр (в частности величина запрещённой зоны) весьма сильно зависела от состава перовскита. АВХ<sub>3</sub>. Применительно к базовому материалу (CH<sub>3</sub> - NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> электронная структура такова: см. рис. 16.

Важно отметить, что величины эффективных масс для дырки и электрона (в приближении парабалических зон) составили, соответственно, для дырок  $0.12m_0$  и для электронов  $0.15m_0$ . Необычным оказался результат исследования ширины запрещённой зоны от размера элементарной ячейки. Действительно, вычисление потенциала деформации для запрещённой зоны

$$\alpha_v = \frac{\partial E_g}{\partial \ln V},$$

оказалась положительным (  $\alpha_V^R=2,45$  эВ) для (CH $_3$  – NH $_3$ )PbI $_3$ . Это радикально отличается от поведения большинства полупроводников (R — точка на гра-

нице Бриллуэна). Основываясь на выше приведённой формуле, можно обсуждать изменение ширины запрещённой зоны в зависимости от размеров иона в классе перовскитов  $ABX_3$ . Квантовое вычисления подтверждают такой простой анализ.

Дефектные состояния в перовскитах. Огромный опыт полупроводникового материаловедения показывает, что подавляющее большинство свойств электронных свойств полупроводников можно объяснять и предсказывать на основе знания электрон-

Таблица 2

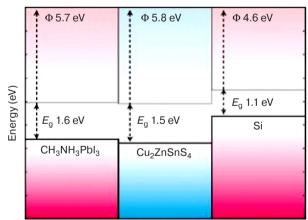
## Энергия электростатической решетки и потенциалы Маделунга для ряда структур перовскита $ABX_3$ (кубическая решетка,

a=0.6 нм) [Electrostatic lattice energy and the Madelung potentials for a range of  $ABX_3$  perovskite structures (cubic lattice, a=0.6 nm) assuming the formal oxidation state of each species

Стехиометрия	$E_{ m pemetru}, \ { m 3B}/{ m ячейка}$	$V_A$ , B	$V_B$ , B	$V_X$ , B
I—V—VI <sub>3</sub>	-140,48	-8,04	-34,59	16,66
II—IV—VI <sub>3</sub>	-118,82	-12,93	-29,71	15,49
III—III—VI <sub>3</sub>	-106,92	-17,81	-24,82	14,33
I—II—VII <sub>3</sub>	-29,71	-6,46	-14,85	7,75

Примечание: Гибридные галогенидные перовскиты относятся к типу I—II—VIII<sub>3</sub>. Расчеты выполняются с использованием кода GULP (*источник*: Frost Butler Brivio Hendon)

#### Vacuum Level



Valence Band

Рис. 16. Ионизационные потенциалы валентной зоны MAPbl<sub>3</sub> относительно уровня вакуума. Расчеты проводились на неполярной поверхности (110) с толщиной листа 0,25 нм и толщиной слоя вакуума 0,15 нм. Собственные значения параметра Kohn—Sham (PBEsol) скорректированы на энергии квазичастиц в объеме (ΔΕ = 0,2 эВ). Приводится с разрешения [61]

Fig. 16. Valence band ionization potentials of MAPbl $_3$  with respect to the vacuum level. Calculations were performed on the non–polar (110) surface with stab thickness of 0.25 nm and a vacuum thickness 0.15 nm. The Kohn—Sham eigenvalues (PBEsol) are corrected by the bulk quasi–particle energies ( $\Delta E = 0.2$  eV) (reprinted from [61])

ного спектра вносимого дефектами в электронную структуру идеального кристалла. В этой связи понятен большой интерес в серии работ теоретиков из различных групп Wan—Jian Yin с сотрудникамиl, М. Н. Du с сотрудниками, F. De Angelis·s с сотрудниками и другие) [87, 93, 94], которые на основе разнообразных вариантов DFT детально изучали модификацию электронного спектра перовскитов после внесения в кристалл различных дефектов. С точки зрения электронных свойств важнейшее значение имеют результаты работы группы Wan—Jian Yin, которые обнаружили необычную физику дефектов в (CH<sub>3</sub> — NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub>— (см. рис. 17) [88].

Было выяснено, что все 12 видов возможных дефектов вносят по-разному как мелкие (донорные и акцепторные), так и глубокие уровни. Наиболее существенно, что в ( $CH_3 - NH_3$ ) $PbI_3$  доминирующим донором и доминирующим акцептором являются:  $MA_i$  и  $V_{\rm Pb}$ . Причём, оба эти вида дефектов обладают малыми и сравнимыми энергиями дефектообразованием (здесь  $MA_i$  означает метиламмониевый катион в междоузельном положении). С физической точки зрения малая энергии дефекта образования  $MA_i$  связана со слабым Ван дер Вальсовским взаимодействием, тогда как малая энергия образования вакансии свинца обусловлена антисвязывающим состоянием s- и p-орбиталей между атомами свинца и йода. Поскольку эти состояния (донор и акцептор) чрезвычайно близки к границам зон (и даже в ряде случаев попадают в разрешённые зоны), то эти дефекты никак не влияют на время жизни носителей. В противовес этому имеются и глубокие уровни дефектов, потенциально являющиеся киллер-центрами для носителей, но они обладают существенно большей энергией дефектообразования. Споры вызывает междоузельный йод, который по мнению М. Н. Du с сотрудниками, при некоторых низкоэнергичных конфигурациях, вносит глубокий рекомбинационный центр. Обращает на себя внимание уровень (1+/3+) связанный с состоянием атома свинца на позиции йода, поскольку указанные чередования зарядовых состояний характерны для U-отрицательных дефектов, потенциально способных к электронным стимулированиям атомным перестройкам.

В последнее время очень активно исследуются электронные состояния, связанные с такими дефектами как границы раздела (в частности, двойники). Есть квантово—химические соображения, что они являются носителями глубоких рекомбинационных центров (см. [97]). Эти выводы требуют глубокой увязки с экспериментами в силу довольно большой произвольности выбора атомной структуры для границ раздела.

Электронные характеристики чистых и смешанных перовскитах. Очень большие споры вызвало исследование сравнительных свойств подвижности и времени жизни электронов и дырок для кристаллов ( $CH_3 - NH_3$ ) $PbI_3$  и ( $CH_3 - NH_3$ ) $PbI_{3-r}Cl_r$ . При этом, был обнаружен настоящий парадокс: при введении в перовскит (СН3 - NН3)РЫ3 добавки хлора, неизбежно ведёт за собой появление беспорядка в решётке и как следствие этого должно ухудшать электронные характеристики материала, тем не менее было обнаружено обратное — увеличение подвижности носителей заряда и их времени жизни более чем на порядок. Одна из трактовок этих результатов состоит в том, что якобы хлор отнюдь не создаёт узловые состояния, а лишь играет роль при технологии создания улучшенных ячеек. Од-

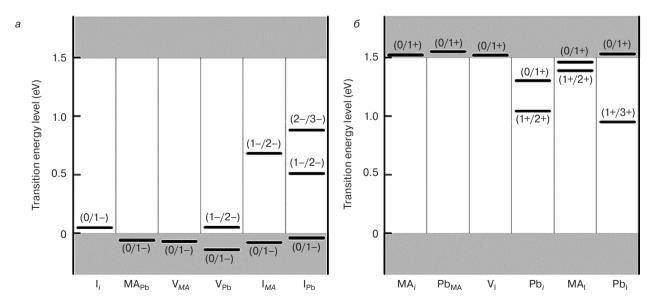


Рис. 17. Переходные энергетические уровни собственных акцепторов (a) и собственных доноров (б) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. Нулевой уровень энергии соответствует максимуму валентной зоны. Приводится с разрешения [88]

Fig. 17. The transition energy levels of (a) intrinsic acceptors and (δ) intrinsic donors in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub>. Zero in energy is referred to the VBM (reprinted from [88])

нако, имеется ряд работ по рентгенографическому анализу указывающих на то, что хлор может и замещать некоторые атомы йода. Отметим, что именно последний вариант хорошо согласуется с общими термодинамическими представлениями о сплавах замещения, поскольку трудно себе представить обстоятельства как электронно-сходные ионы при перемешивании не уменьшают свободную энергия кристаллов. Так или иначе, очень любопытно обсудить обстоятельства позволяет ли реальная физика твёрдого тела понять почему замещение хлором некоторых атомов йода улучшают электронные свойства перовскита. Один такой подход связан с соображениями, что уменьшение размера элементарной ячейки при введении атомов хлора приводит к росту энергии дефектообразованию дефектных состояний типа междоузельного йода, который по предположению является активным центром для свободных носителей. Другой вариант объяснения основан на том, предположении, что большое количество атомов хлора сидящих на позициях йода затрудняет коллективное движение катионов метиламмония и тем самым ослабляет электрон-фаномное взаимодействие (идеи J. Even и др.) [111—115]. Однако, можно предложить и менее экзотический механизм улучшения электронных свойств. Действительно, замещающий ион хлора Cl<sub>s</sub> и междоузельный атом йода Іі обладают, с сточки зрения теории упругости, противоположными по знаку дилатациями, и поэтому, притягиваются. Спариваясь, такие дефекты нейтрализуют свои дилатационные заряды, что в обязательном порядке уменьшает рассеяние носителя заряда и повышает подвижность электронов и дырок. Кроме того, приближаясь к узловому

хлору, междоузельный атом йода изменяет свой потенциал (особенно, его центральную часть), что немедленно влияет на сечение захвата при рекомбинации носителей. Это неизбежно увеличивает время жизни, рекомбинирующих электронов и дырок. Таким образом, единообразно (для больших и малых концентраций  $\mathrm{Cl}_{\mathrm{s}}$ ) удаётся объяснить одновременное увеличение подвижности и уменьшение интенсивности рекомбинационных процессов. Отметим, что в других подходах эта единообразность механизма не имеет места.

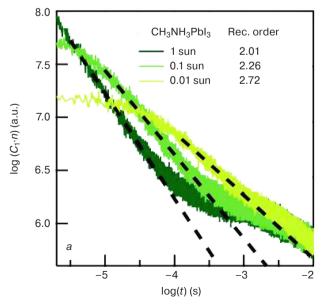
Другим очень важным моментом является обнаружение недавно В. Дьяконовым [117] особенности рекомбинационной динамики (рис. 18).

Из рис. 18 видно, что после выключения импульса света происходит уменьшение концентрации носителей во времени, причём кинетика этого уменьшения имеет ряд характерных особенностей. Во-первых, характерная скорость уменьшения зависит от исходной интенсивности светового импульса, причём скорость релаксации уменьшается с уменьшением интенсивности (см. рис. 18, а).

Далее, порядок реакции рекомбинации возрастает от 2 (при 1 «солнце») до 2,26 (при 0,1 «солнца») и до 2,72 (при 0,01 «солнца»). Вместе с тем, если записать кинетику рекомбинации в виде

$$dn/dt = -k_r(np - n_0p_0),$$

где n и p — концентрации электронных дырок;  $k_{\rm r}$  — коэффициент рекомбинации. Из рис. 18 видно, что  $k_{\rm r}$  возрастает с ростом интенсивности (см. рис. 18, б), но абсолютная зависимость  $k_{\rm r}$  от этой интенсивности ослабевает (т. е.  ${\rm d}k_{\rm r}/{\rm d}I$  < 0). Как это может сочетаться?



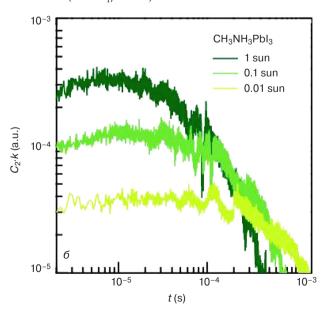


Рис. 18. Динамика рекомбинации носителей заряда в перовските (CH<sub>3</sub> – NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> под воздействием импульса света с различной интенсивностью:

*а* — концентрационная зависимость носителей заряда; *б* — временная зависимость коэффициента рекомбинации. Приводится с разрешения [33]

Fig. 18. Recombination dynamics of carriers in perovskite (CH<sub>3</sub> – NH<sub>3</sub>)Pbl<sub>3</sub> under light impulse with different intensity: (a) concentration dependence of carriers; (δ) time dependence of recombination coefficient (reprinted from [33])

В работе [117] отмечает очень не тривиальную физическую картину, позволяющую реализоваться таким необычным экспериментальным зависимостям. Авторами в работе [120] была предпринята попытка построения возможных моделей этого необычного явления.

Первая модель основана на идее геминальной рекомбинации L. Onsager [119]. На основе подхода, развитого Mozumder, расписана кинетика вероятности пары носителей остаться непрорекомбинированными. Кинетика эта оказывается зависящей от коэффициента диффузии электрона и дырки, находящейся в потенциальном взаимодействии друг с другом. Оказывается, если учесть поляронный эффект, то есть зависимость эффективной массы носителей (а значит и подвижности) от степени поляризации кристалла (а она, в свою очередь, зависит от величины световой накачки), то можно получить различную скорость рекомбинации для разных степеней накачки. Это объясняет рис. 18, а. Однако, рис. 18, б оказывается необъяснённым.

Вторая модель связана с наличием в перовските ферро—электронного состояния. Действительно, если рассмотреть геминальную рекомбинацию L. Onsager, то можно получить зависимость от величины накачки для вероятности темпа рекомбинации непрорекомбинировавших носителей заряда. Этим можно объяснить рис. 18, а.

Третья модель может быть построена на основе комбинации моделей трёхчастичной рекомбинации J. J. Thomson [121] и теории рекомбинации Шокли—Рида [124]. Если про этом учесть наличие кроме рекомбинационного уровня (где-то в середине запрещённой зоны) ещё и уровень прилипания, то оказывается, что при уменьшении накачки квазиуровень Ферми смещается вниз и после пересечения второго уровня прилипания этот второй рекомбинационный уровень превращается в уровень при-

Расчетные свойства четырех гибридных перовскитов галогенида свинца по теории функционала плотности [Calculated properties of four hybrid lead halide perovskites from density functional theory]

Катион	D, Д	а, нм	$\Delta P$ , мк $K$ л/см $^2$	$E_{ m rot}, \ $ кДж/моль	$E_{ m dip}, \ $ кДж/моль
$\mathrm{NH_4}$	0	0,621	8	0,3	0
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	2,29	0,629	38	1,3	4,6
CF <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	6,58	0,635	48	21,4	42
NH <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub>	0,21	0,634	63	13,9	0,03

Примечание. Электронная поляризация решетки ( $\Delta P$ ) и энергия ротационного барьера ( $E_{\rm rot}$ ), рассчитывались PBESot в VASP. Дипольное взаимодействие ближайших соседей ( $E_{\rm dip}$ ) оценивалось из расчета точечного диполя (ucmounux: [33]).

липания так, что темп рекомбинации уменьшается, что полностью объясняет левую часть рис. 18. Правая же часть рис. 18 может быть получена, если учесть определённую зависимость между расположением уровня прилипания и рекомбинационным уровнем — тогда действительно при определённых параметров задачи (температуры, глубин зажигания уровней и накачки) можно получить увеличение порядка реакции рекомбинации, то есть при этом  $k_{\rm r}$  будет возрастать при уменьшении накачки ( ${\rm d}k_{\rm r}/{\rm d}I < 0$ ). Таким образом, согласие левой и правой частей рис. 18 может быть достигнуто, если учесть ни один, а два дефектных уровня в запрещённой зоне перовскита.

Спонтанная электрическая поляризация перовскитов. Наличие в перовските (СН<sub>3</sub> - NH<sub>3</sub>)РЫ<sub>3</sub> несимметричного катиона CH<sub>3</sub> - NH<sub>3</sub><sup>+</sup> приводит к совершенно новым, уникальным возможностям этого материала. Детальные исследования на основе DFT позволили посчитать различные параметры различных молекулярных катионов. Так, были рассчитаны величины молекулярных диполей (в Дебаях), размер псевдокубической решётки (а), электронная поляризация решетки ( $\Delta P$ ), энергия ротационного барьера ( $E_{
m rot}$ ) и энергия дипольного взаимодействия ближайших соседей ( $E_{
m dip}$ ). Эти величины, показанные в табл. 3, можно сравнить с аналогичными параметрами (например, тепловой энергии) кристалла. Видно, что многие из этих величин для материала (CH<sub>3</sub> - NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> имеют промежуточные значения. На основе этих всех данных можно делать заключение о наличии или отсутствии, при данной температуре, ферро-электрического состояния.

Существование ферро—электрического состояния по идее J. М. Frost [33] имеет ряд далеко идущих последствий. Во—первых этими авторами обращено внимание на то, что в токонесущем состоянии образуются для электронов и дырок преимущественные

пути движения с минимальным пересече-Таблица 3 нием. Это геометрическое разделение путей движения электронов и дырок, несомненно, уменьшает интенсивность величины рекомбинационных процессов. При этом, можно заметить, что увеличение накачки экранирует поляризующее поле доменов, что увеличивает интенсивность рекомбинации. Это означает, что при большем «солнце» темп рекомбинации возрастает и проявляются закономерности левой части рис. 18. Можно ли на этой основе объяснить и правую часть рис. 18 остаётся пока вне теоретического анализа. Другой особенностью влияния ферроэлектрического состояния на свойства приборов состоит в том, что при этом величина напряжения холостого хода может быть большей, чем ширина запрещённой зоны. Этот эффект также не просчитан теоретически.

Сверхбольшие времена жизни носителей заряда и диффузионные длины. Солнечные ячейки на основе гибридных (органо-неорганических) органогалогенидных перовскитов (ОГП) в последнее время обеспечили настоящий прорыв в технологии фотоэлектрических приборов, однако причина такого быстрого прогресса пока не получила объяснения с точки зрения фундаментальной физики. Несмотря на большое количество прикладных исследований по данной теме, в литературе отсутствуют экспериментальные работы, которые приблизили бы нас к пониманию фундаментальных транспортных и фотофизических свойств таких материалов. В частности, наличие высокой подвижности носителей заряда традиционно рассматривается как важный фактор, способствующий достижению высоких фотоэлектрических характеристик гибридных свинцово-галогенидных перовскитов. Однако, в литературе отсутствуют однозначные данные по подвижности собственных носителей заряда в данных материалах. Существующие экспериментальные значения для аналогичных материалов составляют от 0.6 до  $50 \text{ cm}^2/(\text{B} \cdot \text{c})$ . Однако, большинство транспортных и фотофизических параметров, включая подвижность носителей заряда, время жизни и скорости рекомбинации, до сих пор исследовались либо для материалов, не пригодных для создания высокоэффективных солнечных ячеек (например, металлический олово-галогенидный перовскит вместо изолирующего свинцово-галогенидного, либо перовскиты, описывающиеся не трехмерной кубической, а двумерной слоистой структурой), либо в условиях, не соответствующих условиям их реального применения (например, в течение очень короткого времени вместо стационарных экспериментов).

Недавно опубликованные измерения эффекта Холла и стационарной фотопроводимости в тонких пленках и монокристаллах с коррекцией на артефакты (например, типичных гибридных перовскитов CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>, представляющих интерес для фотоэлектрических приборов) позволили независимо определить плотность фотовозбужденных носителей заряда  $n_{\rm Hall}$  и подвижность собственных носителей заряда µ<sub>Hall</sub> без допущений, которые были бы неизбежны в случае других методик измерения, таких как сверхбыстрые спектрометрические методы и методы измерения тока, ограниченного пространственным зарядом. Эти исследования показали, что в широком диапазоне интенсивности освещения, который соответствует наиболее распространенным условиям фотовозбуждения, динамика фотовозбужденных носителей заряда определяется бимолекулярной электроннодырочной рекомбинацией с очень малым коэффициентом рекомбинации  $\gamma \sim 10^{-11}$ — $10^{-10}$  см $^3$ /с, что на 5—6 порядков ниже значения, которого можно было бы ожидать на основании кулоновского сечения захвата, и сравнимо с наименьшими значениями у, наблюдавшимися в наиболее качественных прямозонных неорганических полупроводниках, например, GaAs. Кроме того, время жизни носителей заряда  $\tau$  и диффузионная длина l, определенные напрямую на основе результатов указанных измерений, оказались чрезвычайно большими (т ~ 30 мкс,  $l\sim23$  мкм в тонких пленках, ~5,7 мс и ~940 мкм в монокристаллах), в то время как холловские подвижности собственных носителей заряда были невелики ( $\mu_{\rm Hall}$  в пределах  $60 \pm 5 \; {\rm cm}^2/({\rm B} \cdot {\rm c})$  в монокристаллах). Таким образом, указанные эксперименты представляют собой первые прямые и однозначные стационарные измерения подавленной рекомбинации и захвата фотовозбужденных носителей заряда, а именно эти параметры обеспечивают исключительно большие времена жизни носителей заряда и диффузионные длины в гибридных перовскитах. Подтверждая некоторые недавние теоретические прогнозы [33], данные результаты поднимают важные вопросы относительно физических причин низкой подвижности собственных носителей заряда, подавления электронно-дырочной рекомбинации и исключительно низкой вероятности захвата у данных материалов, которые можно синтезировать с использованием недорогих технологий из парогазовых фаз или растворов при температурах, близких к комнатной. На основании сделанных наблюдений было высказано предположение о том, что указанные свойства могут быть вызваны наличием нового типа поляронов, образующихся в результате ротационной реорганизации органических диполей метиламмония вокруг носителей заряда или дефектов.

Чистые образцы  $CH_3NH_3PbI_3$  обладают невысоким темновым электросопротивлением ( $\rho \ge 100$  Гом), в связи с чем следует использовать метод стационарного фотовозбуждения ( $\lambda = 465$  нм) для генерирования носителей заряда в количествах, позволяющих осуществить измерение эффекта Холла [36]. В монокристаллах  $CH_3NH_3PbBr_3$  также оказалось возможным измерить темновой эффект Холла, покольку указанные кристаллы обладают низкой темновой проводимостью (на уровне ~ 50 МОм).

Сильно подавленная электронно-дырочная рекомбинация и новая концепция поляронов. Электронно-дырочная рекомбинация в прямозонных неорганических полупроводниках описывается коэффициентом  $\gamma$ , равным произведению сечения рекомбинации s и тепловой скорости  $\upsilon$  носителей заряда ( $\upsilon \approx 10^7$  см,с при 300 K):  $\gamma = s\upsilon$ . Сечение s заряженных частиц определяется кулоновским радиусом захвата (см. ниже), для которого  $s \sim 10^{-12}$  см² в типичных неорганических полупроводниках при комнатной температуре, в результате чего коэффициент рекомбинации равен  $\gamma \sim 10^{-5}$  см³·с $^{-1}$ . Однако, согласно экспериментальным данным, у большин-

ства прямозонных неорганических полупроводников коэффициент рекомбинации составляет  $\gamma \sim 10^{-10} \ {\rm cm^3 \cdot c^{-1}}$  в случае высокочистых монокристаллов [135]. В любом случае, коэффициент рекомбинации у, определенный в настоящей работе для гибридных перовскитов, выращенных из раствора, сравним по величине с наилучшими значениями, полученными для чистых неорганических полупроводников и, по меньшей мере, на 5—6 порядков ниже значения, прогнозируемого на основании кулоновского сечения захвата. Иным с физической точки зрения является случай разупорядоченных полупроводников с диффузионным переносом заряда, где рекомбинация носителей заряда зачастую описывается моделью Ланжевена с коэффициентом электронно-дырочной рекомбинации  $\gamma_L \sim e\mu/\epsilon_0\epsilon_r$ , где  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_r$  — величины диэлектрической проницаемости соответственно вакуума и материала. В разупорядоченных (поликристаллических) перовскитных пленках с экспериментальным значением  $\mu_{Hall} =$  $= 8 \text{ cm}^2/(\text{B} \cdot \text{c})$ , формально рассчитанное значение коэффициента Ланжевена составляет  $\gamma_{\rm L}\sim 2\times$  $\times 10^{-6}$  см $^{3} \cdot c^{-1}$ , что примерно на 5 порядков выше экспериментально определенного значения у, приведенного выше. Данное сравнение четко показывает, что электронно-дырочная рекомбинация в гибридных перовскитах не описывается теорией Ланжевена для случая диффузионного переноса.

Достаточно низкие коэффициенты рекомбинации ү были также получены в сильно разупорядоченных перовскитных тонких пленках, в которых устойчивый дальний ферромагнитный порядок маловероятен, а диполи СН<sub>3</sub>NН<sub>3</sub> должны иметь разупорядоченную ориентацию, что говорит о том, что сильное подавление электронно-дырочной рекомбинации и захвата в данных образцах могут быть следствием действия дополниительного механизма. Согласно недавним теоретическим расчетам Walsh и соавторов [33], данные диполи обладают значительным дипольным моментом  $p = 2,29 \; \text{Д}$  и создают неровный ландшафт локального потенциала, но могут легко вращаться или локально выравниваться при преодолении незначительного энергетического барьера ротации  $U_{\rm rot}$  ~ кДж/мол.  $(1,6\cdot 10^{-21}$  Дж или 10 мэВ на диполь). Было сделано предположение о том, что носитель заряда, движущийся через решетку перовскита (или захватываемый дефектом), задает локальную ориентацию окружающих диполей путем выстраивания их вдоль своего электрического поля  $E=e/(4\pi\epsilon_0\epsilon_{\rm r}\cdot r^2)$ , что приводит к появлению особого типа полярона — дипольного полярона, кулоновское поле которого частично экранировано вблизи заряда (рис. 19). Это приводит к увеличению общей энергии и повышению энергии связи полярона. Для определения размеров «поляризованной» области следует отметить, что потенциальная энергия диполя р во внешнем кулоновском поле Е должна быть достаточной для преодоления энергетического барьера ротации:  $pE \ge U_{rot}$ , что при среднем ⟨ε₂⟩ ~ 10 дает радиус поляризованной области вокруг заряда  $r_{\rm P}$  ~ 1 нм (10—20 элементарных ячеек в предположении параметра решетки 0,629 нм). С другой стороны, кулоновский радиус захвата, рассчитанный без учета локальных дипольных эффектов экранирования (т. е., определяемый как расстояние между электроном и дыркой, при котором их кулоновская энергия сравнима с тепловой энергией  $e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_C)\approx k_B T$ ), составляет  $r_C\sim 5$  нм. Несмотря на то, что данная оценка достаточно груба, она показывает, что вокруг носителя заряда (или заряженной примеси или ловушки) в пределах его неэкранированного кулоновского сечения ( $r_P < r_C$ ) может образоваться дипольная поляронная яма, что создает полный эффект экранирования с минимальной чувствительностью зарядов друг к другу на таких расстояниях, на которых в иных условиях кулоновское притяжение неизбежно привело бы к рекомбинации носителей заряда.

При меньших длинах противоположно заряженные поляроны могут взаимодействовать друг с другом не только напрямую через свои кулоновские поля (экранируемые за счет поляризации), но и опосредованно за счет взаимодействия их поляронных оболочек (т. е., через электрические поля их выровненных диполей). Непрямое взаимодействие поляронных ям может быть отталкивающим даже в случае противоположно заряженных поляронов [39], поскольку когда поляроны достаточно приближены друг к другу на расстояние, меньше изображенного на рис. 19, они начинают оказывать конкурирующее влияние, выстраивая одни и те же диполи, что частично нарушает оптимальное расположение их поляронных оболочек и снижает энергию связи поляронов. Данный эффект может привести к увеличению общей энергии системы двух поляронов, вызывая их активное отталкивание друг от друга на очень малых расстояниях [39], что говорит о более выгодном энергетическом состоянии поляронов при их более удаленном взаимном расположении. Полный численный расчет силы подобного отталкивания в гибридных перовскитах выходит за пределы данной работы, однако, следует отметить, что благодаря наличию барьера ближнего отталкивания между противоположно заряженными поляронами и экранированию кулоновского притяжения на более значительных расстояниях, может произойти значительное подавление рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда. Данный механизм может вносить вклад в сильное подавление рекомбинации в гибридных перовскитах. Предлагаемая модель дипольного полярона также позволяет объяснить относительно низкие подвижности собственных носителей заряда, получные путем точного экспериментального измерения эффекта Холла.

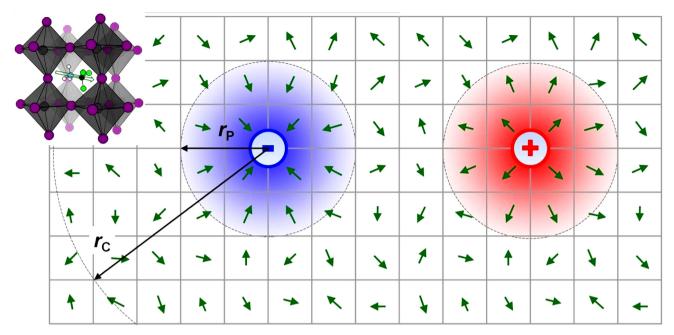


Рис. 19. Схемы модели поляронных пар.

Носители заряда, заряженные примеси и ловушки могут приводить к ротационной реорганизации окружающих электрических диполей  $\mathrm{CH_3NH_3}$  (зеленые стрелки) на расстояниях порядка  $r_\mathrm{P}$  от заряда, что приводит к трансформации поляронной ямы и увеличению энергии. Характеристический радиус  $r_\mathrm{P}$  определяется конкурентным взаимодействием электростатической и тепловой энергии (см. основной текст). Поляронные ямы противоположно заряженных поляронов способны эффективно отталкивать друг друга на коротких расстояниях вследствие конкурентного взаимодействия поляронов за выстраивание одних и тех же диполей, что создает барьер для рекомбинации. Кулоновский радиус рекомбинации  $r_\mathrm{C}$ , рассчитанный без учета дипольного экранирования, больше, чем  $r_\mathrm{P}$  ( $r_\mathrm{C} > r_\mathrm{P}$ ), т.е. локальная перестройка диполей вокруг заряда может его эффективно экранировать, приводя к уменьшению кулоновского сечения захвата. Подобным механизмом можно объяснить «пассивацию» незаряженных дефектов (состояний ловушек), что уменьшает их сечение захвата. Также изображена структура элементарной ячейки гибридного перовскита с поляризованным катионом в виде молекулы метиламмония в центре

Fig. 19. Schematics of the polaron pair model. Charge carriers, charged impurities or traps can induce a rotational reorganization of the nearby  $CH_3NH_3$  electric dipoles (green arrows) at the length scale  $r_P$  away from the charge, leading to formation of a polaronic well and creating an energy gain. The characteristic radius  $r_P$  is defined by competition between electrostatic and thermal energies (see the main text). Polaronic wells of oppositely charged polarons can effectively repel each other at a short range, because of a competition between the polarons for aligning the dipoles, thus creating a barrier for recombination. The Coulomb recombination radius,  $r_C$ , calculated *without* taking into account any local dipolar screening is greater than  $r_P$  ( $r_C > r_P$ ), suggesting that the local rearrangement of dipoles around a charge can efficiently screen it, leading to a reduced Coulomb capture cross section. A similar mechanism may also describe "passivation" of uncharged defects (trap states), thus reducing their trapping cross section. The structure of hybrid perovskite unit cell with a polar methylammonium molecular cation at the center is also shown

Однако, наиболее неожиданным результатом экспериментов стало то, что захвата носителей заряда в данных материалах не наблюдалось вплоть до экстремально низких плотностей носителей:  $n \sim 10^{15} \, \mathrm{cm}^{-3} \, \mathrm{B}$  тонких пленках и  $\sim 5 \cdot 10^{12} \, \mathrm{cm}^{-3} \, \mathrm{B}$  монокристаллах. Действительно, при его наличии, захват проявился бы в линейной зависимости  $\sigma_{PC}(G)$ . Отсутствие захвата является именно той причиной, по которой бимолекулярная электронно-дырочная рекомбинация является диминирующим режимом вплоть до таких низких плотностей носителей заряда, что приводит к исключительно большим временам жизни носителей и диффузионным длинам. В прямозонных неорганических полупроводниках, даже при столь же малых значениях ү ~ 10-11—  $10^{-10} \text{ cm}^3/\text{c}$  в случае чистых кристаллических образцов, достижение времени жизни носителей заряда порядка миллисекунд и диффузионной длины практически на уровне миллиметров нигде описано не было, поскольку при боле высоких плотностях носителей заряда и достаточно малом коэффициенте

электронно-дырочной рекомбинации возникают и начинают доминировать иные рекомбинационные механизмы (например, захват носителей заряда, рекомбинационные центры или Оже-процессы). Действительно, в прямозонных полупроводниках (GaAs, InP, InAs) с достаточно хорошо отработанной технологией,  $\tau$  и l в лучшем случае составляют соответственно несколько микросекунд и несколько десятков микрометров [39, 135]. Поэтому правильно было бы задать вопрос, какой именно механизм делает гибридные перовскиты настолько малочувствительными к наличию дефектов и ловушек, которые обязательно должны присутствовать в больших количествах в этих материалах, выращенных из парогазовых фаз или растворов и в отсутствие хорошо отработанных технологий. Вероятное объяснение — все те же вышеописанные дипольные поляроны. Действительно, типичные среднеэнергетические ловушки в полупроводниках имеют энергии  $\delta U_{\rm tr}$  ~ 0,1—0,3 эВ относительно края зоны. Кроме того, прогнозируемые глубокие состояния

ловушек в монокристаллах  $CH_3NH_3PbBr_3$  могут находиться на уровне  $\sim 0.8$  зВ. Типичные размеры ловушек составляют порядка периода решетки, т. е.  $\delta r_{\rm tr} \sim 0.5$  нм. Та же «эффективная» сила, которая приводит к захвату подвижных носителей заряда и их локализации на ловушках, может также вызвать вращение электрических диполей вблизи ловушек, задавая им определенную ориентацию. Такое может иметь в гибридных перовскитах, поскольку потенциальный барьер такого вращения составляет  $U_{\rm rot} \sim 10$  мэВ, что меньше увеличения энергии за счет

взаимодействия диполей с ловушками: 
$$p \left( \frac{1}{e} \frac{\delta U_{\mathrm{tr}}}{\delta r_{\mathrm{tr}}} \right) \sim$$

 $\sim 10$ —75 мэВ (при p=2,29 Д). Таким образом, диполи могут перестраиваться вокруг дефекта, уменьшая его сечение захвата. Такое «декорирование дефектов» напоминает недавно наблюдавшийся эффект ликвидации ловушек, с тем лишь отличием, что в гибридных перовскитах функциональные диполи распределены по всему объему образца. Для более полного понимания фотофизики гибридных перовскитов на микроуровне необходимы дальнейшие сравнительные исследования с постоянным учетом приведенных выше экспериментальных данных.

Деградационные эффекты в перовскитах. Проблема деградации солнечных элементов на основе органико—неорганических перовскитах стоит очень остро в двух отношениях. Во—первых, как и каждая соль здесь очень существенно взаимодействие с влагой. Во—вторых, ионность решётки и большая величина энергии Моделунга открывают специфические пути протекания фото—химических реакций. Рассмотрим кратко эти две особенности. В настоящее время выяснена гипотетическая схема влияния влаги на разложение перовскита (см. рис. 20).

Из рис. 20 видно, что при взаимодействии одной молекулы воды с п «молекулами» перовскита в несколько последовательных этапов происходит отделение одной молекулы воды и молекулы PbI<sub>2</sub>. Эта схема восходит к механизму Гротхаоса [130] так, что вдоль пути полной реакции ещё выделяются молекулы HI и CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>. По-видимому, до сих пор не выяснено, как следует изменять состав преровскита, чтобы уменьшить деградацию под действием влаги, причем как в присутствии, так и в отсутствии фотовозбуждения материала (видимо, здесь полезными окажутся методы квантовой химии твердого тела).

Необходимо, однако, иметь в виду, что существуют и иные (без влаги) каналы деградации перовскита при воздействии радиации. На один такой путь указано в работе [131], который полагает, что после генерации дырки на ионе йода, эта дырка мигрирует к поверхности, после чего именно на поверхности происходит реакция нейтрального йода с одним из поверхностных отрицательных ионов йода. Эта по-

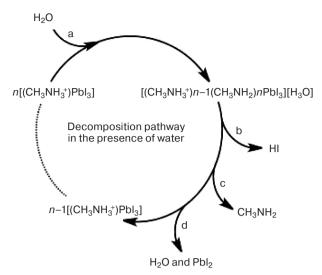


Рис. 20. Возможный механизм распада гибридных галогенидных перовскитов в присутствии воды. Для инициирования процесса достаточно одной молекулы воды, а движущей силой распада являются фазовые превращения в иодистом водороде (водорастворимом) и метиламмонии (оба летучие и водорастворимые). Приводится с разрешения [33]

Fig. 20. Possible decomposition pathway of hybrid halide perovskites in the presence of water. One water molecule is required to initiate this process, with the decomposition being driven by the phase changes of both hydrogen iodide (soluble in water) and the methylammonia (both volatile and soluble in water) (reprinted from [33])

зиция является родоначальником целой последовательности реакций, в результате чего происходит распад структуры перовскита. Однако, при анализе этой схемы не учитывается чрезвычайно важное обстоятельство: прохождению реакции между нейтральным йодом и отрицательно заряженным ионом йода препятствует делокализация дырки, которая в зонной схеме и есть нейтральный атом йода. Учёт этого обстоятельства требует специального анализа (а именно, разрешения парадокса Декстора—Варли), который особо отчётлива проявляется в проблемах подпорогового дефектообразования и изучается с конца 50-х годов XX века. В недавней нашей работе по ионизационной стимулированной деградации перовскита эта проблема изучалась довольно подробно [132]. Действительно (рис. 21), если фотон срывает электрон с любого узлового атома иона йода, то это означает одновременное проявления двух обстоятельств: во-первых, если исходить из зонной структуры, то ионизация йода означает появления дырки в валентной зоне; во-вторых, с точки зрения кристаллохимии, нейтрализация йода немедленно приводит к ликвидации для него потенциальной ямы Моделунга (глубина этой ямы была рассчитана прежде (см. табл. 3)). После ликвидации ямы Моделунга нейтральный атом йода оказывается на горбе кристаллического потенциала и стремится скатиться в соседнее междоузлие.

На это требуется время  $\tau_+ \approx 5 \cdot 10^{-14}$  с. Однако, дырка локализована на узле тоже в течении ко-

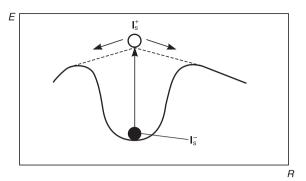


Рис. 21. Формирование динамической кулоновской нестабильности в иодной подрешетке перовскита. Приводится с разрешения [132]

Fig. 21. The formation of dynamic Coulomb instability in the I–sublattice of perovskite (reprinted from [132])

нечного времени  $\tau_e$ . Если  $\tau_e$  намного меньше  $\tau_+$ , то по Декстору смещение атома йода в междоузлие не успевает произойти, так что дефектообразование (деградаций) не будет. Однако, ситуация намного тоньше: движение дырки – это квантовый процесс, что означает существования как более быстрых, так и более медленных случаев делокализации дырки (ибо т, — средняя величина). Поэтому для нахождения вероятности смещения атомов йода в междоузлии, несмотря на конкуренцию дырочной делокализации, надо делать квантовый расчет. Это даёт для вероятности смещения ионов междоузлия вероятность следующего типа:  $\eta = \exp(-\tau_+/\tau_o)$ . Оценка величины те возможна на основе соотношения неопределённостей:  $\tau_e = h/\Delta E_v$ , где  $\Delta E_v$  — ширина валентной зоны образованной из Р состояний йода. Для параметров перовскита (CH<sub>3</sub> - NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> характерная величина вероятности смещения атома йода в междоузлии  $\eta \approx 10^{-4}$ , что означает смещение после ионизации иона йода одного из 10000 ионизаций это и определяет деградационную способность кристалла. Очевидно, что именно на множитель такого порядка и понижается вся схема Шумана.

## Углеродные нанотрубки и графен: устойчивые электроды для приборов на основе перовскитов

Углерод — один из наиболее нейтральных из встречающихся в природе материалов, который не реагирует с большинством ионов вплоть до предельно высоких температур. Несмотря на возможность легирования углерода ионами иода, такое легирование не обязательно оказывает на прибор негативное воздействие, а, наоборот, способно улучшить электрические свойства наноуглеродных материалов (см. ниже).

В данном разделе будет показано, как сочетание одностенных и многостенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ и МСУНТ), нанесенных поверх слоя с электронной проводимостью перовскитовых солнечных ячеек, позволяет решить задачу создания

поверхностного катода и может использоваться вместо Al или Ag в перовските. Эта задача имеет особое значение, поскольку большинство металлических электродов на иодосодержащих перовскитах вступают в химические реакции с ионами I и диффундируют вглубь материала в условиях освещенности, повышая напряжение разомкнутой цепи  $V_{\rm oc}$ .

Оптические и электрические свойства отдельных вертикальных листов многостенных и одностенных углеродных нанотрубок. Листы углеродных нанотрубок (УНТ), самоорганизующиеся в оптически прозрачные аэрогели и пленки при использовании сухой технологии формирования из вертикально выращенных УНТ, показали себя как отличные коллекторы заряда в органических фотоэлементах и светодиодах [136]. Ниже приводится краткое описание способа одновременного повышения их прозрачности и проводимости (как правило, измеряемое как сопротивление листа  $R_{\rm sh}$  тонкопленочных электродов).

Толстопленочный проводник имеет низкое слоевое сопротивление и низкий коэффициент пропускания. Данное правило можно проиллюстрировать графиком зависимости коэффициента пропускания от сопротивления: все типичные проводники имеют положительный наклон кривой (рис. 22) [137].

Поведение аэрогелей МСУНТ противоположно. Они обладают уникальным свойством одновременного повышения проводимости и коэффициента пропускания.

Аэрогель МСУНТ формируется из вертикальных УНТ за счет сил Ван–дер–Ваальса. Вертикальные УНТ выращиваются из пластин Si методом химического осаждения из парогазовой фазы (рис. 23, а). МСУНТ обладают высокой механической прочностью и являются самонесущими, что обеспечивает возможность их самоорганиза-

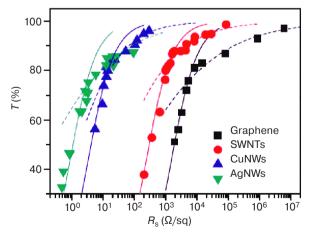
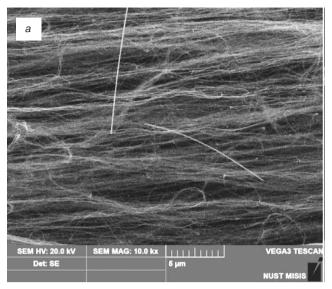
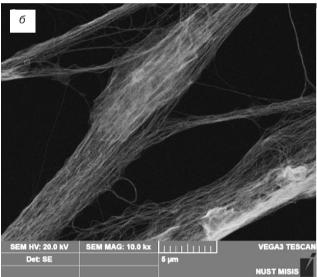


Рис. 22. Типичный график зависимости коэффициента пропускания (обычно измеряемого на длине волны 550 нм) от слоевого сопротивления для тонких пленок наноструктурных материалов [137]

Fig. 22. Typical graph of transmittance (generally measured at 550 nm) plotted versus sheet resistance for thin films of nanostructured materials [137]





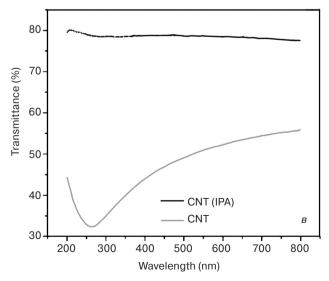


Рис. 23. РЭМ изображения аэрогеля МСУНТ до (a) и после (б) уплотнения, а также спектры коэффициента пропускания исходных и уплотненных МСУНТ (в)

Fig. 23. SEM images of MWCNT aerogel before (a) and after densification ( $\delta$ ), spectra of transmittance for initial and densified MWCNT ( $\epsilon$ )

ции в виде ориентированных гибких отдельных вертикальных листов. Начальные величины коэффициента пропускания и проводимости невысоки: 50-60~% при длине волны 550~нм и 300-1000~Ом/кв (рис. 23, 6).

Лист МСУНТ уплотняется в парах изопропанола (IPA): тонкие стержни слипаются в пучки, оставляя отверстия для пропускания света (рис. 23, в). Данный процесс повышает коэффициент пропускания без повышения слоевого сопротивления, поскольку сечение листа МСУНТ не меняется. Для повышения проводимости можно использовать несколько разных подходов.

Повышения проводимости можно можно достичь за счет увеличения сечения проводящего материала. Для этой цели на лист МСУНТ осаждается материал с высокой электропроводностью. Длинные и тонкие нанопроволоки серебра (AgNW) навиваются на пучки МСУНТ, понижая общее слоевое сопротивление. Данный механизм обычно сопровождается уплотнением в изопропаноле при напылении AgNW на лист МСУНТ. По мере того, как все большее количество раствора AgNW напыляется на аэрогель, образуется все большее количество отверстий и соответственно образуется все большее количество нанопроволок серебра, что одновременно повышает коэффициент пропускания и понижает слоевое сопротивление.

Другой подход — легирование ОСУНТ и МСУНТ углеродных нанотрубок. На листы МСУНТ в этаноле напыляется хлорид холота, при этом мелкие частицы не контактируют с AgNW. Электроны инжектируются в УНТ благодаря восстановлению золота ( $\mathrm{Au^{+3}} \to \mathrm{Au^0}$ ) на поверхности углерода и повышают подвижность зарядов в УНТ. Данный процесс также сопровождается уплотнением МСУНТ.

На настоящее время данные технологии позволяют достичь сопротивления 8 Ом/кв и прозрачности свыше 95 %.

Применение углеродных нанотрубок в качестве коллекторов поверхностного заряда в солнечных ячейках на основе полупрозрачных перовскитов. Углеродные нанотрубки, как одностенные, так и многостенные ранее использовались в качестве прозрачных гибких электродов на органических фотоэлементах и светодиодах (OLED) вместо хрупкого оксида индия и олова [136]. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с оксидом индия и олова, в частности, возможностью применения технологии сухого напыления. Показано, что напыленные сухим методом листы УНТ можно легко получать в виде отдельных вертикальных пленок и наносить на стекло по аналогии с анодов органических фотоэлементов и светодиодов или путем напыления на поверхность в качестве коллекторов электронов [138]. В случае катодов на органических фотоэлементах УНТ должны быть достаточно сильно легированы для снижения работы выхода электронов или повышения уровня Ферми. Было показано, что пропускание ионов через мембрану является эффективным способом преобразования анодов из УНТ (с большой работой выхода электронов) в катоды с низкой работой выхода электронов и создания регулируемых солнечных ячеек на основе органических фотоэлементов с ионными жидкостями в своей структуре [139]. Кроме того, были продемонстрированы тандемы органических фотоэлементов, регулируемых путем пропускания ионов через мембрану в общем катоде. Достигнутый в последние годы значительный прогресс технологии планарных солнечных ячеек на основе гибридных перовскитов и DSSC-мезоструктур вызвает растущую потребность в создании эффективных полупрозрачных коллекторов заряда, которые могли бы использоваться в тандемах перовскитных солнечных ячек с традиционными фотоячеками на основе серебра или тонкими пленками. Несмоторя на существование нескольких опубликованных подходов к решению данной задачи с использованием графена или углеродных нанолистов, нанесенные на поверхности солнечные ячейки на основе перовскита с УНТ-катодом пока получены не были. Вследствие

ионной природы перовскита MAPbI<sub>3</sub>, применение ионных жидкостей по аналогии с пропусканием ионов через мембрану оказалось неэффективным, поскольку перовскит растворялся под воздействием ионов.

Планарные структуры фотоэлементов на основе перовскита сходны с солнечными ячейками на основе органических фотоэлементов с точки зрения наличия последовательности фотоактивного слоя с дырочной проводимостью и слоя с электронной проводимостью. Однако, между ними имеются значительные различия. Возможно, именно благодаря большой диффузионной длине и высокой концентрации носителей заряда отсутствует необходимость создания сильного электрического поля. Это становится возможным за счет асимметрии электродов, по аналогии с солнечными элементами на основе сенсибилизированных красителей (DSSC). В связи с этим работа выхода электронов в поверхностном катоде не играет большой роли в фотоэлементах на основе перовскитов, поэтому УНТ с достаточной большой работой выхода электронов могут играть роль верхнего катода вместо химически нестабильных Al, Ag и даже Au.

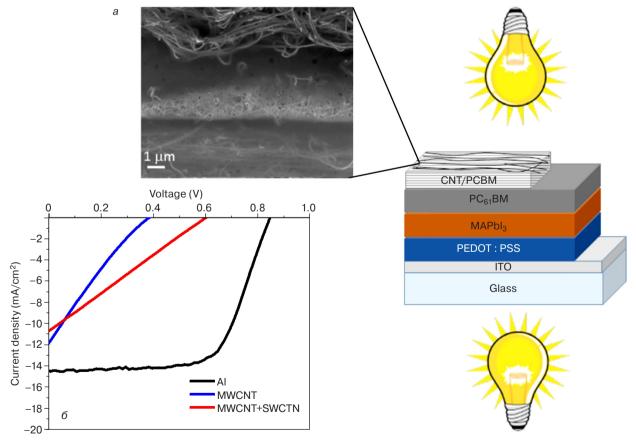


Рис. 24. Схема солнечной ячейки на основе перовскита с полупрозрачным электродом из композита УНТ (a). Направление освещения солнечной ячейки может быть изменено на обратное. *J—V*–кривая солнечной ячейки на основе перовскита с эталонным электродом (алюминий), полупрозрачным поверхностным электродом из МСУНТ и УНТ–электродом со встроенным МСУНТ (б)

Fig. 24. (a) Schematic of the perovskite solar cell with the semitransparent CNT composite electrode. The illumination direction of the solar cell may be reversed; (δ) *J–V* curve of the perovskite solar cells with reference electrode (aluminum), semitransparent top electrode with MWCNT and the CNT electrode with SWCNT incorporated

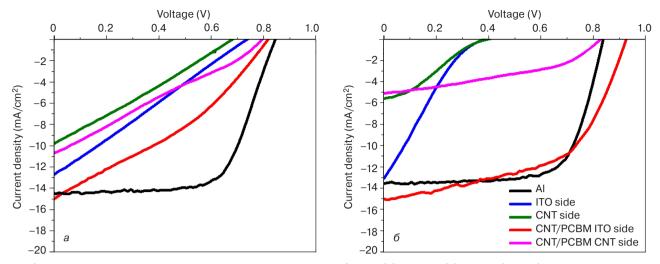


Рис. 25. J—V–кривая солнечной ячейки на основе перовскита с MCУHT + OCУHT (a) и OCУHT + MCУHT (б), измеренная в условиях освещения с обеих сторон прибора и с добавлением PCBM

Fig. 25. J–V curve of the perovskite solar cell with (a) MWCNT + SWCNT and (δ) SWCNT + MWCNT measured with the incident light through both sides of the device and with PCBM added

Известно, что низкая стабильность является одной из основных проблем солнечных ячеек на основе перовскитов. Если нестабильность по отношению к факторам окружающей среды, например, влажности или кислороду, можно легко снизить за счет соответствующей герметизации, то химическая неустойчивость металлических электродов — значительно более сложная проблема. Поверхностные аноды из Ag и Al вступают в реакцию с ионами иода, движущимися в сторону катода под воздействием световой энергии. Недавно было показано, что медные поверхностные аноды значительно более устойчивы по сравнению с Al, Ag и Au. Медь вступает в реакцию с иодом с образованием CuI, который не оказывает оторицательного влияния на характеристики солнечных ячеек на основе перовскитов.

Углерод — один из наиболее химически нейтральных элементов, при этом УНТ отличаются особой устойчивостью в различных атмосферах. Лишь при высоких температурах (выше  $500\,^{\circ}$ C) УНТ могут вступать в реакцию с  $I_2$ . Проведенные авторами эксперименты с нанопорошками с выделением газообразного  $I_2$  внутри нитей УНТ показали, что УНТ не вступают в реакцию с иодом. Поэтому одной из целей данной работы была проверка устойчивости ОСУНТ и МСУНТ, нанесенных на поверхность солнечных ячеек на основе перовскитов, под воздействием освещения по сравнению с алюминиевыми анодами.

На рис. 24 изображена схема солнечных ячеек на основе перовскитов с композитным УНТ-электродом, созданных последовательным осаждением ОСУНТ, МСУНТ и РС $_{61}$ Вт. На РЭМ-изображении видно, что ОСУНТ и МСУНТ соединены тонкой пленкой РС $_{61}$ Вт. Кривая J–V солнечных ячеек на основе перовскитов с МСУНТ-электродом приведена на рис. 25. На ней хорошо видно снижение основ-

ных параметров (эффективности преобразования мощности, плотности тока короткого замыкания  $(J_{\rm sc}),\ V_{\rm oc}$  и коэффициента заполнения солнечных ячеек на основе перовскитов с МСУНТ) по сравнению с эталонными солнечными ячейками с алюминиевыми катодами, но солнечная ячейка с УНТ значительно более устойчива. При комбинировании ОСУНТ с МСУНТ-электродом  $V_{\rm oc}$  значительно возросло с 0,391 до 0,608 B, в то время как изменение  $J_{\rm sc}$ и коэффициента заполнения было незначительным. Таким образом, сочетание различных типов УНТ дают рост эффективности преобразования мощности с 0,98 до 1,6 %. С учетом повышения характеристик солнечных ячеек на основе перовскитов с композитом УНТ порядок нанесения УНТ был изменен, после чего было проведено исследование поведения солнечных ячеек (рис. 25).

Солнечные ячейки освещались с обеих сторон. Эффективность преобразования мощности в падающем свете выше на стороне оксида индия и олова, но качественные фотоэлектрические характеристики также могут быть получены и при освещении стороны УНТ. УНТ в этих ячейках уплотнялись только в HFE. Кроме того, все характеристики ячеек улучшались при введении  $PC_{61}BM$  в композит УНТ (рис. 25). В этом случае РС61ВМ повышает эффективность контакта между УНТ и слоем с электронной проводимостью солнечных ячеек на основе перовскитов, что улучшает электрический контакт, тогда как HFE приводит только к уплотнению УНТ, не влияя на параметры электрического контакта. Солнечные ячейки с ОСУНТ + МСУНТ демонстрируют более высокое напряжение и ток по сравнению с солнечными ячейками с МСУНТ + ОСУНТ после введения  $PC_{61}BM$ .

Испытания стабильности (рис. 26) показали, что при постоянном освещении солнечных ячеек на основе перовскитов с алюминиевыми и УНТ/РСВМ

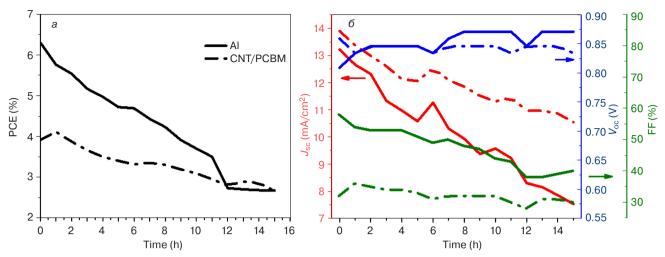


Рис. 26. Рис. 26. Стабильность солнечной ячейки на основе перовскита с алюминиевым электродом и с композитным электродом УНТ/ РСВМ в атмосфере азота при комнатной температуре и постоянном освещении.
Сплошная линия — солнечная ячейка с алюминиевым электродом; пунктирная — солнечная ячейка с композитным электродом УНТ/РСВМ

Fig. 26. Stability of the perovskite solar cells with aluminum electrode and with the CNT/PCBM composite electrode in nitrogen atmosphere at room temperature under constant illumination. Solid line indicate the solar cell with AI electrode and dashed line indicate the solar cell with CNT/PCBM composite electrode

поверхностными катодами резкие изменения характеристик происходят в первые же часы. Характеристики обеих ячеек под воздействием освещения снижались, но в случае алюминиевого катода снижение было более быстрым, что говорит о более высокой устойчивости катода из композита УНТ. Легирование УНТ ионами иода, поступающего из слоя перовскита, может быть причиной повышения коэффициента заполнения, что приводит к повышению коэффициента преобразования мощности в течение четырех часов после начала воздействия освещения, т. к. было показано, что легирование иодом повышает проводимость УНТ.

Таким образом, было показано, что УНТ можно использовать при производстве солнечных ячеек на основе перовскитов с полупрозрачными электродами, состоящими из ОСУНТ + МСУНТ/РСВМ, и проведено их сравнение с ячейками с алюминиевыми катодами. Солнечные ячейки с УНТ-композитными электродами имели более высокую устойчивость и сравнимые характеристики с металлическими электродами. Кроме того, такие полупрозрачные фотячейки можно освещать с обеих сторон, что является их важным преимуществом.

Применение УНТ в качестве анодов в инвертированных солнечных ячейках на основе перовскитов. Одним из основных вопросов, связанных с промышленным производством солнечных ячеек на основе перовскитов, помимо их стабильности, является достаточно высокая себестоимость производства по сравнению с традиционными источниками энергии. Промышленное производство перовскитов включает преимущественно недорогие технологические

процессы, в частности, рулонную печать, нанесение покрытий методом центрифугирования или ра-

клей и т. д. Наиболее дорогостоящим технологическим процессом является нанесение золотого поверхностного электрода методом испарения в вакууме. Вакуумный технологический процесс несовместим с условиями рулонной печати и требует выполнения более сложных и трудозатратных операций. Все это создает значительные препятствия для промышленного получения солнечных ячеек на основе перовскитов. Использование полупрозрачного аэрогеля УНТ является хорошей альтернативой для промышленного производства перовскитов.

Как указано выше, аэрогель УНТ представляет собой гибкий полупрозрачный электропроводящий материал. Кроме того, его коэффициент пропускания создает возможность применения этого материала для создания тандемных фотоэлектрических приборов в качестве промежуточного слоя при пропускании света через УНТ на фоточувствительный слой (рис. 27).

На момент выполнения работы имелись данные о традиционных ОСУНТ с коэффициентом пропускания около 60% и относительно высокой эффективностью (80%), созданных с использованием стандартных золотых электродов.

Процесс создания мезоструктурной солнечной ячейки изображен на рис. 28. Фоточувствительные слои на основе перовскита  $\mathrm{MAPbI_3}$  наносились на нанокристаллический мезопористый буферный слой диоксида титана. Слой Spiro—OMeTAD наносили на поверхность перовскита в качестве материала с дырочной проводимостью. Две эталонные ячейки были покрыты золотом методом термического испарения. Две другие ячейки были покрыты SWCNT ( $T_{550\mathrm{HM}}=60\%$ ) и уплотнены за счет ввдения дополнительной капли Spiro—OMeTAD.

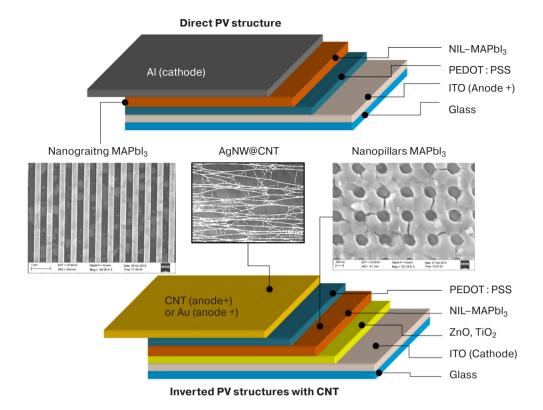


Рис. 27. Структура прямых (a) и инверсных (б) NIL-фотоячеек. Вставка 1: PЭM-изображение реального созданного методом наноимпринта фотоактивного слоя  $MAPbl_3$  для применения в NIL-фотоячейках. Вставка 2: PЭM-изображение прозрачных электродов на основе нанопроволок Ag + YHT для применения в качестве коллекторов заряда.

Fig. 27. (a) Direct NIL–PV and (δ) Inverted NIL–PV structures. Insert 1 show the SEM image of actually created nanoimprinted MAPbl<sub>3</sub> photoactive layers which will be used in NIL–PV. Insert 2 shows the SEM of highly transparent AgNW@CNT electrodes that will be used as charge collector

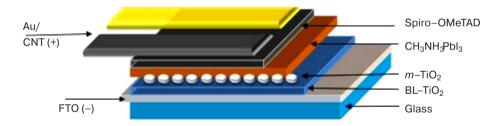


Рис. 28. Структура мезоструктурной солнечной ячейки на основе перовскита Fig. 28. Perovskite mesoscopic solar cell structure

Ячейка с ОСУНТ-электродом показала рекордный коэффициент преобразования мощности — 11,13% по сравнению с 13,88 % у эталонной ячейки с традиционным золотым электродом (рис. 29). Испытания данной ячейки путем освещения через ОСУНТ дали коэффициент преобразования мощности 4 %.

#### Заключение

Нельзя не согласиться с высказыванием H. J. Snaith о том, что причиной замедленного развития альтернативной энергетики является несвоевременное открытие возможностей перовскитов.

Рекордные конверсионные показатели солнечных ячеек на основе перовскитов одинаково достижимы для двух альтернативных архитектур ячеек, мезопористой и планарной, благодаря прекрасным полупроводниковым характеристикам перовскитов (малая ширина запрещенной зоны, высокий коэффициент абсорбции солнечного излучения, большая величина диффузионной длины пробега носителей зарядов, прямозонный полупроводник, сбалансированность подвижности электрона и дырки и др.).

В обзоре освещены методы синтеза перовскитов, присущие им кристаллические формы ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$ ), типы и размеры составляющих компонентов  $ABX_3$  и их влияние на электронную структуру и энергетические уровни, а также особенности кристаллизации,

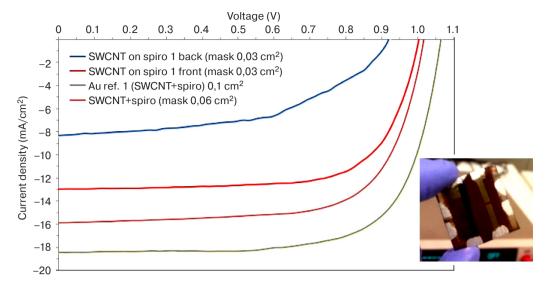


Рис. 29. *IU*–кривая мезоструктурной солнечной ячейки на основе перовскита с золотым и ОСУНТ поверхностным электродом. Этот пример показывает преимущества УНТ в качестве материала, альтернативного традиционным золотым электродам Fig. 29. IV curve of mesoscopic perovskite solar cell with gold and SWCNT top electrodes.

This result demonstrates advantaches of CNT as alternative of conventional gold electrode

включающие этапы нуклеации и роста кристаллитов и способы регулирования этих стадий.

Реализация требуемых характеристик в ячейках напрямую зависит от качества формируемой перовскитной пленки (однородность, отсутствие пор, высокая степень кристалличности и покрытия субстрата, оптимальные размеры кристаллитов). Вкратце рассмотрены практически все ныне существующие способы получения пленок с указанием недостатков и преимуществ каждого из них, а также многочисленных приемов оптимизации процесса формирования и кристаллизации перовскита (соотношение прекурсоров, термоотжиг, отжиг растворителем, введение добавок и др.).

Рассмотрены важные этапы (переход от солнечных ячеек на основе красителей с электролитом с заменой последнего на твердый ДПМ и в дальнейшем с заменой красителя на перовскит, амбиполярность перовскита и природа дефектов в них, прогрессивные способы формирования солнечных ячеек, возможные каналы рекомбинации носителей зарядов и пути их ослабления и др.) развития исследований в данном направлении, определивших столь стремительный (в течение 2—3 лет) рост конверсии с 3 до 20 %. Приведен перечень используемых ЭПМ и ДПМ и принципы их выбора в зависимости от архитектуры создаваемой ячейки. Тем не менее, оптимизационные подходы по усилению конверсионных показателей ячеек не могут быть выполнены в полной мере из-за отсутствия однозначного механизма работы фотовольтаических устройств на основе перовскитов. В качестве основных причин следует отметить следующие экспериментальные факты.

Безусловно, перовскиты являются прекрасными абсорберами солнечного излучения. Однако не совсем ясно, каким образом генерируются свободные

носители зарядов. Генерирование свободных носителей зарядов в перовскитах на начальных этапах связывали с экситонной природой. В последнее время в результате точных оценок энергии связи электрон—дырочной пары и диэлектрической постоянной считают, что фотовозбуждение, подобно неорганическим полупроводникам, спонтанно завершается диссоциацией на свободные заряды.

Остается открытым вопрос, связанный с явлением гистерезиса в реальных ячейках на основе перовскитов, причем в различной степени в зависимости от архитектуры ячеек. Причина наблюдаемого явления, вероятно, заключается в высокой емкости при низких частотах (сильно различающиеся диэлектрические проницаемости от частоты), обуславливающей поляризацию органического компонента перовскита и их миграцию, а также формирование неконтролируемых дефектов на межфазных границах. В то же время есть данные, что при соответствующем выборе компонентов ячейки для стандартной n-i-p-структуры можно добиться отсутствия гистерезиса. Не совсем ясна роль хлора в перовскитной пленке, обеспечивающей появление высоких показателей по диффузионной длине пробега зарядов (более чем мкм) и конверсионных показателей. Несмотря на то, что преобладает мнение о роли атомов хлора в формировании качественной пленки, необходимо эти исследования продолжить до полного выяснения всех определяющих факторов для получения требуемого качества пленок.

Токсичность свинца, содержащегося в перовските, также вызывает определенные проблемы. Замена его на олово на первый взгляд принципиально возможна, однако, его легкое окисление  $\mathrm{Sn^{+2}} \to \mathrm{Sn^{+4}}$  требует дальнейших исследований и соответствующих решений.

Не менее важную проблему составляет стабильность работы ячеек в окружающей среде под воздействием кислорода и влажности, УФ-излучения и температуры.

Продолжается дискуссия о преимуществах той или иной архитектуры ячеек, мезопористой и планарной. Безусловно, с точки зрения простоты технологии, себестоимости и возможности интегрирования со строящимися зданиями (ячейки на гибких субстратах, «солнечные окна» и др.) преимущество, на наш взгляд, за планарной архитектурой ячеек.

Среди многих направлений, которым посвящены теоретические исследования по органиконеорганическим перовскитам, выполненные к настоящему времени, в данном обзоре освещены лишь некоторые, на наш взгляд, наиболее важные. Так. рассмотрены компьютерные расчеты энергии Маделунга для каждой позиции решетки АВХ3 (где  $A^+$  — целый ряд органических ионов,  $B^{2+}$  — ряд металлических ионов,  $X^-$  — ряд ионов галоидов) и показано, что эти энергии достаточна велики. Последнее обстоятельство важно для процесса деградации. Затронуты вопросы расчета электронной структуры перовскитов, выполненные из первых принципов на базе метода DFT и его модификации; акцентировано внимание на величине ширины валентной зоны, что оказалось важным для фотохимических реакции.

Серьезное внимание уделено проблеме собственных дефектов, создающих мелкие, резонансные, а также глубокие уровни в электронных спектрах перовскитов. Отмечено, что именно собственные дефекты с наименьшей энергией не образуют глубоких уровней в запрещенной зоне. Кроме того, есть указание на наличие специфических дефектов с U—отрицательными свойствами.

Далее, затронута острая проблема хлора в перовските  $MAPbI_{3-x}Cl_x$ . В качестве альтернативы известным подходам выдвинута идея о перестройке электронного спектра в этих смешанных кристаллах в результате квазихимической реакции  $Cl_S + I_i \rightarrow [Cl_SI_i]$ , эффективность которой обусловлена различными дилатационными знаками зарядов атомного хлора и междоузельного иона. Упомянуто, что этим удается объяснить одновременное уменьшение рассеяния носителей заряда и ликвидацию глубокой ловушки от междоузельного йода.

Подробно обсуждены варианты интерпретации экспериментов по динамике рекомбинации носителей заряда, выполненных группой проф. В. Дьяконова в 2015 г. Рассмотрено несколько моделей: геминальная рекомбинация Онзагера (в ее нестационарном варианте), трехчастичная рекомбинация (на основе сочетания подходов Дж. Дж. Томсона и Шокли—Рида—Холла) а также поляризационная модель разделения трасс движение носителей заряда. Сделан вывод о наибольшей привлекательности

модели трехчастичной рекомбинации (при учете наличия уровня прилипания).

Наконец, весьма детально описаны модели деградации (как под влиянием влаги, так и в результате процессов радиационной ионизации). Особо указано на роль решения парадокса Декстера—Варли (учет конкуренции процессов смещения состояния  $\mathbf{I}_{\mathbf{S}}^0$  и делокализации образовавшейся дырки в валентной зоне); показано, что последнее обстоятельство может радикально изменить представления об эффективности фотохимических реакций. Отметим в этой связи, что на оценку эффективности деградации в сторону ее увеличения может оказать значительное влияние существование носителей заряда в виде поляронов.

Публикации последних лет не только отражают состояние и проблемы, но и обоснованные надежды на то, что будущее альтернативных источников энергии за ячейками на основе перовскитов.

#### Библиографический список

- 1. Mitzi D. B. Solution–processed inorganic semiconductors // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2355—2365. DOI: 10.1039/B403482A
- 2. Mitzi D. B., Chondroudis K., Kagan C. R. Organic—inorganic electronics // J. Res. Dev. 2001. V. 45, N 1. P. 29—45. DOI: 10.1147/rd.451.0029
- 3. Mitzi D. B., Wang S., Feild C. A., Chess C. A., Guloy A. M. Containing (110)–oriented perovskite sheets // Science. 1995. V. 267. P. 1473—1476. DOI: 10.1126/science.267.5203.1473
- 4. Mitzi D. B. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials // Progress in Inorganic Chemistry. 2007. V. 48. P. 1—121. DOI: 10.1002/9780470166499.ch1
- 5. Kagan C. R., Mitzi D. B., Dimitrakopoulos C. D. Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors // Science. 1999. V. 286. P. 945—947. DOI: 10.1126/science.286.5441.945
- 6. Stoumpos C. C., Mallinkas C. D., Kanatzidis M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near–Infrared Photoluminescent Properties // Inorg. Chem. 2013. V. 52, N 15. P. 9019—9038. DOI: 10.1021/ic401215x
- 7. Kojima A., Ikogami M., Teshima K., Miyasaka T. Highly luminescent lead bromide perovskite nanoparticles synthesize with porous alumina media // Chem. Lett. 2012. V. 41, N 4. P. 397—399. DOI: 10.1246/cl.2012.397
- 8. Kojima A., Teshima K., Miyasaka T., Shirai Y. Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by leadhalide compounds. In: *Proc. 210th ECS Meeting*, 2006, p. 397.
- 9. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible—light sensitizers for photovoltaic cells // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131, N 17. P. 6050—6051. DOI: 10.1021/ja809598r
- 10.~ Im J. H., Lee C. R., Park J. W., Park N. G.  $6.5\,\%$  efficient perovskite quantum–dot–sensitized solar cell // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 4088—4093. DOI: 10.1039/C1NR10867K
- 11. Robel I., Subramanian V., Kuno M., Kamat P.V. Quantum Dot Solar Cells. Harvesting Light Energy with CdSe Nanocrystals Molecularly Linked to Mesoscopic  ${\rm TiO_2}$  Films // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 2385—2393. DOI:  $10.1021/{\rm ja056494n}$
- 12. Sambur J. B., Novet T., Parkinson B. A. Multiple Exciton Collection in a Sensitized Photovoltaic System // Science. 2010. V. 330. P. 63—66. DOI: 10.1126/science.1191462
- 13. Zaban A., Mićić O. I., Gregg B. A., Nozik A. J. Photosensitization of Nanoporous TiO2 Electrodes with InP Quantum Dots //Langmuir. 1998. V. 14. P. 3153—3156. DOI: 10.1021/la9713863
- 14. Yu P., Zhu K., Norman A. G., Ferrere S., Frank A. J., Nozik A. J. Nanocrystalline  $\rm TiO_2$  Solar Cells Sensitized with InAs Quantum Dots // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 25451—25454. DOI:  $10.1021/\rm{jp064817b}$

- 15. Moon S. J., Itzhaik Y., Yum J.-H., Zakeeruddin S. M., Hodes G., Grätzel M.  $Sb_2S_3$ -Based Mesoscopic Solar Cell using an Organic Hole Conductor // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. P. 1524—1527. DOI:  $10.1021/\mathrm{jz}100308$
- 16. Kim H.–S., Lee C.–R., Im J.–H., Lee K.–B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.–J., Humphry–Baker R., Yum J.–H., Moser J. E., Gratzel M., Park N.–G. Lead Iodide Perovskite Sensitized All–Solid–State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9 % // Sci. Rep., 2012. V. 2. P. 591. DOI: 10.1038/srep00591
- 17. Etgar L., Gao P., Xue Z., Peng Q., Chandirun A. K., Liu B., Nazeeruddin Md. K., Grätzel M. Mesoscopic  $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$  Heterojunction Solar Cells // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134, N 42. P. 17396—17399. DOI: 10.1021/ja307789s
- 18. Lee M. M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T. N., Snaith H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso–Super-structured Organometal Halide Perovskites // Science. 2012. V. 338. P. 643—647. DOI: 10.1126/science.1228604
- 19. Stranks S., Eperon G. E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M. J. P., Leytens T., Herz L., Petrozza A., Snaith H. J. Electronhole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber // Science. 2013. V. 342. P. 341—343. DOI: 10.1126/science.1243982
- 20. Burschka J., Pellet N., Moon S.–J., Baker K. H., Gao P., Nazeeruddin M. K., Grätzel M. Sequential deposition as a route to high–performance perovskite–sensitized solar cells // Nature. 2013. V. 499. P. 316—319. DOI: 10.1038/nature12340
- 21. Burschka J. High performance solid-state mesoscopic solar cells. Ph.D. Thesis. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse, 2013. 145 p.
- 22. Liu M., Johnston M. B., Snaith H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition // Nature. 2013. V. 501. P. 395—398. DOI: 10.1038/nature12509
- 23. Qi Chen, Huanping Zhou, Ziruo Hong, Song Luo, Hsin-Sheng Duan, Hsin-Hua Wang, Yongsheng Liu, Gang Li, Yang Yang. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136, N 2. P. 622—625. DOI: 10.1021/ja411509g
- 24. Zhao Y., Zhu K. Three–step sequential solution deposition of  $PbI_2$ –free  $CH_3NH_3PbI_3$  perovskite // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3, N 17. P. 9086—9091. DOI: 10.1039/C4TA05384B
- 25. Wang J. T. W., Ball J. M., Barea E. M., Abate A., Alexander–Webber J. A., Huang J., Saliba M., Mora–Sero I., Biqueret J., Snaith H. J., Nicholas K. J. Low–Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO $_2$ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells // Nano Lett. 2014. V. 14, N 2. P. 724—730. DOI: 10.1021/nl403997a
- 26. Wojciechowski K., Saliba M., Leijtens T., Abate A., Snaith H. J. Sub–150 °C processed meso–superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7, N 3. P. 1142—1147. DOI: 10.1039/C3EE43707H
- 27. Seungchan Ryu, Jun Hong Noh, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Woon Seok Yang, Jangwon Seoa, Sang Il Seok. Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 2614—2618. DOI: 10.1039/C4EE00762J
- 28. Jeon N. J., Noh J. H., Kim Y. C., Yang W. S., Ryu S., Seok S. I. Solvent engineering for high–performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells // Nature Mater. 2014. V. 13. P. 897—903. DOI: 10.1038/nmat4014
- 29. Jeon N. J., Lee H. G., Kim Y. C., Seo J., Noh J. H., Lee J., Seok S. I. o–Methoxy substituents in spiro–OMeTAD for efficient inorganic–organic hybrid perovskite solar cells // Chem. Soc. 2014. V. 136, N 22. P. 7837—7840. DOI: 10.1021/ja502824c
- 30. Zhou H., Chen Q., Li G., Luo S., Song T. B., Duan H. S., Hong Z., You J., Liu Y., Yang Y. Photovoltaics. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells // Science. 2014. V. 345. P. 542—546. DOI: 10.1126/science.1254050
- 31. Snaith H. J. Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4, N 21. P. 3623—3630. DOI: 10.1021/jz4020162
- 32. Leo K. Perovskite photovoltaics: Signs of stability // Nature Nanotechnology. 2015. V. 10. P. 574—575. DOI: 10.1038/nnano.2015.139
- 33. Frost J. M., Butler K. T., Brivio F., Hendon Ch. H., van Schilfgaarde M., Walsh A. Atomistic Origins of High–Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells // Nano Lett. 2014. V. 14, N 5. P. 2584-2590. DOI: 10.1021/n1500390f

- 34. Yin W.-J., Shi T., Yan Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance // Advanced Mater. 2014. V. 26. P. 4653—4658. DOI: 10.1002/adma.201306281
- 35. Lee B., Chen Y., Fu D., Yi H. T., Czelen K., Najafov H., Podzorov V. Trap healing and ultralow–noise Hall effect at the surface of organic semiconductors // Nature Mater. 2013. V. 12. P. 1125—1129. DOI: 10.1038/nmat3781
- 36. Chen Y., Yi H. T., Wu X., Haroldson R., Gartstein Y. N., Rodionov Y. I., Tikhonov K. S., Zakhidov A., Zhu X.–Y., Podzorov V. Extended carrier lifetimes and diffusion in hybrid perovskites revealed by Hall effect and photoconductivity measurements // Nature Communications. 2016. V. 7. P. 12253. DOI: 10.1038/ncomms12253
- 37. Wang H., Valkunas L., Cao T., Whittaker–Brooks L., Fleming G. R. Coulomb Screening and Coherent Phonon in Methylammonium Lead Iodide Perovskites // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7, N 16. P. 3284—3289. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b01425
- 38. Wehrenfennig C., Eperon G. E., Johnston M. B., Snaith H. J., Herz L. M. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 1584—1589. DOI: 10.1002/adma.201305172
- 39. Pivrikas A., Neugebauer H., Sariciftci N. S. Charge Carrier Lifetime and Recombination in Bulk Heterojunction Solar Cells // IEEE J. of Selected topics in Quantum Electron. 2010. V. 16, N $\,6.$  P. 1746—1758. DOI: 10.1109/JSTQE.2010.2044978
- 40. Welles H. L. Uber die Casium- und Kalium-Bleihalogenide. New Haven (Conn., USA): Sheffield Scintific School, 1893. DOI: 10.1002/zaac.18930030124
- 41. Weber D.  $\rm CH_3NH_3SnBr_{3-x}$  (x=0-3), a  $\rm Sn(II)$ –System with the Cubic Perovskite Structure // Zeitschrift für Naturforschung B. 1978. V. 33, N 8. P. 862—865. DOI:  $10.1515/\rm znb$ -1978-0809
- 42. Weber D. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, a Pb(II)-System with the Cubic Perovskite Structure // Zeitschrift für Naturforschung B. 1978. V. 33, N 12. P. 1443—1445. DOI: 10.1515/znb-1978-1214
- 43. Mitzi D. B., Feild C. A., Harrison W. T. A., Guloy A. M. Conducting Tin halides with a layered organic-based perovskite structure // Nature. 1994. V. 369. P. 467—469. DOI: 10.1038/369467a0
- 44. Mitzi D. B. Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. P. 1—12. DOI: 10.1039/B007070J
- 45. Cheng Z., Lin J. Layered organic—inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering // Cryst. Eng. Comm. 2010. V. 12. P. 2646—2662. DOI: 10.1039/C001929A
- 46. Li Y. Y., Lin C. K., Zheng G. L., Cheng Z. Y., You H., Wang W. D., Lin J. Novel <110>-Oriented Organic-Inorganic Perovskite Compound Stabilized by N-(3-Aminopropyl)imidazole with Improved Optical Properties // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 3463—3469. DOI: 10.1021/cm060714u
- 47. Li Y. Y., Zheng G. L., Lin J. Synthesis, Structure, and Optical Properties of a Contorted <110>–Oriented Layered Hybrid Perovskite:  $C_3H_{11}SN_3PbBr_4$  // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. V. 10. P. 1689—1692. DOI: 10.1002/ejic.200700927
- 48. Zaleski J., Pietraszko A. Structure at 200 and 298 K and X-ray investigations of the phase transition at 242 K of  $[NH_2(CH_3)_2]_3Sb_2Cl_9$  (DMACA) // Acta Crystallogr. 1996. V. B52. P. 287—295. DOI: 10.1107/S0108768195010615
- 49. Burmistrov I. N., Kuznetsov D. V., Yudin A. G., Muratov D. S., Milyaeva S. I., Kostitsyn M. A., Gorshenkov M. V. Analysis of the effect of preparation conditions for potassium polytitanates on their morphological properties // Refract. Ind. Ceram. 2012. V. 52, N 6. P. 393—397. DOI: 10.1007/s11148-012-9437-y
- 50. Fedorov F. S., Varezhnikov A. S., Kiselev I., Kolesnichenko V. V., Burmistrov I. N., Sommer M., Fuchs D., Kübel C., Gorokhovsky A. V., Sysoev V. V. Potassium Polytitanategas—sensor study by Impedance Spectroscopy // Analytica Chimica Acta. 2015. V. 897. P. 81—86. DOI: 10.1016/j.aca.2015.09.029
- 51. Xiaoyan Gan, Ou Wang, Keyong Liu, Xiangjun Du, Liling Guo, Hanxing Liu. 2D homologous organic—inorganic hybrids as light—absorbers for planer and nanorod—based perovskite solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2017. V. 162. P. 93—102. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.12.047
- 52. Saparov B., Hong F., Sun J. P., Duan H. S., Meng W., Cameron S., Hill I. G., Yan Y., Mitzi D. B. Thin–film preparation and characterization of  $Cs_3Sb_2I_9$ : a lead–free layered perovskite semiconductor // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 5622—5632. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01989

- 53. Cao D. H., Stoumpos C. C., Farha O. K., Hupp J. T., Kanatzidis M. G. 2D Homologous Perovskites as Light–Absorbing Materials for Solar Cell Applications // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137, N 24. P. 7843—7850. DOI: 10.1021/jacs.5b03796
- 54. Cortecchia D., Dewi H. A., Yin J., Bruno A., Chen S., Baikie T., Boix P. P., Grätzel M., Mhaisalkar S., Soci C. Lead–free  $\rm MA_2CuCl_xBr_{4-x}$  hybrid perovskites // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 1044—1052. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01896
- 55. Yao K., Wang X., Xu Y., Li F., Zhou L. Multilayered perovskite materials based on polymeric–ammonium cations for stable large–area solar cell // Chem. Mater. 2016. V. 28, N 9. P. 3131—3138. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00711
- $56.~Xiao\ Z., Meng\ W., Saparov\ B., Duan\ H.\ S., Wang\ C., Feng\ C., Liao\ W.\ Q., Ke\ W., Zhao\ D., Wang\ J. Photovoltaic properties of two-dimensional (CH<math display="inline">_3$ NH $_3$ ) $_2$ Pb(SCN) $_2$ I $_2$ perovskite: a combined experimental and density–functional theory study // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7, N7.~P.~1213—1218. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b00248
- 57. Smith I. C., Hoke E. T., Solis–Ibarra D., McGehee M. D., Karunadasa H. I. A Layered Hybrid Perovskite Solar–Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability // Angew. Chemie. 2014. V. 126, N 42. P. 11414—11417. DOI: 10.1002/ange.201406466
- 58. Shuping Pang, Hao Hu, Jiliang Zhang, Siliu Lv, Yaming Yu, Feng Wei, Tianshi Qin, Hongxia Xu, Zhihong Liu, Guanglei Cui.  $\mathrm{NH_2CH=NH_2PbI_3}$ : An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells // Chem. Mater. 2014. V. 26, N 3. P. 1485—1491. DOI:  $10.1021/\mathrm{cm}404006\mathrm{p}$
- 59. Bednorz J. G., Muller K. A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba—La—Cu—O system // Z. Phys.B. Condens. Matter. 1986. V. 64. P. 189—193. DOI: 10.1007/BF01303701
- 60. Green M. A., Ho–Baillie A., Snaith H. J. The emergence of perovskite solar cells // Nature Photonics. 2014. V. 8. P. 506—514. DOI: 10.1038/nphoton.2014.134
- 61. Goldschmidt V. M. Die Gesetze der Krystallochemie // Naturwissenschaften. 1926. V. 14, N 21. P. 477—485. DOI: 10.1007/ BF01507527
- 62. Xing G., Mathews N., Sun S., Lim S. S., Lam Y. M., Gratzel M., Mhaisalkar S., Sum T. C. Long–range balanced electron– and hole–transport lengths in organic–inorganic  $CH_3NH_3PbI_3$  // Science. 2013. V. 342. P. 344—347. DOI: 10.1126/science.1243167
- 63. Sun S., Salim T., Mathews N., Duchamp M., Boothroyd C., Xing G., Sum T. C., Lam Y. M. The origin of high efficiency in low–temperaturesolution–processable bilayer organometal halide hybrid solar cells // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 399—407. DOI: 10.1039/C3EE43161D
- $6\dot{4}.$  Tanaka K., Takahashi T., Kondo T., Umeda K., Ema K., Umebayashi T., Asai K., Uchida K., Miura N. Bandgap and exciton binding energies in lead–iodide–based natural quantum–well crystals. Part I // Jpn. J. Appl. Phys., 2005. V. 44. P. 5923—5932. DOI:  $10.1143/\mathrm{JJAP}/44/5923$
- 65. Tanaka K., Takahoshi T., Ban T., Kando T., Uchida K., Miura N. Comparative study on the excitons in lead–halide–based perovskite–type crystals CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> // Solid State Communications. 2003. V. 127, N 9—10. P. 619—623. DOI: 10.1016/S0038-1098(03)00566-0
- 66. Qianqian Lin, Ardalan Armin, Ravi Chandra Raju Nagiri, Paul L. Burn, Paul Meredith. Electro-optics of perovskite solar cells // Nature Photonics. 2015. V. 9. P. 106—112. DOI: 10.1038/nphoton.2014.284
- 67. Kim H.-S., Mora-Sero I., Gonzales-Pedro V., Fabregat-Santiago F., Juarez-Perez E. J., Park N.-G., Bisquert J. Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 2242. DOI: 10.1038/ncomms3242
- 68. Tilchin J., Dirin D. N., Maikov G. I., Sashchiuk A., Kovalenko M. V., Lifshitz E. Hydrogen–like Wannier–Mott excitons in single crystal of methylammonium lead bromide perovskite // ACS Nano, 2016. V. 10, N 6. P. 6363—6371. DOI: 10.1021/acsnano.6b02734
- 69. Kutes Y., Ye L., Zhou Yu., Pang Sh., Huey B. D., Padture N. P. Direct Observation of Ferroelectric Domains in Solution—Processed CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Thin Films // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5, N 19. P. 3335—3339. DOI: 10.1021/jz501697b
- 70. D'Innocenzo N., Grancini G., Alcocer M. J. P., Kandada A.R.S., Stranks S. D., Lee M. M., Launzani G., Snaith H. S., Petrozza A. Excitons versus free charges in organo–lead tri–halide perovskites // Nature Commiations. 2014. V. 5. P. 3586. DOI: 10.1038/ncomms4586
- 71. Niu G., Guo X., Wang L. Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3, N 17. P. 8970—8980. DOI: 10.1039/C4TA04994B

- 72. Roiland C., Trippe–Allard G., Jemli K., Alonso B., Ameline J.–C., Gautier R., Bataille T., Le Polles L., Deleporte E., Even J., Katan C. Multinuclear NMR as a tool for studying local order and dynamics in  $\mathrm{CH_3NH_3Pb}X_3$  ( $X=\mathrm{Cl}$ , Br, I) hybrid perovskites // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 27133—27142. DOI: 10.1039/C6CP02947G
- 73. Yu H., Wang F., Xie F., Li W., Chen J., Zhao N. The role of chlorine in the formation process of «CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>» perovskite // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. P. 7102—7108. DOI: 10.1002/ad-fm.201401872
- 74. Koh T. M., Fu K., Fang Y., Chen S., Sum T. C., Mathews N., Mhaisalkar S. G., Boix P. P., Baikie T. Formamidinium—Containing Metal—Halide: An Alternative Material for Near—IR Absorption Perovskite Solar Cells // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 118. P. 16458—16462. DOI: 10.1021/jp411112k
- 75. Eperon G. E., Stranks S. D., Menelaou C., Johnston M. B., Herz L. M., Snaith H. J. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 982—988. DOI: 10.1039/C3EE43822H
- 76. Pellet N., Gao P., Gregori G., Yang T.–Y., Nazeeruddin M. K., Maier J., Grätzel M. Mixed–organic–cation perovskite photovoltaics for enhanced solar–light harvesting // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53, N 12. P. 3151—3157. DOI: 10.1002/anie.201309361
- 77. Salim T., Sun S., Abe Y., Krishna A., Grinsdebe A. C., Lam Y. M. Perovskite–based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 3, N 17. P. 8943—8969. DOI: 10.1039/C4TA05226a
- 78. Kumar M. H., Yantara N., Dharani S., Graetzel M., Mhaisalkar S., Boix P. P., Mathews N. Flexible, low–temperature, solution processed ZnO–based perovskite solid state solar cells // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 11089—11091. DOI: 10.1039/C3CC46534A
- 79. Liu D., Kelly T. L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room–temperatur esolution processing techniques // Nature Photonics. 2014. V. 8. P. 133—138. DOI:10.1038/nphoton.2013.342
- 80. Graetzel M., Janssen R. A. J., Mitzi D. B., Sargent E. H. Materials interface engineering for solution–processed photovoltaics // Nature. 2012. V. 488. P. 304—312. DOI: 10.1038/nature11476
- 81. Krebs F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2009. V. 93, N 4. P. 394—412. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.10.004
- 82. Barkhouse D. A. R., Gunawan O., Gotmen T., Todorov T. K., Mitzi D. B. Device characteristics of a 10.1 % hydrazine–processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$  solar cell // Prog. Photovolt: Res. Appl. 2012. V. 20, N 1. P. 6—11. DOI: 10.1002/pip.1160
- 83. Todorov T. K., Gunawan O., Gokmen T., Mitzi D. B. Solution–processed Cu(In,Ga)(S,Se) $_2$  absorber yielding a 15.2 % efficient solar cell // Prog. Photovolt: Res. Appl. 2013. V. 21, N 1. P. 82—87. DOI: 10.1002/pip.1253
- 84. Kim H.-B., Choi H., Jeong J., Kim S., Walker B., Song S., Kim J. Y. Mixed solvents for the optimization of morphology in solution-processed, inverted-type perovskite/fullerene hybrid solar cells // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 6679—6683. DOI: 10.1039/C4NR00130C
- 85. Xiao M., Huang F., Huang W., Dkhissi Y., Zhu Y., Etheridge J., Gray–Weale A., Bach U., Cheng Y.–B., Spiccia L. A fast deposition–crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin–film solar cells // Angew. Chem., Int. Ed. 2014. V. 53. P. 9898—9903. DOI: 10.1002/anie.201405334
- 86. Huang F., Dkhissi Y., Huang W., Xiao M., Benesperi I., Rubanov S., Zhu Y., Lin X., Jiang L., Zhou Y., Gray—Weale A., Etheridge J., McNeill C. R., Caruso R. A., Bach U., Spiccia L., Cheng Y.—B. Gas—assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells // Nano Energy. 2014. V. 10. P. 10—18. DOI: 10.1016/j. nanoen.2014.08.015
- 87. Yin W.-J., Yang J.-H., Kang J., Yanb Y., Wei S.-H. Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review // A Theoretical Review. J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3, N 17. P. 8926—8942. DOI: 10.1039/c4ta05033a
- 88. Yin W.-J., Shi T., Yan Y. Unusual defect physics in  $CH_3NH_3PbI_3$  perovskite solar cell absorber // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104, N 6. P. 063903. DOI: 10.1063/1.4864778
- 89. Li G., Yao Y., Yang H., Shrotriya V., Yang G., Yang Y. «Solvent annealing» effect in polymer solar cells based on poly(3–hexylthiophene) and methanofullerenes // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17, N 10. P. 1636—1644. DOI: 10.1002/adfm.200600624

- 90. Xiao Z., Dong Q., Bi C., Shao Y., Yuan Y., Huang J. Solvent Annealing of Perovskite–Induced Crystal Growth for Photovoltaic–Device Efficiency Enhancement // Adv. Mater. 2014. V. 26, N 37. P. 6503—6509. DOI: 10.1002/adma.201401685
- 91. Di Giacomo F., Razza S., Matteocci F., D'Epifanio A., Licoccia S., Brown T. M., Di Carlo A. High efficiency  $\mathrm{CH_3NH_3PbI_{(3\to x)}Cl_x}$  perovskite solar cells with poly(3–hexylthiophene) hole transport layer // J. Power Sources. 2014. V. 251. P. 152—156. DOI: 10.1016/j. jpowsour.2013.11.053
- 92. Williams S. T., Zuo F., Chueh C.–C., Liao C.–Y., Liang P.–W., Jen A. K.–Y. Role of chloride in the morphological evolution of organo–lead halide perovskite thin films // ACS Nano. 2014. V. 8, N 10. P. 10640-10654. DOI: 10.1021/nn5041922
- 93. Du M. H. Efficient carrier transport in halide perovskites: theoretical perspectives // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 9091—9098. DOI: 10.1039/C4TA01198H
- 94. Mosconi E., Ronca E., De Angelis F. First–Principles Investigation of the  $TiO_2/Organohalide$  Perovskites Interface: The Role of Interfacial Chlorine // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 2619—2625. DOI: 10.1021/jz501127k
- 95. Seo J., Park S., Kim Y. Ch., Jeon N. J., Noh J. H., Yoon S. C., Seok S. I. Benefits of Very Thin PCBM and LiF Layer for Solution—Processed P–I–N Perovskite Solar Cells // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7, N 8. P. 2642—2646. DOI: 10.1039/C4EE01216J
- 96. Gale J. D., Rohl A. L. The General Utility Lattice Program (GULP) // Mol. Simul. 2003. V. 29. P. 291—341. DOI: 10.1080/0892702031000104887
- 97. Scanlon D. O., Dunnill Ch. W., Buckeridge J., Shevlin S. A., Logsdail A. J., Woodley S. M., Catlow C. R. A., Powell M. J., Palgrave R. G., Parkin I. P., Watson G. W., Keal Th. W., Sherwood P., Walsh A., Sokol A. A. Band alignment of rutile and anatase  ${\rm TiO}_2$  // Nature Mater. 2013. V. 12. P. 798—801. DOI: 10.1038/nmat3697
- 98. Walsh A., Butler K. T. Prediction of Electron Energies in Metal Oxides // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. P. 364—372. DOI: 10.1021/ar400115x
- 99. Brivio R., Walker A. B., Walsh A. Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high–efficiency thin–film photovoltaics from first–principles // APL Mater. 2013. V. 1, N 4. P. 042111. DOI: 10.1063/1.4824147
- 100. Brivio F., Butler K. T., Walsh A., van Schilfgaarde M. Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2014. V. 89. P. 155204. DOI:10.1103/PhysRevB.89.155204
- 101. Bordello I., Cantele G., Ninno D. Ab initio investigation of hybrid organic–inorganic perovskites based on tin halides // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 235214. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.235214
- 102. Yin W. J., Wu Y. L., Wei S. H., Noun R., Al–Jassim M. M., Yan Y. F. Engineering grain boundaries in  $\text{Cu}_2$  ZnSnSe $_4$  for better cell performance: a first–principle study // Adv. Energy Mater. 2014. V. 4. P. 1300712. DOI: 10.1002/aenm.201300712
- 103. Mosconi E., Amat A., Nazeeruddin Md. K., Grätzel M., De Angelis F. First–principles modeling of mixed halide organometal perovskites for photovoltaic applications // Phys. Chem. C. 2013. V. 117, N 27. P. 13902—13913. DOI: 10.1021/jp4048659
- 104. Colella S., Mosconi E., Fedeli P., Listorti A., Gazza F., Orlandi F., Ferro P., Besagni T., Rizzo A., Calestani G., Gigli G., De Angelis F., Mosca R. MAPbI $_{3-x}Cl_x$  Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 4613—4618. DOI: 10.1021/cm402919x
- 105. Roiati V., Mosconi E., Listorti A., Colella S., Gigli G., De Angelis F. Stark Effect in Perovskite/TiO $_2$  Solar Cells: Evidence of Local Interfacial Order // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 2168—2174. DOI: 10.1021/nl500544c
- 106. Quarti C., Grancini G., Mosconi E., Bruno P., Ball J. M., Lee M. M., Snaith H. J., Petrozza A., De Angelis F. The Raman Spectrum of the  $\rm H_3NH_3PbI_3$  Hybrid Perovskite: Interplay of Theory and Experimen // Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 279—284. DOI: 10.1021/jz402589q
- 107. Umari P., Mosconi E., De Angelis F. Relativistic GW calculations on  $CH_3NH_3PbI_3$  and  $CH_3NH_3SnI_3$  perovskites for solar cell applications // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 4467. DOI: 10.1038/srep04467
- 108. De Angelis F. Modeling materials and processes in hybrid/organic photovoltaics: from dye–sensitized to perovskite solar cells // Ace. Chem. Res. 2014. V. 47, N 11. P. 3349—3360. DOI: 10.1021/ar500089n

- 109. Amat A., Mosconi E., Ronca E., Quarti C., Umari P., Nazeeruddin M. K., Gratzel M., De Angelis F. Cation—induced band—gap tuning in organohalide perovskites: Interplay of spin—orbit coupling and octahedra tilting // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 3608—3616. DOI:10.1021/nl5012992
- 110. Gottesman R., Haltzi E., Gouda L., Tirosh S., Bouhadana Y., Zaban A., Mosconi E., De Angelis F. Extremely Slow Photoconductivity Response of  $\mathrm{CH_3NH_3PbI_3}$  Perovskites Suggesting Structural Changes under Working Conditions // Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 2662—2669. DOI:  $10.1021/\mathrm{jz}501373\mathrm{f}$
- 111. Even J., Pedesseau L., Katan C. Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites // Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 11566—11572. DOI: 10.1021/jp503337a
- 112. Even J., Pedesseau L., Jancu J.–M., Katan C. Importance of spin-orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications // Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 2999—3005. DOI: 10.1021/jz401532q
- 113. Even J., Pedesseau L., Jancu J.–M., Katan C. DFT and  $k\cdot p$  modelling of the phase transitions of lead and tin halide perovskites for photovoltaic cells // Phys. Status Solidi RRL. 2014. V. 8, N 1. P. 31—35. DOI: 10.1002/pssr.201308183
- 114. Even J., Pedesseau L., Katan C. Understanding Quantum Confinement of Charge Carriersin Layered 2D Hybrid Perovskites // ChemPhysChem. 2014. V. 15, N 17. P. 3733—3741. DOI: 10.1002/cphc.201402428.
- 115. Even J., Pedesseau L., Tea E., Almosni S., Rolland A., Robert C., Jancu J.–M., Cornet C., Katan C., Guillemoles J.–F., Durand O. Density Functional Theory Simulations of Semiconductors for Photovoltaic Applications: Hybrid Organic–Inorganic Perovskites and III/V Heterostructures // Int. J. Photoenergy. 2014. V. 2014. P. 649408. DOI: 10.1155/2014/649408
- 116. Ball J. M., Lee M. M., Hey A., Snaith H. J. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells // Energy Environ. Sci. 2013. V. 6, N 13. P. 1739—1743. DOI: 10.1039/C3EE40810H
- 117. Baumann A., Tvingstedt K., Heiber M. C., Väth S., Momblona C., Bolink H. J., Dyakonov V. Persistent photovoltage in methylammonium lead iodide perovskite solar cells // APL Mater. 2014. V. 2, N 8. P. 081501. DOI: 10.1063/1.4885255
- 118. Оксенгендлер Б. Л., Марасулов М. В., Ашуров Н. Р. Рекомбинационная динамика в солнечных элементах на основе перовскита (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> // Международная конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы физики». Ташкент: ФТИ АНРУ3, 2015. С. 101—103.
- 119. Onsager L. Initial Recombination of Ions // Phys. Rev. 1938. V. 54, N 8. P. 554—557. DOI: 10.1103/PhysRev.54.554
- 120. Hummel A., Schmidt W. F. Ionization of dielectric liquids by high–energy radiation studied by means of electrical conductivity methods // Rad. Res. Rev. 1974. V. 5. P. 199—300.
- 121. Thomson J. J. Recombination of gaseous ions, the chemical combination of gases, and monomolecular reactions // Phil. Mag. Ser. 6. 1924. V. 47, N 278. P. 337—378. DOI: 10.1080/14786442408634372
- 122. Бонч–Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. Москва, Наука, 1977.
- 123. Resta R. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach // Rev. Mod. Phys. 1994. V. 66, N 3. P. 899—915. DOI: 10.1103/RevModPhys.66.899
- 124. King–Smith R. D., Vanderbilt D. Theory of polarization of crystalline solids // Phys. Rev. B. 1993. V. 47, N 3. P. 1651—1654. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.1651
- 125. Dall'Olio S., Dovesi R., Resta R. Spontaneous polarization as a Berry phase of the Hartree–Fock wave function: The case of KNbO $_3$  // Phys. Rev. B. 1997. V. 56, N 16. P. 10105—10114. DOI: 10.1103/ PhysRevB.56.10105
- 126. Grinberg I., West D. V., Torres M., Gou G., Stein D. M., Wu L., Chen G., Gallo E. M., Akbashev A. R., Davies P. K., Spanier J. E., Rappe A. M. Perovskite oxides for visible–light–absorbing ferroelectric and photovoltaic materials // Nature. 2013. V. 503. P. 509—512. DOI: 10.1038/nature12622
- 127. Zhang S. B., Wei S.-H., Zunger A., Katayama–Yoshida H. Defect physics of the CuInSe $_2$  chalcopyrite semiconductor // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 9642. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.9642
- 128. Persson C., Zunger A. Anomalous grain boundary physics in polycrystalline CuInSe<sub>2</sub>: the existence of a hole barrier // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 266401. DOI: 10.1103/PhysRev-Lett.91.266401

- 129. Zhao Y., Zhu K. Optical bleaching of perovskite (CH $_3$ NH $_3$ ) PbI $_3$  through room–temperature phase transformation induced by ammonia // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 1605—1607. DOI: 10.1039/C3CC48522F
- 130. Agmon N. The Grotthuss mechanism // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 244, N 5-6. P. 456-462. DOI: 10.1016/0009-2614(95)00905-J
- 131. Schoonman J. Organic–inorganic lead halide perovskite solar cell materials: A possible stability problem // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 619. P. 193—195. DOI:10.1016/j.cplett.2014.11.063
- 132. Oksengendler B. L., Ismailova O. B., Marasulov M. B., Urolov Z. On the degradation mechanism of functioning solar cells based on organic-inorganic perovskites // Appl. Solar Energy. 2014. V. 50, N 4. P. 255—259. DOI: 10.3103/S0003701X14040100
- 133. Snaith H. J., Abate A., Ball J. M., Eperon G. E., Leijtens T., Noel N. K., Stranks S. D., Wang J. T.-W., Wojciechowski K., Zhang W. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells // Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 1511—1515. DOI: 10.1021/jz500113x
- 134. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966. 478 с.

- 135. Piprek J. Semiconductor Optoelectronic Devices. Introduction to Physics and Simulations. Amsterdam: Academic Press, 2003
- 136. Alturaif H. A., ALOthman Z. A., Shapter J. G., Wabaidur S. M. Use of carbon nanotubes (CNTs) with polymers in solar cells // Molecules. 2014. V. 19, N 11. P. 17329—17344. DOI: 10.3390/molecules191117329
- 137. Tan K. W., Moore D. T., Saliba M., Sai H., Estroff L. A., Hanrath T., Snaith H. J., Wiesner U. Thermally induced structural evolution and performance of mesoporous block copolymer–directed alumina perovskite solar cells // ACS Nano. 2014. V. 8, N 5. P. 4730—4739. DOI: 10.1021/nn500526t
- 138. Ulbricht R., Lee S. B., Jiang X., Inoue K., Zhang M., Fang Sh., Baughman R. H., Zakhidov A. A. Transparent carbon nanotube sheets as 3–D charge collectors in organic solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2007. V. 91, N 5. P. 416—419. DOI: 10.1016/j.solmat.2006.10.002
- 139. Cook A. B., Yuen J. D., Micheli J. W., Nasibulin A. G., Zakhidov A. Ambient method for the production of an ionically gated carbon nanotube common cathode in tandem organic solar cells // J. Vis. Exp. 2014. V. 93. P. e52380. DOI: 10.3791/52380

 $\label{eq:linear_property} \textit{Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki} = \textit{Materials of Electronics Engineering.} \ 2017, \ vol. \ 20, \ no. \ 3, \ pp. \ 153-193. \\ \text{DOI: } 10.17073/1609-3577-2017-3-153-193. \\$ 

### Current state and perspectives for organo-halide perovskite solar cells: Crystal structures and thin film formation, morphology, processing, degradation, stability improvement by carbon nanotubes

N. Ashurov<sup>1</sup>, B. L. Oksengendler<sup>1</sup>, S. E. Maksimov<sup>1</sup>, S. Rashiodva<sup>1</sup>, A. R. Ishteev<sup>2</sup>, D. S. Saranin<sup>2</sup>, I. N. Burmistrov<sup>2</sup>, D. V. Kuznetsov<sup>2</sup>, A. A. Zakhisov<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Science Centre of Chemistry and Physics of Polymers, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, 7b A. Kadyri Str., Tashkent 100128, Uzbekistan

<sup>2</sup> Energy Efficiency Center, National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119049, Russia

> <sup>3</sup> Department of Physics, University of Texas at Dallas, 800 West Campbell Road, Richardson, Texas 75080–3021, USA

**Abstract.** The fundamental problems of the modern state of the studies of organic–inorganic organo–halide perovskites (OHP) as basis for high efficiency thin film solar cells are discussed. Perovskite varieties and background properties are introduced. The chronology of development of the studies in this direction has been presented — structural aspects of these OHP perovskites, from early 2D to recent 3D MAPbl<sub>3</sub> perovskites and important technological aspects of smooth thin film structure creation by various techniques, such as solvent engineering, spin– and dip–coating, vacuum deposition, cation exchange approach, nanoimprinting (particularly, a many–sided role of polymers). The most important theoretical problems such as electronic structure of lattice, impurity and defect states in pure and mixed perovskites, suppressed electron–hole recombination, extra–long lifetimes, and diffusion lengths are analyzed. Degradation effects associated with moisture and photo irradiation, as well as degradation of metallic electrodes to OHP solar cells have been considered. The application of carbon nanostructures: carbon nanotubes (CNT) and graphene as stable semitransparent charge collectors to OHP perovskites is demonstrated on the example of original results of authors.

**Keywords:** perovskite, solar cell, photovoltaic, organic photovoltaic, stability, thin film, carbon, carbon nanotubes, graphene, polymer, nanoimprint

#### References

- 1. Mitzi D. B. Solution–processed inorganic semiconductors. J. Mater. Chem., 2004, vol. 14, pp. 2355—2365. DOI: 10.1039/B403482A
- 2. Mitzi D. B., Chondroudis K., Kagan C. R. Organic—inorganic electronics. J. Res. Dev., 2001, vol. 45, no. 1, pp. 29—45. DOI: 10.1147/rd.451.0029
- 3. Mitzi D. B., Wang S., Feild C. A., Chess C. A., Guloy A. M. Containing (110)—oriented perovskite sheets. *Science*, 1995, vol. 267, pp. 1473—1476. DOI: 10.1126/science.267.5203.1473
- 4. Mitzi D. B. Synthesis, structure, and properties of organic—inorganic perovskites and related materials. *Progress in Inorganic Chemistry*, 2007, vol. 48, pp. 1—121. DOI: 10.1002/9780470166499. ch1

#### Information about authors:

Nigmat Ashurov<sup>1</sup>; Boris L. Oksengendler<sup>1</sup>; Sergry E. Maksimov<sup>1</sup>; Sayyora Rashiodva<sup>1</sup>; Artur R. Ishteev<sup>2</sup>: (arturishteev@misis.ru); Danila S. Saranin<sup>2</sup>; Igor N. Burmistrov<sup>2</sup>; Denis V. Kuznetsov<sup>2</sup>; Anvar A. Zakhisov<sup>2,3</sup>

- 5.~ Kagan C. R., Mitzi D. B., Dimitrakopoulos C. D. Organic—Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin—Film Field—Effect Transistors.  $Science, 1999, \, {\rm vol.} \, 286, \, {\rm pp.} \, 945 947. \, {\rm DOI:} \, 10.1126/science.286.5441.945$
- 6. Stoumpos C. C., Mallinkas C. D., Kanatzidis M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near–Infrared Photoluminescent Properties. *Inorg. Chem.*, 2013, vol. 52, no. 15, pp. 9019—9038. DOI: 10.1021/ic401215x
- 7. Kojima A., Ikogami M., Teshima K., Miyasaka T. Highly luminescent lead bromide perovskite nanoparticles synthesize with porous alumina media. *Chem. Lett.*, 2012, vol. 41, no. 4, pp. 397—399. DOI: 10.1246/cl.2012.397
- 8. Kojima A., Teshima K., Miyasaka T., Shirai Y. Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by leadhalide compounds. In: *Proc. 210th ECS Meeting*, 2006, p. 397.
- 9. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible—light sensitizers for photovoltaic cells. J. Am. Chem. Soc., 2009, vol. 131, no. 17, pp. 6050—6051. DOI: 10.1021/ja809598r
- $10.~{\rm Im}$  J. H., Lee C. R., Park J. W., Park N. G.  $6.5\,\%$  efficient perovskite quantum–dot–sensitized solar cell.  $Nanoscale,\,2011,\,{\rm vol.}\,3,$  pp. 4088-4093. DOI: 10.1039/C1NR10867K
- 11. Robel I., Subramanian V., Kuno M., Kamat P.V. Quantum Dot Solar Cells. Harvesting Light Energy with CdSe Nanocrystals Molecularly Linked to Mesoscopic TiO<sub>2</sub> Films. J. Am. Chem. Soc., 2006, vol. 128, pp. 2385—2393. DOI: 10.1021/ja056494n
- 12. Sambur J. B., Novet T., Parkinson B. A. Multiple Exciton Collection in a Sensitized Photovoltaic System. *Science*, 2010, vol. 330, pp. 63—66. DOI: 10.1126/science.1191462
- 13. Zaban A., Mićić O. I., Gregg B. A., Nozik A. J. Photosensitization of Nanoporous  ${\rm TiO_2}$  Electrodes with InP Quantum Dots. Langmuir, 1998, vol. 14, pp. 3153—3156. DOI: 10.1021/la9713863
- 14. Yu P., Zhu K., Norman A. G., Ferrere S., Frank A. J., Nozik A. J. Nanocrystalline  $TiO_2$  Solar Cells Sensitized with InAs Quantum Dots. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, pp. 25451—25454. DOI:  $10.1021/\mathrm{jp064817b}$
- 15. Moon S. J., Itzhaik Y., Yum J.-H., Zakeeruddin S. M., Hodes G., Graätzel M. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Based Mesoscopic Solar Cell using an Organic Hole Conductor. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, vol. 1, pp. 1524—1527. DOI:  $10.1021/\mathrm{jz}100308$
- 16. Kim H.-S., Lee C.-R., Im J.-H., Lee K.-B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Yum J.-H., Moser J. E., Gratzel M., Park N.-G. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9 %. Sci. Rep., 2012, vol. 2, p. 591. DOI: 10.1038/srep00591
- 17. Etgar L., Gao P., Xue Z., Peng Q., Chandirun A. K., Liu B., Nazeeruddin Md. K., Grätzel M. Mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, no. 42, pp. 17396—17399. DOI: 10.1021/ja307789s
- 18. Lee M. M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T. N., Snaith H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso–Super-structured Organometal Halide Perovskites. *Science*, 2012, vol. 338, pp. 643—647. DOI: 10.1126/science.1228604
- 19. Stranks S., Eperon G. E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M. J. P., Leytens T., Herz L., Petrozza A., Snaith H. J. Electronhole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 2013, vol. 342, pp. 341—343. DOI: 10.1126/science.1243982
- 20. Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Baker K. H., Gao P., Nazeeruddin M. K., Grätzel M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, vol. 499, pp. 316—319. DOI: 10.1038/nature12340
- 21. Burschka J. High performance solid–state mesoscopic solar cells. Ph.D. Thesis. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse, 2013, 145 p.
- 22. Liu M., Johnston M. B., Snaith H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, vol. 501, pp. 395—398. DOI: 10.1038/nature12509
- 23. Qi Chen, Huanping Zhou, Ziruo Hong, Song Luo, Hsin–Sheng Duan, Hsin–Hua Wang, Yongsheng Liu, Gang Li, Yang Yang. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor–Assisted Solution Process. J. Am. Chem. Soc., 2014, vol. 136, no. 2, pp. 622—625. DOI: 10.1021/ja411509g
- 24. Zhao Y., Zhu K. Three–step sequential solution deposition of  $PbI_2$ –free  $CH_3NH_3PbI_3$  perovskite. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, no. 17, pp. 9086—9091. DOI: 10.1039/C4TA05384B

- 25. Wang J. T. W., Ball J. M., Barea E. M., Abate A., Alexander–Webber J. A., Huang J., Saliba M., Mora–Sero I., Biqueret J., Snaith H. J., Nicholas K. J. Low–Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO $_2$ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, no. 2, pp. 724—730. DOI: 10.1021/nl403997a
- 26. Wojciechowski K., Saliba M., Leijtens T., Abate A., Snaith H. J. Sub–150 °C processed meso–superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, no. 3, pp. 1142—1147. DOI: 10.1039/C3EE43707H
- 27. Seungchan Ryu, Jun Hong Noh, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Woon Seok Yang, Jangwon Seoa, Sang Il Seok. Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open–circuit voltage and fill factor. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, pp. 2614—2618. DOI: 10.1039/C4EE00762J
- 28. Jeon N. J., Noh J. H., Kim Y. C., Yang W. S., Ryu S., Seok S. I. Solvent engineering for high–performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Mater.*, 2014, vol. 13, pp. 897—903. DOI: 10.1038/nmat4014
- 29. Jeon N. J., Lee H. G., Kim Y. C., Seo J., Noh J. H., Lee J., Seok S. I. o-Methoxy substituents in spiro-OMeTAD for efficient inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no. 22, pp. 7837—7840. DOI: 10.1021/ja502824c
- 30. Zhou H., Chen Q., Li G., Luo S., Song T. B., Duan H. S., Hong Z., You J., Liu Y., Yang Y. Photovoltaics. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 2014, vol. 345, no. 6196, pp. 542—546. DOI: 10.1126/science.1254050
- 31. Snaith H. J. Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, no. 21, pp. 3623—3630. DOI: 10.1021/jz4020162
- 32. Leo K. Perovskite photovoltaics: Signs of stability. *Nature Nanotechnology*, 2015, vol. 10, pp. 574—575. DOI: 10.1038/nnano.2015.139
- 33. Frost J. M., Butler K. T., Brivio F., Hendon Ch. H., van Schilfgaarde M., Walsh A. Atomistic Origins of High–Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, no. 5, pp. 2584—2590. DOI: 10.1021/nl500390f
- 34. Yin W.-J., Shi T., Yan Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance. *Advanced Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 4653—4658. DOI: 10.1002/adma.201306281
- 35. Lee B., Chen Y., Fu D., Yi H. T., Czelen K., Najafov H., Podzorov V. Trap healing and ultralow–noise Hall effect at the surface of organic semiconductors. *Nature Mater.*, 2013, vol. 12, pp. 1125—1129. DOI: 10.1038/nmat3781
- 36. Chen Y., Yi H. T., Wu X., Haroldson R., Gartstein Y. N., Rodionov Y. I., Tikhonov K. S., Zakhidov A., Zhu X.—Y., Podzorov V. Extended carrier lifetimes and diffusion in hybrid perovskites revealed by Hall effect and photoconductivity measurements. *Nature Communications*, 2016, vol. 7, p. 12253. DOI: 10.1038/ncomms12253
- 37. Wang H., Valkunas L., Cao T., Whittaker–Brooks L., Fleming G. R. Coulomb Screening and Coherent Phonon in Methylammonium Lead Iodide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, vol. 7, no. 16, pp. 3284—3289. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b01425
- 30. Wehrenfennig C., Eperon G. E., Johnston M. B., Snaith H. J., Herz L. M. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites. *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 1584—1589. DOI: 10.1002/adma.201305172
- 39. Pivrikas A., Neugebauer H., Sariciftci N. S. Charge Carrier Lifetime and Recombination in Bulk Heterojunction Solar Cells. *IEEE J. of Selected topics in Quantum Electron.*, 2010, vol. 16, no. 6, pp. 1746—1758. DOI: 10.1109/JSTQE.2010.2044978
- $40.\ Welles\,H.\,L.\,Uber\,die\,Casium-\,und\,Kalium-Bleihalogenide.$  Sheffield Scintific School, New Haven, Conn., 1893. DOI: 10.1002/ zaac.18930030124
- 41. Weber D.  $\rm CH_3NH_3SnBr_{3-x}~(x=0-3)$ , a  $\rm Sn(II)$ –System with the Cubic Perovskite Structure. Zeitschrift für Naturforschung B, 1978, vol. 33, no. 8, pp. 862—865. DOI:  $10.1515/\rm znb-1978-0809$
- 42. Weber D.  $\rm CH_3NH_3PbX_3$ , a Pb(II)–System with the Cubic Perovskite Structure. Zeitschrift für Naturforschung B, 1978, vol. 33, no. 12, pp. 1443—1445. DOI: 10.1515/znb-1978-1214
- 43. Mitzi D. B., Feild C. A., Harrison W. T. A., Guloy A. M. Conducting Tin halides with a layered organic–based perovskite structure. *Nature*, 1994, vol. 369, pp. 467—469. DOI: 10.1038/369467a0
- 44. Mitzi D. B. Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, pp. 1—12. DOI: 10.1039/B007070J

- 45. Cheng Z., Lin J. Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering. *Cryst. Eng. Comm.*, 2010, vol. 12, pp. 2646—2662. DOI: 10.1039/C001929A
- 46. Li Y. Y., Lin C. K., Zheng G. L., Cheng Z. Y., You H., Wang W.D., Lin J. Novel <110>—Oriented Organic—Inorganic Perovskite Compound Stabilized by N—(3—Aminopropyl)imidazole with Improved Optical Properties. *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, pp. 3463—3469. DOI: 10.1021/cm060714u
- 47. Li Y. Y., Zheng G. L., Lin J. Synthesis, Structure, and Optical Properties of a Contorted <110>-Oriented Layered Hybrid Perovskite: C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>SN<sub>3</sub>PbBr<sub>4</sub>. Eur. J. Inorg. Chem., 2008, vol. 10, pp. 1689—1692. DOI: 10.1002/ejic.200700927
- 48. Zaleski J., Pietraszko A. Structure at 200 and 298 K and X–ray investigations of the phase transition at 242 K of  $[\mathrm{NH_2(CH_3)_2}]_3\mathrm{Sb_2Cl_9}$  (DMACA). *Acta Crystallogr.*, 1996, vol. B52, pp. 287—295. DOI: 10.1107/S0108768195010615
- 49. Burmistrov I. N., Kuznetsov D. V., Yudin A. G., Muratov D. S., Milyaeva S. I., Kostitsyn M. A., Gorshenkov M. V. Analysis of the effect of preparation conditions for potassium polytitanates on their morphological properties. *Refract. Ind. Ceram.*, 2012, vol. 52, no. 6, pp. 393—397. DOI: 10.1007/s11148-012-9437-y
- 50. Fedorov F. S., Varezhnikov A. S., Kiselev I., Kolesnichenko V. V., Burmistrov I. N., Sommer M., Fuchs D., Kübel C., Gorokhovsky A. V., Sysoev V. V. Potassium Polytitanategas—sensor study by Impedance Spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 2015, vol. 897, pp. 81—86. DOI: 10.1016/j.aca.2015.09.029
- 51. Xiaoyan Gan, Ou Wang, Keyong Liu, Xiangjun Du, Liling Guo, Hanxing Liu. 2D homologous organic–inorganic hybrids as light–absorbers for planer and nanorod–based perovskite solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, vol. 162, pp. 93—102. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.12.047
- 52. Saparov B., Hong F., Sun J. P., Duan H. S., Meng W., Cameron S., Hill I. G., Yan Y., Mitzi D. B. Thin–film preparation and characterization of  $Cs_3Sb_2I_9$ : a lead–free layered perovskite semiconductor. Chem. Mater., 2015, vol. 27, pp. 5622—5632. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01989
- 53. Cao D. H., Stoumpos C. C., Farha O. K., Hupp J. T., Kanatzidis M. G. 2D Homologous Perovskites as Light–Absorbing Materials for Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, no. 24, pp. 7843—7850. DOI: 10.1021/jacs.5b03796
- 54. Cortecchia D., Dewi H. A., Yin J., Bruno A., Chen S., Baikie T., Boix P. P., Grätzel M., Mhaisalkar S., Soci C. Lead–free  $MA_2CuCl_xBr_{4-x}$  hybrid perovskites. *Inorg. Chem.*, 2016, vol. 55, pp. 1044—1052. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01896
- 55. Yao K., Wang X., Xu Y., Li F., Zhou L. Multilayered perovskite materials based on polymeric–ammonium cations for stable large–area solar cell. *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, no. 9, pp. 3131—3138. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00711
- 56. Xiao Z., Meng W., Saparov B., Duan H. S., Wang C., Feng C., Liao W. Q., Ke W., Zhao D., Wang J. Photovoltaic properties of two-dimensional (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pb(SCN)<sub>2</sub>I<sub>2</sub> perovskite: a combined experimental and density–functional theory study. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, vol. 7, no. 7, pp. 1213—1218. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b00248
- 57. Smith I. C., Hoke E. T., Solis-Ibarra D., McGehee M. D., Karunadasa H. I. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angew. Chemie*, 2014, vol. 126, no. 42, pp. 11414—11417. DOI: 10.1002/ange.201406466
- 58. Shuping Pang, Hao Hu, Jiliang Zhang, Siliu Lv, Yaming Yu, Feng Wei, Tianshi Qin, Hongxia Xu, Zhihong Liu, Guanglei Cui.  $\mathrm{NH_2CH}=\mathrm{NH_2PbI_3}$ : An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells. *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, no. 3, pp. 1485—1491. DOI:  $10.1021/\mathrm{cm}404006\mathrm{p}$
- 59. Bednorz J. G., Muller K. A. Possible high  $T_{\rm c}$  superconductivity in the Ba–La–Cu–O system. Z. Phys.B. Condens. Matter., 1986, vol. 64, pp. 189—193. DOI: 10.1007/BF01303701
- 60. Green M. A., Ho–Baillie A., Snaith H. J. The emergence of perovskite solar cells *Nature Photonics*, 2014, vol. 8, pp. 506—514. DOI: 10.1038/nphoton.2014.134
- 61. Goldschmidt V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 1926, vol. 14, no. 21, pp. 477—485. DOI: 10.1007/BF01507527
- 62. Xing G., Mathews N., Sun S., Lim S. S., Lam Y. M., Gratzel M., Mhaisalkar S., Sum T. C. Long-range balanced electron— and hole-transport lengths in organic—inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Science*, 2013, vol. 342, pp. 344—347. DOI: 10.1126/science.1243167
- 63. Sun S., Salim T., Mathews N., Duchamp M., Boothroyd C., Xing G., Sum T. C., Lam Y. M. The origin of high efficiency in

- low-temperaturesolution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells. *Energy Environ*. *Sci.*, 2014, vol. 7, pp. 399—407. DOI: 10.1039/C3EE43161D
- 64. Tanaka K., Takahashi T., Kondo T., Umeda K., Ema K., Umebayashi T., Asai K., Uchida K., Miura N. Bandgap and exciton binding energies in lead–iodide–based natural quantum–well crystals. Part I. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 44, pp. 5923—5932. DOI: 10.1143/JJAP/44/5923
- 65. Tanaka K., Takahoshi T., Ban T., Kando T., Uchida K., Miura N. Comparative study on the excitons in lead–halide–based perovskite–type crystals  ${\rm CH_3NH_3PbBr_3\ CH_3NH_3PbI_3}$ . Solid State Communications, 2003, vol. 127, no. 9–10, pp. 619—623. DOI: 10.1016/S0038–1098(03)00566–0
- 66. Qianqian Lin, Ardalan Armin, Ravi Chandra Raju Nagiri, Paul L. Burn, Paul Meredith. Electro–optics of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 2015, vol. 9, pp. 106—112. DOI: 10.1038/nphoton.2014.284
- 67. Kim H.–S., Mora–Sero I., Gonzales–Pedro V., Fabregat–Santiago F., Juarez–Perez E. J., Park N.–G., Bisquert J. Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin–absorber solar cells. *Nat. Commun.*, 2013, vol. 4, p. 2242. DOI: 10.1038/ncomms3242
- 68. Tilchin J., Dirin D. N., Maikov G. I., Sashchiuk A., Kovalenko M. V., Lifshitz E. Hydrogen–like Wannier–Mott excitons in single crystal of methylammonium lead bromide perovskite. *ACS Nano*, 2016, vol. 10, no. 6, pp. 6363—6371. DOI: 10.1021/acsnano.6b02734
- 69. Kutes Y., Ye L., Zhou Yu., Pang Sh., Huey B. D., Padture N. P. Direct Observation of Ferroelectric Domains in Solution—Processed CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Thin Films. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, vol. 5, no. 19, pp. 3335—3339. DOI: 10.1021/jz501697b
- 70. D'Innocenzo N., Grancini G., Alcocer M. J. P., Kandada A.R.S., Stranks S. D., Lee M. M., Launzani G., Snaith H. S., Petrozza A. Excitons versus free charges in organo–lead tri–halide perovskites. *Nature Committees*, 2014, vol. 5, p. 3586. DOI: 10.1038/ncomms4586
- 71. Niu G., Guo X., Wang L. Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, no. 17, pp. 8970—8980. DOI: 10.1039/C4TA04994B
- 72. Roiland C., Trippe–Allard G., Jemli K., Alonso B., Ameline J.–C., Gautier R., Bataille T., Le Polles L., Deleporte E., Even J., Katan C. Multinuclear NMR as a tool for studying local order and dynamics in  $\mathrm{CH_3NH_3PbX_3}$  ( $X=\mathrm{Cl}$ , Br, I) hybrid perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, vol. 18, pp. 27133—27142. DOI: 10.1039/C6CP02947G
- 73. Yu H., Wang F., Xie F., Li W., Chen J., Zhao N. The role of chlorine in the formation process of «CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>» perovskite. Adv. Funct. Mater., 2014, vol. 24, pp. 7102—7108. DOI: 10.1002/adfm.201401872
- 74. Koh T. M., Fu K., Fang Y., Chen S., Sum T. C., Mathews N., Mhaisalkar S. G., Boix P. P., Baikie T. Formamidinium—Containing Metal—Halide: An Alternative Material for Near—IR Absorption Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 118, pp. 16458—16462. DOI: 10.1021/jp411112k
- 75. Eperon G. E., Stranks S. D., Menelaou C., Johnston M. B., Herz L. M., Snaith H. J. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, pp. 982—988. DOI: 10.1039/C3EE43822H
- 76. Pellet N., Gao P., Gregori G., Yang T.-Y., Nazeeruddin M. K., Maier J., Grätzel M. Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, vol. 53, no. 12, pp. 3151—3157. DOI: 10.1002/anie.201309361
- 77. Salim T., Sun S., Abe Y., Krishna A., Grinsdebe A. C., Lam Y. M. Perovskite–based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 3, no. 17, pp. 8943—8969. DOI: 10.1039/C4TA05226a
- 78. Kumar M. H., Yantara N., Dharani S., Graetzel M., Mhaisalkar S., Boix P. P., Mathews N. Flexible, low–temperature, solution processed ZnO–based perovskite solid state solar cells. *Chem. Commun.*, 2013, vol. 49, pp. 11089—11091. DOI: 10.1039/C3CC46534A
- 79. Liu D., Kelly T. L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room–temperatur esolution processing techniques. *Nature Photonics*, 2014, vol. 8, pp. 133—138. DOI: 10.1038/nphoton.2013.342
- 80. Graetzel M., Janssen R. A. J., Mitzi D. B., Sargent E. H. Materials interface engineering for solution–processed photovoltaics. *Nature*, 2012, vol. 488, pp. 304—312. DOI: 10.1038/nature11476
- 81. Krebs F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. Sol. Energy

- Mater. Sol. Cells., 2009, vol. 93, no. 4, pp. 394—412. DOI: 10.1016/j. solmat.2008.10.004
- 82. Barkhouse D. A. R., Gunawan O., Gotmen T., Todorov T. K., Mitzi D. B. Device characteristics of a 10.1 % hydrazine–processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$  solar cell. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2012, vol. 20, no. 1, pp. 6—11. DOI: 10.1002/pip.1160
- 83. Todorov T. K., Gunawan O., Gokmen T., Mitzi D. B. Solution–processed Cu(In,Ga)(S,Se) $_2$  absorber yielding a 15.2 % efficient solar cell. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2013, vol. 21, no. 1, pp. 82—87. DOI: 10.1002/pip.1253
- 84. Kim H.-B., Choi H., Jeong J., Kim S., Walker B., Song S., Kim J. Y. Mixed solvents for the optimization of morphology in solution–processed, inverted–type perovskite/fullerene hybrid solar cells. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, pp. 6679—6683. DOI: 10.1039/C4NR00130C
- 85. Xiao M., Huang F., Huang W., Dkhissi Y., Zhu Y., Etheridge J., Gray-Weale A., Bach U., Cheng Y.-B., Spiccia L. A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, vol. 53, pp. 9898—9903. DOI: 10.1002/anie.201405334
- 86. Huang F., Dkhissi Y., Huang W., Xiao M., Benesperi I., Rubanov S., Zhu Y., Lin X., Jiang L., Zhou Y., Gray–Weale A., Etheridge J., McNeill C. R., Caruso R. A., Bach U., Spiccia L., Cheng Y.–B. Gas–assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells. *Nano Energy*, 2014, vol. 10, pp. 10—18. DOI: 10.1016/j. nanoen.2014.08.015
- 87. Yin W.–J., Yang J.–H., Kang J., Yanb Y., Wei S.–H. Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review. A Theoretical Review.  $J.\ Mater.\ Chem.\ A,\ 2015,\ vol.\ 3,\ no.\ 17,\ pp.\ 8926—8942.$  DOI: 10.1039/c4ta05033a
- 88. Yin W.-J., Shi T., Yan Y. Unusual defect physics in  $CH_3NH_3PbI_3$  perovskite solar cell absorber. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104, no. 6, p. 063903. DOI: 10.1063/1.4864778
- 89. Li G., Yao Y., Yang H., Shrotriya V., Yang G., Yang Y. «Solvent annealing» effect in polymer solar cells based on poly(3–hexylthiophene) and methanofullerenes. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, vol. 17, no. 10, pp. 1636—1644. DOI: 10.1002/adfm.200600624
- 90. Xiao Z., Dong Q., Bi C., Shao Y., Yuan Y., Huang J. Solvent Annealing of Perovskite–Induced Crystal Growth for Photovoltaic–Device Efficiency Enhancement. *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, no. 37, pp. 6503—6509. DOI: 10.1002/adma.201401685
- 91. Di Giacomo F., Razza S., Matteocci F., D'Epifanio A., Licoccia S., Brown T. M., Di Carlo A. High efficiency  $\mathrm{CH_3NH_3PbI_{(3\to x)}Cl_x}$  perovskite solar cells with poly(3–hexylthiophene) hole transport layer. *J. Power Sources*, 2014, vol. 251, pp. 152—156. DOI: 10.1016/j. jpowsour.2013.11.053
- 92. Williams S. T., Zuo F., Chueh C.–C., Liao C.–Y., Liang P.–W., Jen A. K.–Y. Role of chloride in the morphological evolution of organo–lead halide perovskite thin films. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, no. 10, pp. 10640—10654. DOI: 10.1021/nn5041922
- 93. Du M. H. Efficient carrier transport in halide perovskites: theoretical perspectives. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 9091—9098. DOI: 10.1039/C4TA01198H
- 94. Mosconi E., Ronca E., De Angelis F. First–Principles Investigation of the TiO<sub>2</sub>/Organohalide Perovskites Interface: The Role of Interfacial Chlorine. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, vol. 5, pp. 2619—2625. DOI: 10.1021/iz501127k
- 95. Seo J., Park S., Kim Y. Ch., Jeon N. J., Noh J. H., Yoon S. C., Seok S. I. Benefits of Very Thin PCBM and LiF Layer for Solution—Processed P–I–N Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, no. 8, pp. 2642—2646. DOI: 10.1039/C4EE01216J
- 96. Gale J. D., Rohl A. L. The General Utility Lattice Program (GULP). *Mol. Simul.*, 2003, vol. 29, pp. 291—341. DOI: 10.1080/0892702031000104887
- 97. Scanlon D. O., Dunnill Ch. W., Buckeridge J., Shevlin S. A., Logsdail A. J., Woodley S. M., Catlow C. R. A., Powell M. J., Palgrave R. G., Parkin I. P., Watson G. W., Keal Th. W., Sherwood P., Walsh A., Sokol A. A. Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>. Nature Mater., 2013, vol. 12, pp. 798—801. DOI: 10.1038/nmat3697 98. Walsh A., Butler K. T. Prediction of Electron Energies
- 98. Walsh A., Butler K. T. Prediction of Electron Energies in Metal Oxides. *Acc. Chem. Res.*, 2014, vol. 47, pp. 364—372. DOI: 10.1021/ar400115x
- 99. Brivio R., Walker A. B., Walsh A. Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles. *APL Mater.*, 2013, vol. 1, no. 4, p. 042111. DOI: 10.1063/1.4824147

- 100. Brivio F., Butler K. T., Walsh A., van Schilfgaarde M. Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2014, vol. 89, p. 155204. DOI:10.1103/PhysRevB.89.155204
- 101. Bordello I., Cantele G., Ninno D. Ab initio investigation of hybrid organic–inorganic perovskites based on tin halides. *Phys. Rev. B*, 2008, vol. 77, p. 235214. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.235214
- 102. Yin W. J., Wu Y. L., Wei S. H., Noun R., Al-Jassim M. M., Yan Y. F. Engineering grain boundaries in Cu<sub>2</sub> ZnSnSe<sub>4</sub> for better cell performance: a first-principle study. *Adv. Energy Mater.*, 2014, vol. 4, p. 1300712. DOI: 10.1002/aenm.201300712
- 103. Mosconi E., Amat A., Nazeeruddin Md. K., Grätzel M., De Angelis F. First-principles modeling of mixed halide organometal perovskites for photovoltaic applications. *Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, no. 27, pp. 13902—13913. DOI: 10.1021/jp4048659
- 104. Colella S., Mosconi E., Fedeli P., Listorti A., Gazza F., Orlandi F., Ferro P., Besagni T., Rizzo A., Calestani G., Gigli G., De Angelis F., Mosca R. MAPbI $_{3-x}$ Cl $_x$  Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties. *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, pp. 4613—4618. DOI: 10.1021/cm402919x
- 105. Roiati V., Mosconi E., Listorti A., Colella S., Gigli G., De Angelis F. Stark Effect in Perovskite/TiO $_2$  Solar Cells: Evidence of Local Interfacial Order. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, pp. 2168—2174. DOI: 10.1021/n1500544c
- 106. Quarti C., Grancini G., Mosconi E., Bruno P., Ball J. M., Lee M. M., Snaith H. J., Petrozza A., De Angelis F. The Raman Spectrum of the  $\rm H_3NH_3PbI_3$  Hybrid Perovskite: Interplay of Theory and Experimen. *Phys. Chem. Lett.*, 2014, vol. 5, pp. 279—284. DOI: 10.1021/jz402589q
- 107. Umari P., Mosconi E., De Angelis F. Relativistic GW calculations on  $CH_3NH_3PbI_3$  and  $CH_3NH_3SnI_3$  perovskites for solar cell applications. *Sci. Rep.*, 2014, vol. 4, p. 4467. DOI: 10.1038/srep04467
- 108. De Angelis F. Modeling materials and processes in hybrid/organic photovoltaics: from dye-sensitized to perovskite solar cells. *Ace. Chem. Res.*, 2014, vol. 47, no. 11, pp. 3349—3360. DOI: 10.1021/ar500089n
- 109. Amat A., Mosconi E., Ronca E., Quarti C., Umari P., Nazeeruddin M. K., Gratzel M., De Angelis F. Cation—induced band—gap tuning in organohalide perovskites: Interplay of spin—orbit coupling and octahedra tilting. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, pp. 3608—3616. DOI:10.1021/nl5012992
- 110. Gottesman R., Haltzi E., Gouda L., Tirosh S., Bouhadana Y., Zaban A., Mosconi E., De Angelis F. Extremely Slow Photoconductivity Response of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskites Suggesting Structural Changes under Working Conditions. *Phys. Chem. Lett.*, 2014, vol. 5, pp. 2662—2669. DOI: 10.1021/jz501373f
- 111. Even J., Pedesseau L., Katan C. Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites. *Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, pp. 11566—11572. DOI: 10.1021/jp503337a
- 112. Even J., Pedesseau L., Jancu J.–M., Katan C. Importance of spin–orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications. *Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, pp. 2999—3005. DOI: 10.1021/jz401532q
- 113. Even J., Pedesseau L., Jancu J.–M., Katan C. DFT and k  $\cdot$  p modelling of the phase transitions of lead and tin halide perovskites for photovoltaic cells. *Phys. Status Solidi RRL*, 2014, vol. 8, no. 1, pp. 31—35. DOI: 10.1002/pssr.201308183
- 114. Even J., Pedesseau L., Katan C. Understanding Quantum Confinement of Charge Carriersin Layered 2D Hybrid Perovskites. *ChemPhysChem.*, 2014, vol. 15, no. 17, pp. 3733—3741. DOI: 10.1002/cphc.201402428
- 115. Even J., Pedesseau L., Tea E., Almosni S., Rolland A., Robert C., Jancu J.–M., Cornet C., Katan C., Guillemoles J.–F., Durand O. Density Functional Theory Simulations of Semiconductors for Photovoltaic Applications: Hybrid Organic–Inorganic Perovskites and III/V Heterostructures. *Int. J. Photoenergy*, 2014, vol. 2014, p. 649408. DOI: 10.1155/2014/649408
- 116. Ball J. M., Lee M. M., Hey A., Snaith H. J. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, no. 13, pp. 1739—1743. DOI: 10.1039/C3EE40810H
- 117. Baumann A., Tvingstedt K., Heiber M. C., Väth S., Momblona C., Bolink H.J., Dyakonov V. Persistent photovoltage in methylammonium lead iodide perovskite solar cells. *APL Mater.*, 2014, vol. 2, no. 8, p. 081501. DOI: 10.1063/1.4885255

- 118. Oksengendler B. L., Marasulov M. B., Ashurov N. R. Fundamental'nye i prikladnye voprosy fiziki. Mezhdunarodn. konf. [Fundamental and applied problems of physics. International Conference]. Tashkent: FTI ANRUz, 2015. (In Russ.)
- 119. Onsager L. Initial Recombination of Ions. *Phys. Rev.*, 1938, vol. 54, no. 8, pp. 554—557. DOI: 10.1103/PhysRev.54.554
- 120. Hummel A., Schmidt W. F. Ionization of dielectric liquids by high–energy radiation studied by means of electrical conductivity methods. *Rad. Res. Rev.*, 1974, vol. 5, pp. 199—300.
- 121. Thomson J. J. Recombination of gaseous ions, the chemical combination of gases, and monomolecular reactions. *Phil. Mag., Ser.* 6, 1924, vol. 47, no. 278, pp. 337—378. DOI: 10.1080/14786442408634372
- 122. Bonch–Bruyevich V. L., Kalashnikov S. G. *Fizika polu-provodnikov* [Physics of semiconductors]. Moscow: Nauka, 1977. (In Russ.)
- 123. Resta R. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach. *Rev. Mod. Phys.*, 1994, vol. 66, no. 3, pp. 899—915. DOI: 10.1103/RevModPhys.66.899
- 124. King—Smith R. D., Vanderbilt D. Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B*, 1993, vol. 47, no. 3, pp. 1651—1654. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.1651
- 125. Dall'Olio S., Dovesi R., Resta R. Spontaneous polarization as a Berry phase of the Hartree–Fock wave function: The case of KNbO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 56, no. 16, pp. 10105—10114. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.10105
- 126. Grinberg I., West D. V., Torres M., Gou G., Stein D. M., Wu L., Chen G., Gallo E. M., Akbashev A. R., Davies P. K., Spanier J. E., Rappe A. M. Perovskite oxides for visible–light–absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. *Nature*, 2013, vol. 503, p. 509—512. DOI: 10.1038/nature12622
- 127. Zhang S. B., Wei S.-H., Zunger A., Katayama-Yoshida H. Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor. *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 57, p. 9642. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.9642
- 128. Persson C., Zunger A. Anomalous grain boundary physics in polycrystalline  $CuInSe_2$ : the existence of a hole barrier. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, vol. 91, p. 266401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.266401
- 129. Zhao Y., Zhu K. Optical bleaching of perovskite (CH $_3$ NH $_3$ ) PbI $_3$  through room–temperature phase transformation induced

- by ammonia.  $Chem.\ Commun.\ 2014,\ vol.\ 50,\ pp.\ 1605—1607.\ DOI:\ 10.1039/C3CC48522F$
- 130. Agmon N. The Grotthuss mechanism. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, vol. 244, nos. 5-6, pp. 456—462. DOI: 10.1016/0009-2614(95)00905-J
- 131. Schoonman J. Organic-inorganic lead halide perovskite solar cell materials: A possible stability problem. *Chem. Phys. Lett.*, 2015, vol. 619, pp. 193—195. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.11.063
- 132. Oksengendler B. L., Ismailova O. B., MarasulovI M. B., Urolov Z. On the degradation mechanism of functioning solar cells based on organic–inorganic perovskites. *Appl. Solar Energy*, 2014, vol. 50, no. 4, pp. 255—259. DOI: 10.3103/S0003701X14040100
- 133. Snaith H. J., Abate A., Ball J. M., Eperon G. E., Leijtens T., Noel N. K., Stranks S. D., Wang J. T.-W., Wojciechowski K., Zhang W. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. *Phys. Chem. Lett.*, 2014, vol. 5, pp. 1511—1515. DOI: 10.1021/jz500113x
- 134. Ziman J. *Printsipy teorii tverdogo tela* [Principles of solid state theory]. Moscow: Mir, 1966, 478 p. (In Russ.)
- 135. Piprek J. Semiconductor Optoelectronic Devices. Introduction to Physics and Simulations. Amsterdam: Academic Press, 2003.
- 136. Alturaif H. A., ALOthman Z. A., Shapter J. G., Wabaidur S. M. Use of carbon nanotubes (CNTs) with polymers in solar cells. *Molecules*, 2014, vol. 19, no. 11, pp. 17329—17344. DOI: 10.3390/molecules191117329
- 137. Tan K. W., Moore D. T., Saliba M., Sai H., Estroff L. A., Hanrath T., Snaith H. J., Wiesner U. Thermally induced structural evolution and performance of mesoporous block copolymer–directed alumina perovskite solar cells. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, no. 5, pp. 4730—4739. DOI: 10.1021/nn500526t
- 138. Ulbricht R., Lee S. B., Jiang X., Inoue K., Zhang M., Fang Sh., Baughman R. H., Zakhidov A. A. Transparent carbon nanotube sheets as 3–D charge collectors in organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, vol. 91, no. 5, pp. 416—419. DOI: 10.1016/j.solmat.2006.10.002
- 139. Cook A. B., Yuen J. D., Micheli J. W., Nasibulin A. G., Zakhidov A. Ambient method for the production of an ionically gated carbon nanotube common cathode in tandem organic solar cells. *J. Vis. Exp.*, 2014, vol. 93, p. e52380. DOI: 10.3791/52380

## МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

#### MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 3. С. 194—205. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-3-194-205

УДК 621.315.592

#### Выращивание из поликристаллического кремния солнечного качества квазимонокристаллических (mono-like) слитков методом направленной кристаллизации

© 2017 г. А. А. Бетекбаев<sup>1,§</sup>, Б. Н. Мукашев<sup>1</sup>, L. Pelissier<sup>2</sup>, P. Lay<sup>2</sup>, G. Fortin<sup>2</sup>, L. Bounaas<sup>2</sup>, Д. М. Скаков<sup>1</sup>, Д. А. Калыгулов<sup>1</sup>, А. А. Павлов<sup>1</sup>, Т. С. Турмагамбетов<sup>1</sup>, В. В. Ли<sup>3</sup>

<sup>1</sup> **TOO «MK «KazSilicon»,** ул. Комарова, д. I, Бастобе, 041011, Казахстан

<sup>2</sup> ECM Greentech, ул. Илер де Шардонне, д. 109, Гренобль, 38100, Франция

<sup>3</sup> **TOO Kazakhstan Solar Silicon,** ул. Согринская, д. 223/6, Усть—Каменогорск, 070017, Казахстан

Аннотация. В целях повышения эффективности солнечных элементов и снижения затрат на производство разработан процесс получения слитков кремния, по так называемой *mono-like*—технологии. *Mono-like*—процесс предназначен для получения монокристаллических слитков при использовании технологии производства мультикристаллического кремния (МК-Si). При этом в качестве сырья используют поликристаллический кремний (ПК-Si) «солнечного» качества (*solar grade* — SoG), технология получения которого является менее затратной, чем очистка кремния газохимическим процессом (Сименс-процесс или его эквивалент). Использование ПК-Si SoG для выращивания слитков по *mono-like* технологии должно способствовать снижению затрат на получение слитков и пластин. Новые технологии производства солнечных элементов, использующие ПК-Si SoG, разрабатываются быстрыми темпами, так как это позволяет производить при меньших затратах солнечные элементы с достаточно высоким КПД. Именно поэтому *mono-like*—процесс апробирован и оптимизирован для казахстанского ПК-Si SoG. Изучено влияние более высокой концентрации примесей в ПК-Si SoG на образование кристаллических дефектов (главным образом дислокаций) в монокристаллических структурах. Для исследования свойств *mono-like* слитка, полученного в промышленных масштабах из казахстанского ПК-Si SoG, использованы визуализация монокристаллической структуры, картирование времени жизни неосновных носителей заряда и фотолюминесценция.

**Ключевые слова:** кремний, *mono-like*, время жизни, направленная кристаллизация, солнечные элементы

#### Введение

Mono-like технология позволяет выращивать слитки кремния методом направленной кристаллизации (**HK**) в промышленном масштабе благодаря

монокристаллическим затравкам кремния, расположенным на дне тигля. Полученные так называемые mono-like слитки имеют квазимонокристаллическую структуру по всему объему слитка весом до  $650~\rm kr$  и плошалью в  $1~\rm m^2$ .

**Бетекбаев Азат Амргумарович**<sup>1,§</sup> — председатель наблюдательного совета, e-mail: abetekbaev@kazatomprom.kz; **Мукашев Булат Нигматович**<sup>1</sup> — профессор, доктор техн. наук, академик НАН РК, e-mail: mukashev2005@mail.ru; **Pelissier Laurent**<sup>2</sup> — генеральный директор, e-mail: l.pelissier@ecmtech.fr; **Lay Philippe**<sup>2</sup> — PhD, технический директор, e-mail: p.lay@ecmtech.fr; **Fortin Gautier**<sup>2</sup> — инженер, e-mail: g.fortin@ecmtech.fr; **Bounaas Lotfi**<sup>2</sup> — PhD, инженер, e-mail: l.bounaas@ecmtech.fr; **Скаков Данел Маженович**<sup>1</sup> — генеральный директор, e-mail: skakovdm@gmail.com; **Калыгулов Дастан Аисултанович**<sup>1</sup> — e-mail: dk.kazatomprom@gmail.com; **Павлов Артем Александрович**<sup>1</sup> — инженер, e-mail: art\_roll@mail.ru; **Турмагамбетов Тлеужан Сабиржанович**<sup>1</sup> — e-mail: ttleuzhan@ yandex.ru; **Ли Владимир Васильевич**<sup>3</sup> — генеральный директор, e-mail: lee@kazsolarsilicon.kz

<sup>§</sup> Автор для переписки

Основные трудности mono-like процесса следующие:

- подбор оптимальных температурных режимов для получения монокристаллической структуры на как можно большем объеме слитка (близко к 100~%), что предотвращает паразитную кристаллизацию зерен вблизи стенок тигля;
- ограничение образования дислокаций в процессе кристаллизации слитка. Дно тигля не может быть закрыто одной затравкой, поэтому границы между затравками являются источниками дислокаций и границ двойников, которые, в свою очередь, могут распространяться в объем слитка;
- ограничение присутствия таких микроскопических дефектов на поверхности затравок, как включения примесей и механические повреждения, для исключения дополнительных ресурсов дислокаций.

Описанные выше проблемы уже решены для процесса кристаллизации чистого кремния, очищенного газохимическим методом (Сименс процесс или его эквивалент [1]). Оборудование, использованное для решения поставленных задач, разработано компанией ЕСМ Technologies. Это — печи для НК с тремя независимыми нагревателями по всем сторонам тигля (верх, низ и боковые стороны), которые позволяют контролировать разницу температур и форму границы раздела между жидкой и твердой фазой. Печи должны обеспечивать 100 % монокристаллическую структуру слитка по высоте, без закристаллизовавшихся зерен в объеме слитка (рис. 1).

Использование поликристаллического кремния ( $\Pi K$ -Si) «солнечного качества» ( $solar\ grade \longrightarrow SoG$ ) для замены  $\Pi K$ -Si электронного качества ( $electronic\ grade \longrightarrow EG$ ) возможно при снижении концентрации примесей и легирующих элементов до уровня, при

котором они не влияют на коэффициент полезного действия (КПД) солнечных элементов (СЭ). Благодаря соответствующим процессам очистки казахстанского ПК—Si SoG (в силу эффекта сегрегации при направленной кристаллизации) разница в КПД СЭ, полученных при использовании ПК—Si EG и казахстанского ПК—Si SoG, была устранена.

При использовании ПК-Si SoG с начальными концентрациями бора и фосфора  $\sim$ 0,2 и 0,6 ppm wt соответственно можно контролировать удельное сопротивление (в границах соответствующих технологическим требованиям для создания СЭ) в слитках такого же объема, как и при использовании ПК-Si EG.

Ключевым элементом, используемым для снижения влияния легирующих примесей бора и фосфора до уровня, установленного техническими требованиями при создании СЭ, является галлий [2, 3].

Содержание других примесей в процессе очистки уменьшается до концентраций, приемлемых для процесса сегрегации при НК [4]. К моменту окончания процесса НК примеси локализованы в верхних частях слитков, которые не используют для создания СЭ.

Эти заключения были подтверждены экспериментально в промышленных масштабах. Например, казахстанский ПК-Si SoG эффективно применяют для выращивания слитков мультикристаллического кремния (МК-Si) и изготовления СЭ на предприятии Kazakhstan Solar Silicon [5].

Цель работы — исследование пригодности казахстанского ПК-Si SoG для направленной кристаллизации по mono-like технологии. Как было показано выше, на mono-like процесс сильно влияет наличие примесей, которое может привести к об-

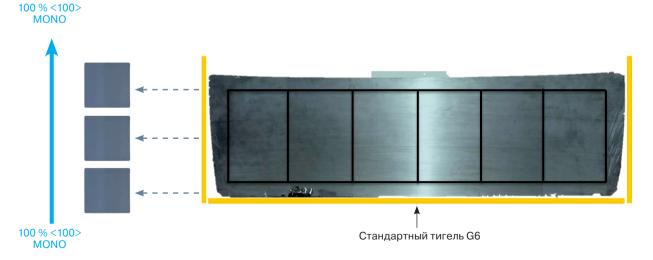


Рис. 1. Разрез стандартного G6 слитка *mono-like* кремния и пластин, выбранных из блоков по высоте слитка (нижний, средний и верхний).

Стрелка – направление кристаллизации слитка

Fig. 1. Section of a standard G6 *mono–like* silicon ingot and wafers selected from blocks along the ingot height (bottom, middle and top). Arrow is direction of ingot crystallization

разованию паразитных центров кристаллизации и механическому повреждению поверхности затравок. Сегрегация примесей в верхней части слитка в процессе НК позволяет использовать ПК—Si SoG для выращивания кристаллов по mono—like технологии. Основная задача состояла в разработке процесса, который ограничит влияние примесей в процессе НК и позволит, таким образом, избежать увеличения содержания структурных дефектов.

#### Образцы и методы исследования

Сравнение технологий получения моно- и мультикристаллического кремния. Между монокристаллическим кремнием и МК-Si до сих пор существует конкуренция при создании СЭ. Обычно монокристаллический кремний выращивают по методу Чохральского (Cz-Si). Основное преимущество Cz-Si связано с более высоким структурным совершенством, но он существенно дороже МК-Si. Кроме того, из-за использования кварцевого тигля в методе Чохральского Cz-Si характеризуется достаточно высокой концентрацией кислорода. Слитки МК-Si выращивают методом НК в кварцевом тигле. Для увеличения производительности постепенно увеличивают размеры тиглей для НК и в настоящее время используют тигли так называемого шестого поколения (**Gen6**) размером  $1 \times 1$  м<sup>2</sup>. Масса слитка, выращенного в таком тигле, достигает 650—800 кг, что значительно снижает себестоимость кремния.

В mono-like процессе используют те же тигли, что и для получения МК-Si слитков, но, в отличие от технологии МК-Si, на дно тигля помещают монокристаллические кремниевые затравки. В процессе расплавления кремниевого сырья, подбирают температурный режим, позволяющий избежать плавления затравок. Процесс НК начинается с затравок и позволяет осуществлять эпитаксиальный рост монокристаллической структуры (рис. 2). Обычно выбирают затравки с кристаллографической ориентацией <100>, поскольку эта ориентация оптимальна для текстурирования поверхности пластин,

что увеличивает поглощение света СЭ и увеличивает его КПД.

Поликристаллический кремний «солнечного качества». Обычно для производства СЭ используют ПК—Si, прошедший очистку согласно требованиям электронной промышленности. Такие процессы очистки хорошо контролируются, но требуют больших трудозатрат и затрат электроэнергии.

Для производства СЭ обычно используют достаточно чистый ПК-Si (примеси и кристаллические деффекты отрицательно влияют на транспортные характеристики носителей заряда в кремнии [6]). Однако качество ПК-Si SoG ниже, чем качество

ПК-Si EG. Это обуславливает большой интерес в разработке новых способов технологической очистки кремния, достаточной для производства СЭ. Альтернативная технология очистки металлургическим методом дает возможность производить ПК-Si SoG с меньшими затратами по сравнению с использованием ПК-Si EG. Однако технические барьеры, связанные с уровнем легирования и наличием металлических примесей, до сих пор не позволяют этому материалу соответствовать требованиям для производства в промышленных масштабах.

В компании Kazakhstan Silicon разработан процесс получения ПК-Si SoG p-типа проводимости, начинающийся с очистки исходного ПК-Si в ходе НК. Затем полученный ПК-Si SoG используют для получения пластин МК-Si и производства СЭ на предприятии Kazakhstan Solar Silicon. Очистка ПК-Si SoG оптимизирована для устранения негативного влияния примесей на КПД СЭ. В таблице показаны сравнительные характеристики по приме-



Рис. 2. Технологические этапы выращивания слитков mono-like кремния

Fig. 2. Technological stages of growing ingots of mono–like silicon

## Концентрации легирующих примесей и металлов для различных видов поликристаллического кремния

[Concentrations of alloying impurities and metals for various types of polycrystalline silicon]

Легирующая примесь	Концентрация, ppm wt				
	Сверхчистый ПК–Si SoG	ПК-Si SoG, доступный на мировом рынке	Казахстанский ПК–Si SoG		
Бор	0,00004	0,26	0,20		
Фосфор	0,0004	0,68	0,40		
Железо	0,002	0,05	0,05		
Общее содер- жание металлов	_	_	0,5		

сям для ПК-Si EG, очищенного Сименс процессом, и для ПК-Si SoG, очищенного в процессе НК.

Экспериментальная часть. Слитки МК-Si р-типа проводимости массой ~450 кг были изготовлены по технологии НК фирмы ЕСМ в печи РV 600 [7]. Наружный слой печи состоит из двухслойной стенки с водоохлаждением, внутренний — из горячей зоны, изолированной графитным материалом. В верхней части кремний находится в тигле из оксида кремния и окружен графитовыми нагревателями в боковой и верхней частях. В нижней части расположены нижние нагревательные элементы, предназначенные для плавки кремния. Кроме того, в печи имеется теплообменник, защищенный изолирующими задвижками из радиальных графитовых блоков.

Процесс выращивания слитков МК—Si состоит из четырех этапов и занимает 78 ч. Разогрев кремния осуществляется до температуры плавления 1423 °C. Кристаллизация происходит от нижней к верхней части слитка с применением теплового рассеивания, которое осуществляют при помощи водяного охлаждения в нижней части тигля. Охлаждение слитка кремния происходит в условиях гомогенизированной температуры печи для ограничения тепловых деформаций.

После процесса кристаллизации кремниевые слитки были разрезаны на блоки, которые затем разрезали на пластины размером  $156 \times 156 \text{ мм}^2$  и толщиной 180 мкм. Время жизни неосновных носите-

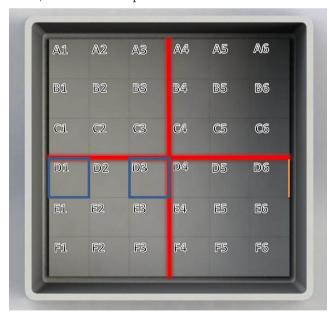


Рис. 3. Схема распила слитка на блоки.
Красные линии — плоскости измерения времени жизни т и удельного сопротивления р. Голубые квадраты — блоки для измерения фотолюминесценции. Оранжевая линия — блок, на котором проводили измерения методом ИКФС

Fig. 3. Scheme of cutting the ingot into blocks. The red lines are the planes for measuring the lifetime  $\tau$  and resistivity  $\rho$ . Blue squares is photoluminescence measurement blocks. Orange line is the block on which measurements were carried out by the method of infrared Fourier spectrometry

лей заряда (электронов) измеряли сразу после резки без дополнительной обработки. Измерения проводили по технологии Microwave Photoconductive Decay (µ-PCD) на оборудовании Semilab WT2000. Эта методика не позволяет измерить реальное время жизни. Однако картирование по полученным значениям позволяет качественно оценить однородность распределения времени жизни по слитку и выявить участки с дефектами, ограничивающими время жизни. Удельное сопротивление также измеряли на блоках, на оборудовании Semilab WT2000. Некалиброванное изображение фотолюминесценции (ФЛ) было получено на оборудовании BT LIS-R2 при лазерном освещении (915 нм), эквивалентном 1 солнечной постоянной; время освещения составляло 1 с. Кроме того, слитки исследовали с использованием инфракрасной Фурье-спектрометрии (ИКФС). На рис. 3 показана схема раскроя слитка на блоки.

Были получены предварительные данные по возможности использования mono-like кремния для производства СЭ с высоким КПД. Для создания СЭ выбирали пластины по высоте центрального слитка. СЭ изготавливали в стандартной архитектуре Al-BSF, согласно которой СЭ на фронтальной поверхности содержит легированный фосфором слой (эмиттер), пассивированный слоем аморфного гидрогенезированного нитрида кремния ( $SiN_x: H$ ). Последний является также антиотражающим покрытием. Тыльная поверхность СЭ пассивирована  $p^+$ -слоем, создающим поле на тыльной поверхности (back surface field — BSF).

Такой изотипный переход  $p-p^+$  формировали методом трафаретной печати и вжигания тыльного контакта из алюминиевой пасты. Электроны собираются на фронтальном контакте, выполненном в виде сетки, а дырки — на сплошном алюминиевом тыльном контакте. Этапы изготовления СЭ по Al-BSF технологии показаны на рис. 4.

#### Результаты и их обсуждение

Примеси в mono-like слитках. Концентрацию легирующих примесей в исходном ПК-Si необходимо регулировать для достижения требуемых значений по бору и фосфору. Как показано в работах [2, 3], легирование кремния галлием позволяет осуществлять компенсацию фосфора, несмотря на его высокую концентрацию.

В работе [8] было показано, что легирование кремния галлием не снижает время жизни носителей и не повышает концентрацию структурных дефектов в кристаллическом кремнии.

Сравнение значений расчетного и измеренного удельного сопротивления по высоте слитка, представленных на рис. 5, показало, что при легировании галлием может быть достигнуто сопротивление ~1,5 Ом · см. При этом стабильность сопротивления



Рис. 4. Процесс производства СЭ с архитектурой Al-BSF Fig. 4. Production process of solar cells with Al-BSF architecture

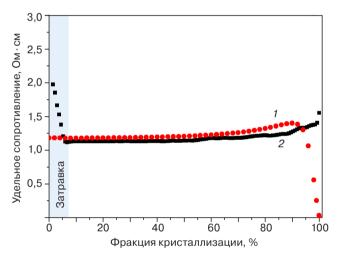


Рис. 5. Сравнение расчетной (1) и экспериментальной (2) зависимостей изменения удельного сопротивления от высоты слитка

Fig. 5. Comparison of the calculated (1) and experimental (2) dependences of the resistivity change on the ingot height

сохраняется, вплоть до достижения 95 % фракции кристаллизации без изменения типа проводимости кремния. Используя полученные концентрации бора, фосфора и галлия, а также модель Ароры [9], рассчитывали подвижность носителей заряда µ. Из полученных значений подвижности и концентраций легирующих примесей определяли удельное сопротивление р, используя уравнение

$$\rho = 1/\mu q p_0, \tag{1}$$

где  $\mu$  — подвижность носителей заряда; q — заряд электрона;  $p_0$  — эффективная концентрация носителей заряда, равная разнице концентраций акцепторных и донорных примесей ( $N_{\rm B}+N_{\rm Ga}-N_{\rm P}$ ).

Кроме того, картирование сопротивления (рис. 6) показало изорезестивные кривые в верхней части слитка. Полученные изображения служат доказательством выпуклой формы фронта кристаллизации (ФК) по высоте слитка. Влияние такой выпуклой формы ФК на качество выросших кристаллов может быть описана следующими гипотезами:

- выпуклая форма способствует расширению монокристаллической области в центре слитка;
- выпуклая форма непосредственно влияет на кристаллические качества (дислокации, границы субзерен) в объеме слитка.

Слитки, выращенные НК, содержат примеси, приводящие к образованию многочисленных дефектов, ухудшающих электрофизические свойства кремния. Так, кислород и углерод — основные примеси в стандартном МК-Si и mono-like кремнии часто встречаются в виде осадка из-за процессов, происходящих при выращивании кристаллов. В зависимости от температурных условий и начальной концентрации кислорода и углерода могут наблюдаться различные типы SiO<sub>2</sub> и SiC преципитатов и кислородосодержащие дефекты. Они могут осаждаться на границах зерен и дислокаций и, таким образом, изменить их электрические характеристики. Поэтому они могут влиять на рекомбинацию в объеме кремния и на свойства p-n-перехода, если они проникают в область пространственного заряда. Кроме того, известно, что кислород образует комплексы с бором (В-О), которые могут в значительной степени снизить время жизни.

На рис. 7 показаны изменения концентрации межузельного кислорода  $[O_i]$  и атомов замещения углерода  $[C_s]$  с ростом фракции кристаллизации, полученные методом ИКФС по высоте mono-like слитка. В самом низу слитка наблюдается высокая концентрация кислорода из—за контакта с кварцевым тиглем. Высокая концентрация углерода в верхней части слитка обусловлена его низким коэффициентом сегрегации. Анализ выращенных mono-like слитков показал, что полезная часть слитка содержит достаточно низкую концентрацию  $O_i$  и  $C_s$  ( $<3\cdot10^{17}$  см $^{-3}$ ). При таких концентрациях маловероятно образование включений SiC, вероятность образования В—О-комплексов также значительно уменьшается.

На изображениях блоков по горизонтали и вертикали слитка, полученных в инфракрасном свете (рис. 8), видно, что mono—like слиток выращен без каких—либо макроскопических включений SiC, которые, в противном случае, выглядели бы как темные пятна на изображениях.

Переходы моно/мульти в слитке mono-like кремния. Мультикристаллические участки, наблюдаемые на краях mono-like слитка вблизи стенок тигля (см. рис. 1), могут быть сформированы по разным причинам. Во-первых, кристаллизация может на-

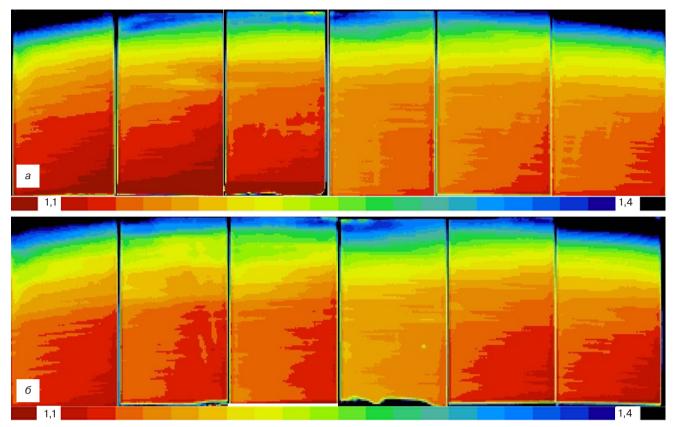


Рис. 6. Картирование сопротивления по горизонтали (a) и вертикали ( $\delta$ ) Fig. 6. Mapping resistance horizontally (a) and vertically ( $\delta$ )

чинаться с твердых частиц кремния в пространстве между затравками и стенками тигля. Во-вторых, кристаллизация может быть инициирована кристаллами  $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ , расположенными на стенах тигля. Направление данных мультикристаллических областей зависит от формы границы твердой и жидкой фаз. Поэтому и зерна, и границы зерен перпендикулярны  $\Phi \mathrm{K}$ .

Согласно модели, предложенной в работе [10], зерна-двойники вырастают на плоскостях (111) на границе твердой и жидкой фаз. Рост граней на границе между монокристаллом и стенкой тигля, или с любым другим кристаллом, объясняется эффектом Гиббса—Томсона на межфазной границе «кристалл/ жидкая фаза». При выращивании кристаллов этот эффект объясняет снижение точки плавления с увеличением кривизны ФК [11]. Равновесие напряжения в тройной точке «кристалл/жидкость/тигель» приводит к отклонению изотермической линии фаз «твердое вещество/жидкость». Следовательно, угол на краях соединений изогнут, что приводит к образованию выпуклой формы соединения в направлении (111). Кроме того, в работах [12, 13] показано, что кристаллический рост на гранях (111) происходит при переохлаждении вплоть до нескольких градусов. Таким образом, дезориентированые ядра кристаллизации на зернах-двойниках могут быть сформированы на гранях (111), где переохлаждение меньше. Вероятность возникновения этого механизма также зависит от уровня переохлаждения  $\Delta T$ . Также выявлена зависимость от угла ориентации  $\beta$  между гранями и направлением температурного градиента, представляющим направление роста. В нашем конкретном случае — это угол в 45°, зависящий от осевой ориентации кристалла. Как показано на рис. 9, двойники, образованные про-

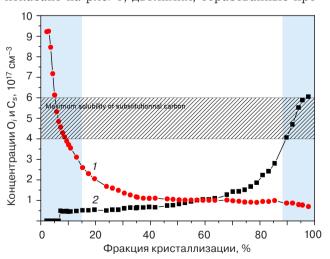


Рис. 7. Концентрации  $O_I(1)$  и  $C_s(2)$ , полученные методом ИКФС по высоте слитка. Голубые прямоугольники — обрезанные области сверху и снизу слитка; заштрихованная область — максимальная растворимость  $C_s$  в кремнии

Fig. 7. Concentrations  $O_i$  (1) and  $C_s$  (2), obtained by the method of infrared Fourier spectrometry along the height of the ingot. Blue rectangles is clipped areas at the top and bottom of the ingot; shaded area is maximum solubility of  $C_s$  in silicon

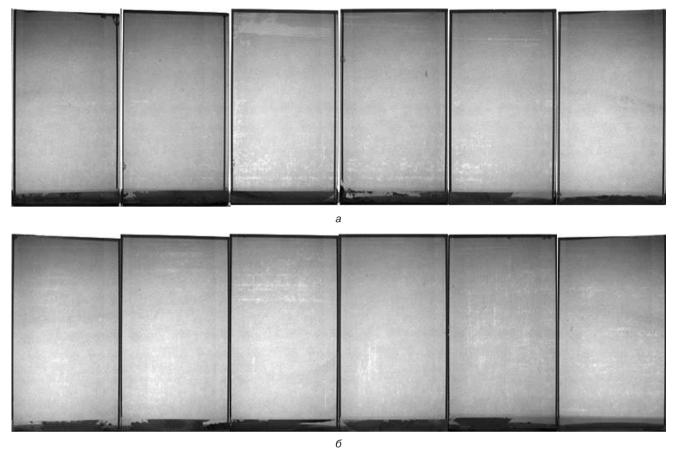
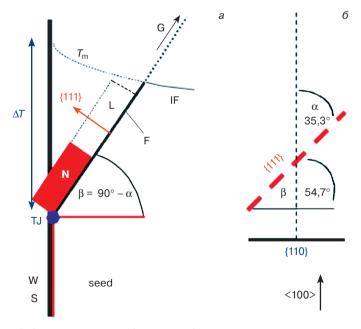


Рис. 8. Изображения блоков в инфракрасном свете по горизонтали (а) и вертикали (б)

Fig. 8. Images of blocks in infrared light horizontally (a) and vertically (δ)



растанием, будут расти по плоскости вдоль направления, показанного стрелкой G [14]. Такой боковой процесс роста происходит с очень высокой скоростью формирования нового слоя L и останавливается при достижении изотермического слияния  $T_{\rm m}$ . Лучший способ полностью исключить такие дефектные участки или, по крайней мере, переместить их в обрезанные области, — это обеспечение плоского или немного выпуклого  $\Phi$ К.

В случае вогнутой границы раздела (интерфейса) МК-области, растущие в нижней части тигля или периферийных областях слитка, также будут расти с ориентацией, определяемой ФК. При выпуклом ФК МК-области будут направлены наружу слитка, поскольку их рост перпендикулярен к границе твердой и жидкой фаз. Такое поведение

Fig. 9. Schematic representation of the formation of a crystallization nucleus near the crucible wall W or S with the plane (111) and angle  $\beta$  relative to the horizontal axis x (a) and the angle formed by the plane (111) in the plane (110) [13] ( $\delta$ ). a: The position of the triple liquid/nucleus/crucible wall transition is indicated by TJ. The N embryo is formed on the lower face of the (111) plane, where the hypothermia  $\Delta T$  is maximum. The N nucleus grows in the direction of G. The additional layer L grows until it reaches the isothermal melting point  $T_m$ 



Рис. 10. Разрез секции слитка G6 mono-like кремния, показывающий кристаллическую структуру на краях

Fig. 10. Sectional view of a section of a G6 *mono-like* silicon ingot showing crystal structure at the edges.

подтверждает рис. 10, так как некоторые зерна наблюдаются по краям слитка, но без какого—либо распространения в направлении внутренней части (черные стрелки).

Дислокации в слитках топо-like кремния. На рис. 11 представлено картирование времени жизни по двум поперечным сечениям топо-like слитка. Области с низким временем жизни хорошо коррелируют с областями, содержащими высокую плотность дислокаций. Действительно, в работе [15] показана зависимость рекомбинационной активности от субзеренных границ, имеющая негативное влияние на конечный КПД СЭ. Присутствие этих дислокаций может быть объяснено двухстадийным механизмом возникновения: инициация и умножение дислокаций. В частности, инициирование происходит

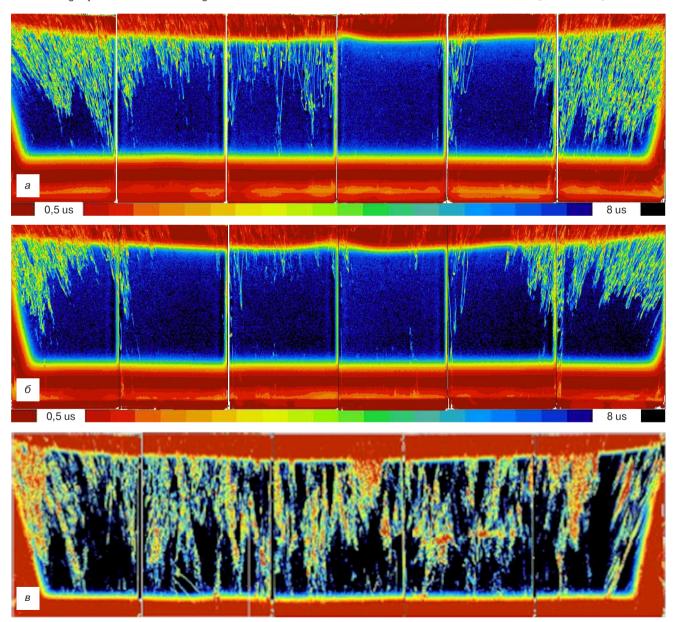


Рис. 11. Картирование времени жизни на слитке *mono-like* кремния по горизонтальной (*a*) и вертикальной (*б*) линиям в сравнении со стандартным МК-слитком (*в*)

Fig. 11. Mapping the lifetime on a *mono-like* silicon ingot along the horizontal (a) and vertical (δ) lines in comparison with a standard MC ingot (β)

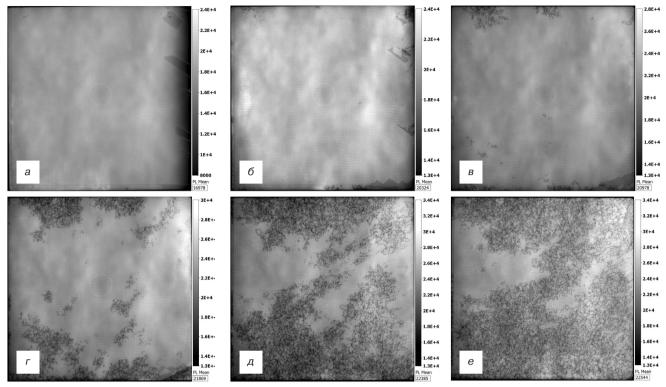


Рис. 12. Некалиброванное изображение фотолюминесцентного анализа пластин по высоте краевого блока для различного содержания фракции кристаллизации: a-24,3%; b-51,3%; c-64,7%; a-78,2%; a-85,4%

Fig. 12. Uncalibrated image of the photoluminescence analysis of wafers along the height of the edge block for different contents of the crystallization fraction:
(a) 24.3 %; (δ) 37.8 %; (β) 51.3 %; (Γ) 64.7 %; (Д) 78.2 %; (e) 85.4 %

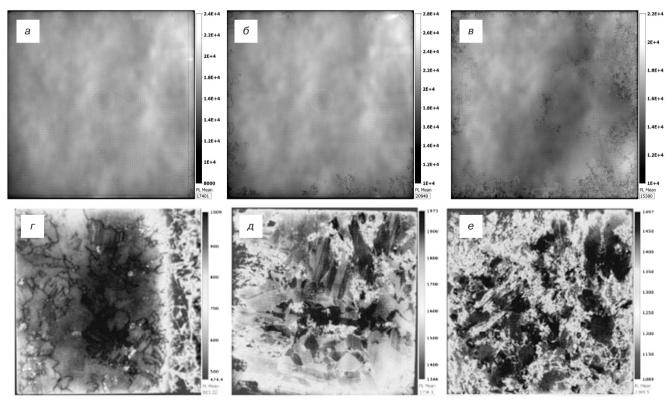


Рис. 13. Некалиброванные изображение фотолюминесцентного анализа пластин по высоте центрального блока mono-like кремния (a) в сравнении со стандартным МК-слитком (б) для различного содержания фракции кристаллизации: a, r — 24,3 %; f, g, g — 51,3 %; g, g — 85,4 %

Fig. 13. Uncalibrated image of the photoluminescence analysis of wafers along the height of the central block of mono-like silicon (a) in comparison with a standard MC ingot ( $\delta$ ) for different contents of the crystallization fraction: (a, r) 24.3 %; ( $\delta$ , a) 51.3 %; ( $\delta$ , e) 85.4 %

по нескольким процессам, описанным следующим образом:

- структурные дефекты, созданные в нижней части mono-like слитка соединениями затравок. Соединения между затравками являются источником напряжений при mono-like росте, о чем свидетельствует высокая плотность структурных дефектов вблизи соединения затравок;
- вмятины на затравках из-за тяжелых и острых кусков сырья [16];
- углубления на затравках, вызванные контактом с возможными остатками покрытия тигля [17].

Повреждение затравки сырьем умножает и распространяет дислокации по направлению к верхней части слитка. Достаточно высокий источник напряжений (3 МПа в точке плавления [18]) может возникнуть при высоких температурах: пластическая деформация затравки, которая приводит к созданию дислокаций. Источником напряжений может служить кремниевое сырье, загруженное на затравки или силициды (SiC,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$ ), образовавшиеся на поверхности затравки. С концентрацией напряжений, вызванных микроскопическими точками контакта, порог создания дислокаций легко превышается. Эти механизмы, в основном, зависят от плоскостности и поверхностного состояния на границах «затравка/тигель» и «затравка/затравка».

На данный момент точный механизм умножения субграниц неизвестен, но некоторые эксперименты показали, что субграницы умножаются быстрее в областях с высокой кривизной границы твердой и жидкой фаз и, следовательно, в краевых и угловых областях выпуклых слитков. Кривизна границы может непосредственно изменить распространение дефектов. Кривизна границы также коррелирует с тепловыми потоками и термомеханическим напряжением в твердой фазе. Следовательно, она может влиять на реорганизацию и распространение дис-

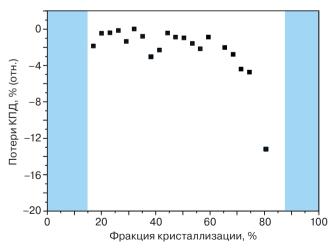


Рис. 14. Относительные потери КПД СЭ по высоте слитка по отношению к максимально измеренному КПД

Fig. 14. Relative losses of the efficiency of the solar cell along the height of the ingot in relation to the maximum measured efficiency

локаций в твердой фазе, близкой к границе твердой и жидкой фаз. На рис. 12 и 13 представлены результаты фотолюминесцентного анализа, проведенного на пластинах по высоте краевого и центрального блоков. Результаты свидетельствуют, что умножение дислокаций выше при более высокой кривизне ФК. Таким образом, температурный режим и оборудование влияют на умножение дислокаций. По результатам анализов (см. рис. 11—13) видно явное преимущество mono-like слитков по сравнению со стандартными МК-слитками.

Солнечные элементы. На рис. 14 показано распределение КПД СЭ со стандартной архитектурой Al-BSF, изготовленных из пластин, которые соответствуют различной высоте центрального блока слитка. Голубыми прямоугольниками обозначены обрезанные части слитка, что объясняет отсутствие образцов из первой и последней закристаллизовавшихся фракций. Распределение КПД, наблюдаемое в этом случае, хорошо согласуется с данными фотолюминисцентного анализа, приведенными на рис. 12 и 13. В работе [15] наблюдали значительное уменьшение эффективности по высоте слитка mono-like кремния, объясняя это существенным увеличением плотности дислокаций.

Однако даже очень точное контролирование процесса кристаллизации не исключает возможность образования кристаллографических дефектов в объеме кристалла, хотя и с меньшей плотностью по сравнению с верхней частью слитка. Как следствие, в СЭ, произведенных из материала такого уровня, наблюдается небольшое снижение эффективности из-за рекомбинационных потерь. Этим объясняется наличие на рис. 14 широкой области с незначительным (≤2,5 %) относительным уменьшением эффективности СЭ. Эти результаты показывают, что контролируемая мультипликация (размножение) дислокаций влияет не только на максимальное значение КПД СЭ, изготовленных из mono-like слитка, но и на ширину участка с пониженной эффективностью в распределении КПД по высоте слитка [19]. Максимальное значение КПД для СЭ, изготовленного из mono-like кремния, составило 18,4 % [19]. Кроме того, по результатам последних работ, которые будут опубликованы несколько позже, ожидается увеличение КПД СЭ до 20~% и выше благодаря адаптации процесса производства СЭ к пластинам mono-like кремния. Исследования по использованию mono-like кремния для изготовления СЭ требуют дополнительных работ, которые проводятся и результаты которых, будут опубликованы в ближайшем будущем.

#### Заключение

Исследованы потенциальные возможности производства слитков mono-like кремния улучшенного

качества из казахстанского ПК-Si SoG p-типа проводимости при использовании соответствующих методов очистки в процессе НК.

Контролируемое легирование слитка галлием обеспечивает такое же качество mono-like слитка, как и в случае использования высокочистого ПК-Si ЕG. Показано, что содержание примесей кислорода и углерода очень мало. Это предотвращает образование преципитатов SiO<sub>2</sub> и SiC. Установлено, что выращенные mono-like слитки практически не coдержат МК-областей и ограничение плотности дислокаций может быть достигнуто в промышленной технологии. Оптимизация технологии была основана на точном контроле кривизны ФК в процессе НК, поскольку кривизна фронта является ключевым фактором качества кристаллизации. Преимущества разработанной технологии подтверждены при изготовлении СЭ. Отмечено повышение максимального измеренного КПД СЭ и уменьшение разброса КПД СЭ, изготовленных из пластин, соответствующих различной высоте слитка. В заключение можно утверждать, что mono-like кремний, выращенный из ПК-Si SoG может стать в ближайшем будущем прорывом в фотовольтаической промышленности.

#### Библиографический список

- 1. Luque A., Hegedus S. Handbook of photovoltaic science and engineering. Chichester (UK): John Wiley and Sons Ltd, 2011. 1162 p. DOI: 10.1002/9780470974704
- 2. Kirscht F., Heuer M., Käs M., Rakotoniaina J.–P., Jester T. Metallurgically refined silicon for photovoltaics // Proc. 6th Internat. Workshop on Crystalline Silicon for Solar Cells (CSSC–6). Aix–les–Bains (France): Institut National de L'Energie Solaire, 2012.
- 3. Бетекбаев А. А., Мукашев Б. Н., Пеллисер Л., Лай Ф., Фортин Г., Бунас Л., Скаков Д. М., Павлов А. А. Оптимизация уровня легирования кремния «солнечного» качества для повышения пригодного объема слитков и КПД солнечных элементов // Известия вузов. Материалы электрон. техники. 2015. № 2. С. 103—109. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-2-103-109
- 4. Mukashev B., Betekbaev A., Skakov D., Pellegrin I., Pavlov A., Bektemirov Zh. Upgrading of metallurgical grade silicon to solar grade silicon // Eurasian Chemico–Technological J. 2014. V. 16, N 4. P. 309—313. DOI: 10.18321/ectj11
- 5. Мукашев Б. Н., Бетекбаев А. А., Калыгулов Д. А., Павлов А. А., Скаков Д. М. Исследования процессов получения кремния и разработка технологий изготовления солнечных элементов // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49, Вып. 10. С. 1421—1428.

- 6. Coletti G., Bronsveld P. C. P., Hahn G., Warta W., Macdonald D., Ceccaroli B., Wambach K., Quang N. L., Fernandez J. M. Impact of metal contaminations in silicon solar cells // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21, N 5. P. 879—890. DOI: 10.1002/adfm.201000849
- 7. Betekbaev A. A., Mukashev B. N., Ounadjela K., Pavlov A. A., Pellegrin I., Shcolnik V. S. KazPV project: Industrial development of vertically integrated PV production in Kazakhstan (from quartz processing up to production of solar cells and modules) // 24<sup>th</sup> Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes. Breckenridge (Colorado, USA), 2014. P. 101—107.
- 8. Schmidt J., Bothe K. Structure and transformation of the metastable boron– and oxygen–related defect center in crystalline silicon // Phys. Rev. B. 2004. V. 69, N 2. P. 24107—24115. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.024107
- 9. Arora N. D., Hauser J. R., Roulston D. J. Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature // IEEE Transactions on Electron Devices. 1982. V. 29, N 2. P. 292—295. DOI: 10.1109/T-ED.1982.20698
- 10. Duffar T., Nadri A. On the twinning occurrence in bulk semiconductor crystal growth // Scripta Mater. 2010. V. 62, Iss. 12. P. 955—960. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2010.02.034.
- 11. Bolling G. F., Tiller W. A. Growth from the Melt. III. Dendritic Growth // J. Appl. Phys. 1961. V. 32, Iss. 12. P.  $\,2587$ —2605. DOI:  $\,10.1063/1.1728359$
- 12. Müller G. Crystal growth from the melt. Ser. Crystals. V. 12. Berlin; Heidelberg: Springer–Verlag, 1988. 138 p. DOI: 10.1007/978-3-642-73208-9
- 13. Jackson K. A. Actual concepts of interface kinetics. In book: Crystal Growth From Fundamentals to Technology. Amsterdam: Elsevier, 2004. P. 27—53. DOI: 10.1016/B978-044451386-1/50004-0
- 14. Trempa M., Reimann C., Friedrich J., Müller G., Oriwol D. Mono-crystalline growth in directional solidification of silicon with different orientation and splitting of seed crystals // J. Crystal Growth. 2012. V. 351, Iss. 1. P. 131—140. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.04.035
- 15. Gong L., Wang F., Cai Q., You D., Dai B. Characterization of defects in mono-like silicon wafers and their effects on solar cell efficiency // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2014. V. 120, Pt. A. P. 289—294. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.09.020
- 16. Amaral de Oliveira V., Tsoutsouva M., Lafford T., Pihan E., Barou F., Cayron C., Camel D. Sub-grain boundaries sources and effects in large mono-like silicon ingots for PV // 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Amsterdam (Netherlands), 2014. P. 793—797. DOI: 10.4229/EUPVSEC20142014-2AV.1.52
- 17. Ervik T., Stokkan G., Buonassisi T., Mjøs Ø., Lohne O. Dislocation formation in seeds for quasi-monocrystalline silicon for solar cells // Acta Mater. 2014. V. 67. P. 199—206. DOI: 10.1016/j. actamat.2013.12.010
- 18. Gallien B. Contraintes thermomécaniques et dislocations dans les lingots de silicium pour applications photovoltaïque. PhD Thesis. Grenoble (France): Université de Grenoble, 2014.
- 19. Бетекбаев А. А., Мукашев Б. Н., Pelissier L., Lay P., Fortin G., Bounaas L., Скаков Д. М., Калыгулов Д. А., Турмагамбетов Т. С., Ли В. В. Сравнение характеристик солнечных элементов, изготовленных из мультикристаллического кремния, и кремния полученного по технологии moonlike // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50, Вып. 8. С. 1106—1112.

Статья поступила в редакцию 10 октября 2016 г.

 $\label{eq:loss_engineering.2017} \textit{Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki} = \textit{Materials of Electronics Engineering.} \ 2017, \ \textit{vol.} \ 20, \ \textit{no.} \ 3, \ \textit{pp.} \ 194-205. \\ \textit{DOI: } 10.17073/1609-3577-2017-3-194-205$ 

#### Monolike ingot growth by directional solidification of Solar Grade silicon

A. A. Betekbaev<sup>1,8</sup>, B. N. Mukashev<sup>1</sup>, L. Pelissier<sup>2</sup>, P. Lay<sup>2</sup>, G. Fortin<sup>2</sup>, L. Bounaas<sup>2</sup>, D. M. Skakov<sup>1</sup>, D. A. Kalygulov<sup>1</sup>, A. A. Pavlov<sup>1</sup>, T. S. Turmagambetov<sup>1</sup>, V. V. Lee<sup>3</sup>

1 "MK "KazSilicon" LLP, 1 Komarova Str., Bastobe 041011, Kazakhstan

<sup>2</sup> ECM Greentech, 109 Rue Hilaire de Chardonnet, Grenoble 38100, France

<sup>3</sup> "Kazakhstan Solar Silicon" LLP, 223/6 Sogrinskaya Str., Ust-Kamenogorsk 070017, Kazakhstan

**Abstract.** In the frame of permanent objective to increase solar cell efficiency and to decrease production cost the monolike ingot process was designed which combine multicrystalline (mc) productivity and monocrystalline structure performances. As a raw material the mc–Solar Grade silicon (SoG–Si) was used because it is less expensive than the Si purified by gas chemical route (Siemens process or equivalent). Usage of the mc–SoG–Si for growing silicon ingots by monolike process should contribute to the ingot and wafer manufacturing cost decrease. SoG silicon using would be developed all the more fast since it enables to produce high efficiency solar cells. It is why the monolike process have been tested and optimized for Kazakhstan mc–SoG silicon. The objective of this work was study of the higher level content impurities influences on the crystal defect generation (mainly dislocations) of the monocrystalline structure. Visual monocrystalline structure, minority carrier lifetime mapping, and photoluminescence techniques were used to study the monolike ingots obtained from Kazakhstan's mc–SoG silicon.

Keywords: silicon, mono-like, lifetime, direct crystallization, solar cells

#### References

- 1. Luque A., Hegedus S. S. Handbook of photovoltaic science and engineering. Chichester (UK): John Wiley and Sons Ltd., 2011. 1162 p. DOI: 10.1002/9780470974704
- 2. Kirscht F., Heuer M., Käs M., Rakotoniaina J.–P., Jester T. Metallurgically refined silicon for photovoltaics. *Proceedings 6th International Workshop on Crystalline Silicon for Solar Cells (CSSC–6)*. Aix–les–Bains (France): Institut National de L'Energie Solaire, 2012.
- 3. Betekbaev A. A., Mukashev B. N., Pelissier L., Lay P., Fortin G., Bounaas L., Skakov D. M., Pavlov A. A. Doping optimization of solar grade (SOG) silicon ingots for increasing ingot yield and cell efficiency. *Modern Electronic Materials*, 2016, vol. 2, no. 3, pp. 61—65. DOI: 10.1016/j.moem.2016.10.002
- 4. Mukashev B., Betekbaev A., Skakov D., Pellegrin I, Pavlov A., Bektemirov Zh. Upgrading of metallurgical grade silicon to solar grade silicon. *Eurasian Chemico–Technological J.*, 2014, vol. 16, no. 4, pp. 309—313. DOI: 10.18321/ectj11
- 5. Mukashev B. N., Betekbaev A. A., Kalygulov D. A., Pavlov A. A., Skakov D. M. Study of silicon production processes and development of solar–cell fabrication technologies. *Semiconductors*. 2015, vol. 49, no. 10, pp. 1375—1382. DOI: 10.1134/S1063782615100164
- 6. Coletti G., Bronsveld P. C. P., Hahn G., Warta W., Macdonald D., Ceccaroli B., Wambach K., Quang N. L., Fernandez J. M. Impact of metal contaminations in silicon solar cells. *Adv. Funct. Mater.* 2011, vol. 21, no. 5. pp. 879—890. DOI: 10.1002/adfm.201000849
- 7. Betekbaev A. A., Mukashev B. N., Ounadjela K., Pavlov A. A., Pellegrin I., Shcolnik V. S. KazPV project: Industrial development of vertically integrated PV production in Kazakhstan (from quartz processing up to production of solar cells and modules). 24th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes. Breckenridge (Colorado, USA), 2014, pp. 101—107.

#### Information about authors:

Azat A. Betekbaev<sup>1,§</sup>: Chairman of the Supervisory Board (abetekbaev@kazatomprom.kz); Bulat N. Mukashev<sup>1</sup>: Academician of NAS RK, Dr. Sci., Professor, (mukashev2005@mail.ru); Laurent Pelissier<sup>2</sup>: CEO (l.pelissier@ecmtech.fr); Philippe Lay<sup>2</sup>: PhD, Technical Director (p.lay@ecmtech.fr); Gautier Fortin<sup>2</sup>: R&D Engineer (g.fortin@ecmtech.fr); Lotfi Bounaas<sup>2</sup>: PhD, R&D Engineer (l.bounaas@ecmtech.fr); Danel M. Skakov<sup>1</sup>: General Manager (skakovdm@gmail.com); Dastan A. Kalygulov<sup>1</sup>: (dk.kazatomprom@gmail.com); Artem A. Pavlov<sup>1</sup>: Engineer of PTD (art\_roll@mail.ru); Tleuzhan S. Turmagambetov<sup>1</sup>: (ttleuzhan@yandex.ru); Vladimir V. Lee<sup>3</sup>: General Director (lee@kazsolarsilicon.kz)

§ Corresponding author

- 8. Schmidt J., Bothe K. Structure and transformation of the metastable boron– and oxygen–related defect center in crystalline silicon. *Phys. Rev. B.* 2004, vol. 69, no. 2, pp. 24107—24115. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.024107
- 9. Arora N. D., Hauser J. R., Roulston D. J. Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature. IEEE Transactions on Electron Devices. 1982, vol. 29, no. 2, pp. 292—295. DOI: 10.1109/T-ED.1982.20698
- 10. Duffar T., Nadri A. On the twinning occurrence in bulk semiconductor crystal growth. *Scripta Materialia*. 2010, vol. 62, no. 12, pp. 955—960, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2010.02.034
- 11. Bolling G. F., Tiller W. A. Growth from the Melt. III. Dendritic Growth. *J. Appl. Phys.* 1961, vol. 32, no. 12, pp. 2587—2605. DOI: 10.1063/1.1728359
- $12.\,$  Müller G. Crystal growth from the melt. Ser. Crystals, vol. 12. Berlin; Heidelberg: Springer–Verlag, 1988. 138 p. DOI: 10.1007/978-3-642-73208-9
- 13. Jackson K. A. Actual concepts of interface kinetics. In Crystal Growth From Fundamentals to Technology. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2004, pp. 27—53. DOI: 10.1016/B978-044451386-1/50004-0
- 14. Trempa M., Reimann C., Friedrich J., Müller G., Oriwol D. Mono-crystalline growth in directional solidification of silicon with different orientation and splitting of seed crystals. *J. Crystal Growth.* 2012, vol. 351, no. 1, pp. 131—140. DOI: 10.1016/j. jcrysgro.2012.04.035
- 15. Gong L., Wang F., Cai Q., You D., Dai B. Characterization of defects in mono–like silicon wafers and their effects on solar cell efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2014, vol. 120, pt. A, pp. 289—294. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.09.020
- 16. Amaral de Oliveira V., Tsoutsouva M., Lafford T., Pihan E., Barou F., Cayron C., Camel D. Sub-grain boundaries sources and effects in large mono-like silicon ingots for PV. 29<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Amsterdam (Netherlands), 2014, pp. 793—797. DOI: 10.4229/EUPVSEC20142014-2AV1.52
- 17. Ervik T., Stokkan G., Buonassisi T., Mjøs Ø., Lohne O. Dislocation formation in seeds for quasi–monocrystalline silicon for solar cells.  $Acta\ Mater.\ 2014,\ vol.\ 67,\ pp.\ 199—206.\ DOI:\ 10.1016/j.\ actamat.2013.12.010$
- 18. Gallien B. Contraintes thermomécaniques et dislocations dans les lingots de silicium pour applications photovoltaïque. PhD Thesis. Grenoble (France): Université de Grenoble, 2014. (In Fr.)
- 19. Betekbaev A. A., Mukashev B. N., Skakov D. M., Kalygulov D. A., Turmagambetov T. S., Pelissier L., Lay P., Fortin G., Bounaas L., Lee V. V. Comparison of the characteristics of solar cells fabricated from multicrystalline silicon with those fabricated from silicon obtained by the monolike technology. *Semiconductors*. 2016, vol. 50, no. 8, pp. 1085—1091. DOI: 10.1134/S1063782616080091

## **НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ**

#### NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 3. С. 206—212. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-3-206-212

УДК 621.315

## Электромагнитные и механические свойства нанокомпозитов полиакрилонитрил/углеродные нанотрубки

© 2017 г. Л. В. Кожитов<sup>1,§</sup>, А. В. Шадринов<sup>1</sup>, Д. Г. Муратов<sup>1,2</sup>, Е. Ю. Коровин<sup>3</sup>, А. В. Попкова<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Ленинский просп., д. 29, Москва, 119991, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, д. 36, Томск, 634050, Россия

<sup>4</sup> Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия

Аннотация. Синтезированы пленки углерод-полимерного нанокомпозита «полиакрилонитрил/одностенные углеродные нанотрубки» (ПАН/ОУНТ) с различной концентрацией наполнителя, варьируемой от 0,5 до 30 % (мас.). Установлено, что использование в полимерном композите на основе ПАН наполнителей в виде ОУНТ существенно влияет на механические свойства полимера, в частности возрастает прочность на разрыв. Изучение электрофизических свойств показало, что при введении ОУНТ наполнителей от 0,5 до 30 % (мас.) электропроводность за счет роста степени перколяции увеличивается на 2 порядка, и на 7 порядков по сравнению с чистым ПАН. Были сделаны термические анализы нанокомпозита, которые показали, что с повышением концентрации ОУНТ термостабильность образцов увеличивается, а потери массы снижаются. Измерены диэлектрическая проницаемость и коэффициенты отражения, передачи и поглощения в терагерцовом диапазоне. Установлено, что коэффициент отражения нелинейно зависит от концентрации углеродных нанотрубок (УНТ). Минимальный коэффициент отражения в 0,55 отн. ед. наблюдается при концентрации 0,5 % (мас.), в то время как материалы с концентрацией ОУНТ более 5 % (мас.) показывают практически идентичный коэффициент отражения при достаточно низком коэффициенте передачи.

**Ключевые слова:** углерод-полимерные нанокомпозиты, углеродные нанотрубки, коэффициент отражения, коэффициент поглощения, тангенс диэлектрических потерь, комплексная диэлектрическая проницаемость

#### Введение

В настоящее время, в эпоху информационных технологий, одними из важных и часто обсуждаемых тем являются электромагнитные волны и материалы, способные их отражать или поглощать. Необходимость в таких материалах обусловлена

многими причинами — охрана здоровья людей [1], защита чувствительных приборов от электромагнитного излучения, защита от перехвата электронной информации [2], военных целей и т. д.

Способность материала поглощать электромагнитные волны складывается из магнитных и диэлектрических потерь в нем. Поэтому, чаще все-

Кожитов Лев Васильевич<sup>§</sup> — доктор техн. наук, профессор, e-mail: kozitov@misis.ru; Шадринов Алексей Викторович — аспирант, e-mail: shadrinovalex@mail.ru; Дмитрий Геннадьевич Муратов — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: muratov@ips. ac.ru; Коровин Евгений Юрьевич — канд. физ.-мат. наук, e-mail: korovin\_ey@mail.tsu; Попкова Алена Васильевна — канд. техн. наук, научный сотрудник, e-mail: popkova-alena@rambler.ru

<sup>§</sup> Автор для переписки

го, для этой роли используют различные композиты, в которых, варьируя состав, можно управлять необходимыми свойствами. В качестве матрицы в композитных радиопоглощающих материалах часто используют различные полимеры, такие как ПАНи [3], поливинилхдорид [4], эпоксидные смолы [5] и т. п. А вот одним из перспективных и широко изучаемых материалов наполнителя благодаря своим выдающимся электрическим свойствам, высокому аспектному соотношению и механической прочности в течение уже многих лет являются углеродные нанотрубки (УНТ) [6—10]. Важной особенностью УНТ является то, что эффект от их добавления существенно заметен уже при малых концентрациях, что благоприятно сказывается на экономическом аспекте использования данного материала.

Ниже представлены результаты синтеза и исследования электрофизических, механических и радиопоглощающих свойств нанокомпозитов ПАН/ОУНТ с различной концентрацией наполнителя.

#### Образцы и методы их исследования

Пленки нанокомпозитов ПАН/ОУНТ синтезировали по методике, блок-схема которой представлена на рис. 1.

Ввиду сложности распределения ОУНТ (чистота — более 75 %, средний диаметр —  $1.6\pm0.4$  нм, длина — более 5 мкм, производство фирмы OCSiAl) в растворе ПАН/диметилформамид (ДМФА) прекурсоры нанокомпозитов получали в три стадии:

- растворение порошка ПАН в ДМФА для получения 5%-ного раствора;
- создание суспензии ОУНТ в ДМФА путем ультразвуковой диспергации в течение 30 мин. (концентрация ОУНТ  $C_{\rm OYHT}=0.5,\ 2,\ 5,\ 10,\ 20,\ 30\ \%$  (мас.));
- смешение раствора ПАН и суспензии ОУНТ с дальнейшей ультразвуковой диспергацией в течение 60 мин.

Далее полученный прекурсор заливали в оснастку и помещали в вакуумный шкаф, нагре-

тый до температуры  $40\,^{\circ}$ С, для удаления растворителя. Для получения пленок с площадью больше  $20\,^{\circ}$  использовали оснастку, состоящую из стекла (для улучшения качества поверхности получаемой пленки, а также за счет его малой адгезии с ПАН), оснастки (кассета из электротехнического картона) и зажимов для плотного крепления их друг с другом.

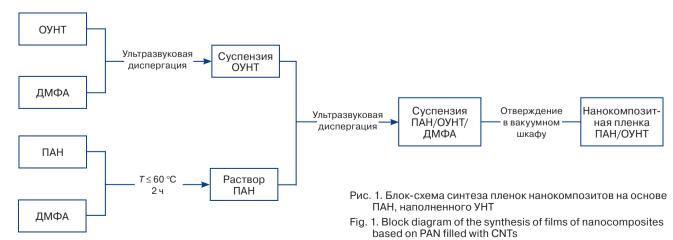
Механические испытания пленок нанокомпозитов на определение разрывной нагрузки пленок проводили на испытательной машине М350–5 АТ (Testometric). Скорость испытания составляла 1 мм/мин. Изучение электромагнитных свойств нанокомпозитов в диапазоне частот от 130 до 250 ГГц проводили при помощи субмиллиметрового спектрометра ИМЦ ТД–01. В качестве источника излучения использовали лампу обратной волны.

Морфологию нанокомпозита изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA. Ускоряющее напряжение составляло 60—120 кВ, увеличение — 80—500000×.

#### Результаты и их обсуждение

Синтезировали несколько серий нанокомпозитных пленок ОУНТ/ПАН. В качестве вариативного параметра была выбрана концентрация ОУНТ в композите от 0 до 30 % (мас.). Суспензии подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 0,5 ч. Для ускорения сушки от растворителя пленки в оснастке помещали в вакуумный сушильный шкаф, нагретый до 40°C. Образцы выдерживали от 4 до 6 ч в зависимости от содержания ОУНТ и объема ДМФА, необходимого для создания суспензии УНТ. После сушки образцы выдерживали 3 дня в оснастке при комнатной температуре. Было установлено, что получающиеся пленки, при использовании этой оснастки в среднем имеют толщину от 40 до 100 мкм в зависимости от содержания УНТ и количества растворителя (ДМФА).

Результаты механических испытаний пленок нанокомпозитов показали, что по мере увеличения



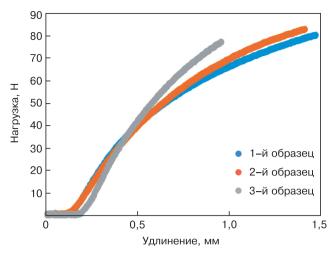


Рис. 2. Зависимости разрывной нагрузки от удлинения для пленки нанокомпозита ОУНТ/ПАН с концентрацией ОУНТ 30 % (мас.)

Fig. 2. Dependences of breaking load on elongation for a SWCNT/PAN nanocomposite film with a SWCNT concentration of 30 wt.%

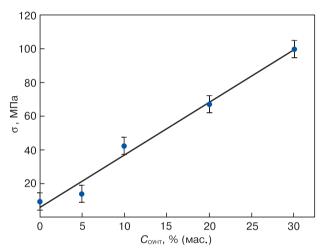


Рис. 3. Зависимость разрывной нагрузки нанокомпозита от содержания УНТ

Fig. 3. Dependence of the breaking load of the nanocomposite on the CNT content

концентрации ОУНТ в растворе от 0 до 30 % (мас.) разрывная нагрузка пленки нанокомпозита увеличивается от 9 до 100 МПа. Это обусловлено дополнительным взаимодействием между молекулами полимера, обеспечиваемым УНТ. Наибольшую разрывную нагрузку показала пленка с 30 % (мас.) ОУНТ. Также материалы показали высокую воспроизводимость свойств (рис. 2).

Зависимость значения разрывной нагрузки пленок нанокомпозитов от содержания ОУНТ получилась практически линейной (рис. 3).

На рис. 4 представлена микрофотография, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии, для нанокомпозитов УНТ/ПАН. Установлено, что происходит обволакивание УНТ полимером, в результате которого существенно увеличивается диаметр получившихся гибридных волокон в композите. Таким образом, распределенные в матрице полимера гибридные волокна приводят

к эффекту армирования и росту прочности пленок нанокомпозитов.

Изучение электрофизических свойств нано-композитов ОУНТ/ПАН проводили для образцов с содержанием нанотрубок от 5 до  $30\,\%$  (мас.). Результаты исследования влияния содержания ОУНТ на электропроводность нанокомпозитов при комнатной температуре приведены на рис. 5.

Показано, что введение даже малых концентраций ОУНТ приводит к существенному росту электропроводности. Так, при введении 0,5 % (мас.) ОУНТ электропроводность изменилась более чем на 5 порядков. В то же время с ростом концентрации ОУНТ до 30 % (мас.) наблюдается постепенный спад влияния содержания ОУНТ. Например, при 10 % (мас.) ОУНТ электропроводность изменяется уже только в ~30 раз, а в интервале концентраций 10—30 % (мас.) — только в ~2 раза.

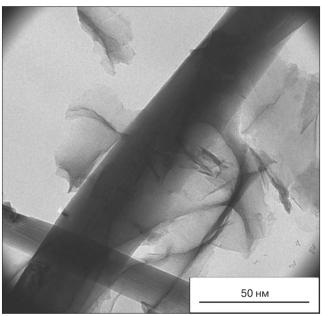


Рис. 4. Микрофотография нанокомпозита УНТ/ПАН

Fig. 4. Micrograph of CNT/PAN nanocomposite

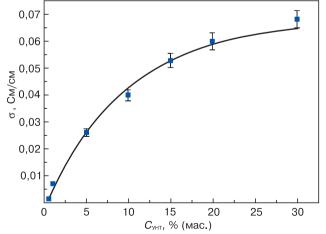


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности композитов от концентрации УНТ

Fig. 5. Dependence of the specific electrical conductivity of composites on the concentration of CNTs

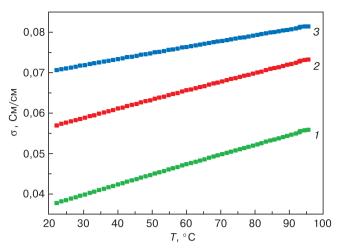


Рис. 6. Температурные зависимости удельной электропроводности нанокомпозитов с различным содержанием ОУНТ, % (мас.): 1-10; 2-20; 3-30

Fig. 6. Temperature dependences of the specific electrical conductivity of nanocomposites with different SWCNT content, wt.%:
(1) 10; (2) 20; (3) 30

Такое поведение электропроводности характерно для материалов, в которых наблюдаются перколяционные механизмы электропроводности. Также следует отметить, что содержания ОУНТ 30 % (мас.) недостаточно для достижения порога перколяции, хотя выход на насыщение свидетельствует о его близких значениях. Следовательно, в нанокомпозитах ОУНТ/ПАН электропроводность будет определяться степенью перколяции, которая, в свою очередь, зависит от длины ОУНТ, их ориентации в полимерной матрице и концентрации нанотрубок.

С целью определения влияния температуры на стабильность свойств полученных нанокомпозитов проведены исследования температурных зависимостей электропроводности (рис. 6). Установлено, что с ростом температуры нагрева нанокомпозитов наблюдается постепенный рост электропроводности. Такой характер поведения зависимостей характерен для полупроводников и нанокомпозитов с перколяционным механизмом проводимости. Следует отметить, что с ростом концентрации ОУНТ порог протекания тока снижается, на что указывает уменьшение угла наклона зависимостей, т. е. повышается степень перколяции материала.

Измерения комплексной диэлектрической проницаемости композитов в диапазоне частот 120—260 ГГц проводили при помощи субмиллиметрового спектрометра ИМЦ ТД—01. Полученные результаты представлены на рис. 7.

Установлено, что с увеличением частоты наблюдается уменьшение действительной части комплексной диэлектрической проницаемости. Относительно небольшое увеличение концентрации введенных УНТ (от 0.5 до 2% (мас.)) приводит к резкому увеличению значений действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости. Этот

результат хорошо согласуется с данными по исследованию удельной электропроводности. Значения диэлектрической проницаемости для материалов с концентрациями 10 и 20 % (мас.) близки по величине. Возможно, это связано с близостью к порогу перколяции по проводимости в переменных полях.

Для оценки взаимодействия данных материалов с электромагнитным излучением проведен расчет поглощающих свойств исходя из баланса мощностей и измеренных значений коэффициентов отражения и прохождения. Поученные результаты представлены на рис. 8—10.

Из полученных результатов видно, что с увеличением концентрации введенных УНТ резко возрастает коэффициент отражения и снижается уровень прошедшей мощности. Этот результат хорошо согласуется с данными работ [11, 12].

Начиная с концентрации 5 % (мас.), уровень коэффициента поглощения находится в пределах 10-20 %. Следует отметить, что уровень потерь для материала с концентрацией 0.5 % (мас.) существенно

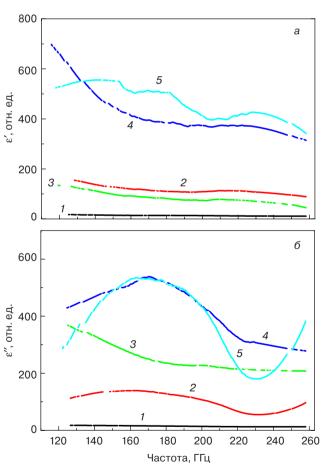


Рис. 7. Частотные зависимости действительной (a) и мнимой (б) части комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне частот от 120 до 260 ГГц для композитов с различным содержанием УНТ, % (мас.): 1-0.5; 2-2; 3-5; 4-10; 5-20

Fig. 7. Frequency dependences of the real (a) and imaginary (δ) parts of the complex dielectric constant in the frequency range from 120 to 260 GHz for composites with different CNT content, wt.%: (1) 0.5; (2) 2; (3) 5; (4) 10; (5) 20

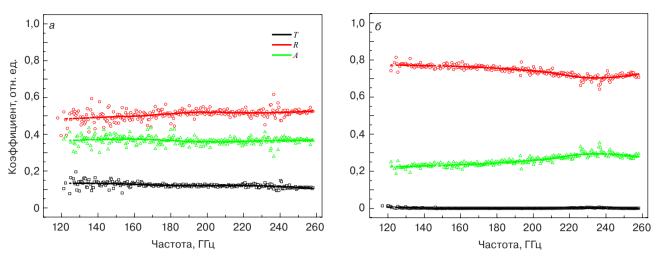


Рис. 8. Частотные зависимости коэффициентов отражения (R), прохождения (T) и поглощения (A) для образцов композиционных материалов с концентрациями УНТ 0,5 (a) и 2 (b) % (мас.)

Fig. 8. Frequency dependences of the reflection (*R*), transmission (*T*) and absorption (*A*) coefficients for samples of composite materials with CNT concentrations of 0.5 (*a*) and 2 (*b*) wt.%

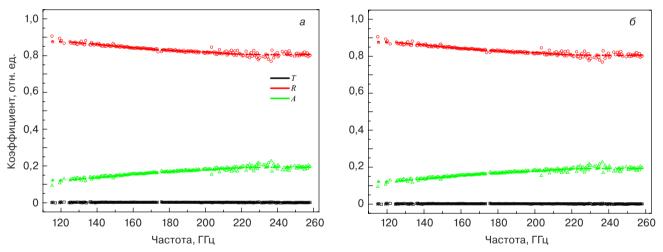


Рис. 9. Частотные зависимости коэффициентов отражения (R), прохождения (T) и поглощения (A) для образцов композиционных материалов с концентрациями УНТ 5 (a) и 10 ( $\delta$ ) % (мас.)

Fig. 9. Frequency dependences of the reflection (R), transmission (T) and absorption (A) coefficients for samples of composite materials with CNT concentrations of 5 (a) and 10 ( $\delta$ ) wt.%

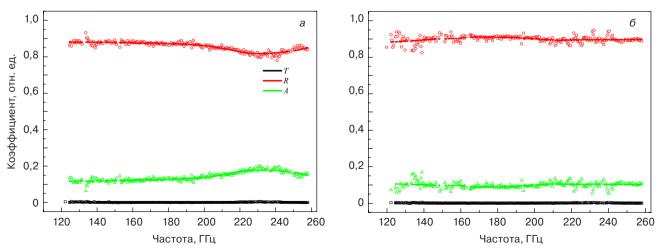


Рис. 10. Частотные зависимости коэффициентов отражения (R), прохождения (T) и поглощения (A) для образцов композиционных материалов с концентрациями УНТ 20 (a) и 30 (b) % (мас.)

Fig.10. Frequency dependences of the reflection (R), transmission (T) and absorption (A) coefficients for samples of composite materials with CNT concentrations of 20 (a) and 30 ( $\delta$ ) wt.%

выше, чем для остальных материалов. Вероятно, это связано с поляризационными свойствами данного композита.

#### Заключение

Разработан способ получения нанокомпозитов ОУНТ/ПАН, с помощью которого были синтезированы пленки нанокомпозитов, содержащие от 0,5 до 30 % (мас.) ОУНТ. Установлено, что использование в полимерном композите на основе ПАН наполнителей в виде ОУНТ существенно влияет на механические свойства полимера. Электропроводность нанокомпозитов, полученных таким способом, при введении ОУНТ-наполнителей от 0,5 до 30 % (мас.) увеличилась на 2 порядка и на 7 порядков по сравнению с ПАН.

Показано, что коэффициент отражения нанокомпозитов ПАН/ОУНТ нелинейно зависит от концентрации УНТ. Минимальный коэффициент отражения наблюдается при концентрации 0,5 % (мас.). Тогда как материалы с концентрацией ОУНТ более 5 % (мас.) показывают практически идентичный коэффициент отражения при достаточно низком коэффициенте передачи, что, по—видимому, связано с перколяционными эффектами проводимости при высоких частотах, а также с поляризационными свойствами композитов.

#### Библиографический список

- 1. European Commission. Directorate—General for Health and Food Safety // European Commission DG SANTE, 2015. URL: https://ec.europa.eu/info/departments/health-and-food-safety\_en
- 2. Иванов В. П., Залогин Н. Н. Побочные электромагнитные излучения электронной вычислительной техники и их маскировка // Защита информации. Инсайд. 2010. № 1. С. 60—64.

- 3. Oueiny C., Berlioz S., Perrin F.–X. Carbon nanotube–polyaniline composites // Progress in Polymer Science. 2014. V. 39, Iss. 4. P. 707—748. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.08.009
- 4. Cuiling Hou, Tiehu Li, Tingkai Zhao, Tao Cheng, Wenjuan Zhang, Guangming Li. Microwave absorption and mechanical properties of La( $NO_3$ )<sub>3</sub>—doped multi—walled carbon nanotube/polyvinyl chloride composites // Mater. Lett. 2012. V. 67. Iss. 1. P. 84—87. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.09.036
- 5. Zhou Wang, Guang-Lin Zhao. Microwave absorption properties of carbon nanotubes-epoxy composites in a frequency range of 2—20 GHz // Open Journal of Composite Materials. 2013. V. 3, N 2. P. 17—23. DOI: 10.4236/ojcm.2013.32003
- 6. Syazwan M. M., Hashim M., Azis R. S., Ismail I., Kanagesan S., Hapishah A. N. Enhancing absorption properties of Mg—Ti substituted barium hexaferrite nanocomposite through the addition of MWCNT // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2017. V. 28, Iss. 12. P. 8429—8436. DOI: 10.1007/s10854-017-6561-y
- 7. Ghasemi A. Remarkable influence of carbon nanotubes on microwave absorption characteristics of strontium ferrite/CNT nanocomposites // J. Magnetism and Magnetic Mater. 2011. V. 323. P. 3133—3137. DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.06.070
- 8. Sutradhar S., Das S., Chakrabarti P. K. Magnetic and enhanced microwave absorption properties of nanoparticles of  $\text{Li}_{0.32}\text{Zn}_{0.26}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{2\cdot32}\text{O}_4$  encapsulated in carbon nanotubes // Materials Lett. 2013. V. 95. P. 145—148. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.12.069
- 9. Lisenkov E. A., Klepko V. V., Yakovlev Yu. V. Influence of the filler's size on the percolation behavior in the polyethylene glycol/carbon nanotubes system // J. Nano–Electron. Phys. 2015. V. 7, N 1. P. 01031.
- 10. Lisenkov E. A., Klepko V. V. Features of charges transfer in the polyethylene glycol/carbon nanotubes system // J. Nano–Electron. Phys. 2013. V. 5, N 3. P. 03052.
- 11. Suslyaev V. I., Kuznetsov V. L., Zhuravlev V. A., Mazov I. N., Korovin E. Y., Moseenkov S. I., Dorozhkin K. V. An investigation of electromagnetic response of composite polymer materials containing carbon nanostructures within the range of frequencies 10 MHz 1.1 THz // Russ. Phys. J. 2013. V. 55, Iss. 8. P. 970 976. DOI: 10.1007/s111829-013-9909-7
- 12. Mazov I. N., Kuznetsov V. L., Krasnikov D. V., Rudina N. A., Romanenko A. I., Anikeeva O. B., Suslyaev V. I., Korovin E. Yu., Zhuravlev V. A. Structure and properties of multiwall carbon nanotubes/polystyrene composites prepared via coagulation precipitation technique // J. Nanotechnology. 2011. V. 2011. Article ID 648324 (7 p.). DOI: 10.1155/2011/648324

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки НИТУ «МИСИС» (тема 3503022 «Разработка научно-методических основ процессов получения перспективных функциональных материалов для автономной генерации, хранения и преобразования энергии» 01.03.2017-31.12.2019 гг.), а также при частичной поддержке Гранта Президента РФ для молодых ученых и аспирантов  $\mathbb{N}$  СП-3513.2016.1.

Статья поступила в редакцию 17 сентября 2017 г.

 $Izvestiya\ vuzov.\ Materialy\ elektronnoi\ tekhniki = Materials\ of\ Electronics\ Engineering.\ 2017,\ vol.\ 20,\ no.\ 3,\ pp.\ 206-212.$  DOI: 10.17073/1609-3577-2017-3-206-212

## Electromagnetic and mechanical properties of nanocomposites polyacrylonitrile/carbon nanotubes

L. V. Kozhitov<sup>1,§</sup>, A. V. Shadrinov<sup>1</sup>, D. G. Muratov<sup>1,2</sup>, E. Yu. Korovin<sup>3</sup>, A. V. Popkova<sup>4</sup>

<sup>1</sup> National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

<sup>2</sup> A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, 29 Leninsky Prospekt, Moscow 119991, Russia

> <sup>3</sup> National Research Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk 634050, Russia

<sup>4</sup> Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia

**Abstract.** The films of carbon–polymer nanocomposite PAN/SWCNT with different filler concentrations, varying from 0.5 to 30 wt.%, are synthesized. It found that the use of fillers in the polymer composite on the basis of PAN, in the form of SWNTs, significantly affects the mechanical properties of the polymer, in particular, the tensile strength increases. The study of electrophysical properties showed that when SWNT fillers are introduced from 0.5 to 30 wt.%, the electrical conductivity increases by 2 orders of magnitude due to the increase in the percolation degree and by 7 orders of magnitude in comparison with pure PAN. The dielectric constant and reflectance (R), transmission (T), absorption (A) in the terahertz range are measured. It found that the reflection coefficient is nonlinearly dependent on the concentration of carbon nanotubes, and the minimum reflection coefficient is 0.55 a.u. is observed at a concentration of 0.5 wt.%, while materials with a SWNT concentration of more than 5 wt.% show almost identical reflection coefficient at a sufficiently low transmission factor.

**Keywords:** carbon–polymer nanocomposite, carbon nanotubes, reflectance, absorption, dielectric loss tangent, complex permittivity

#### References

- 1. European Commission. Directorate—General for Health and Food Safety // European Commission DG SANTE, 2015. URL: https://ec.europa.eu/info/departments/health-and-food-safety\_en
- 2. Ivanov V. P., Zalogin N. N. Side-by-side electromagnetic radiation of electronic computers and their disguise. *Zashchita informatsii*. *INSIDE*, 2010, vol. 1, pp. 60—64. (In Russ.)
- 3. Oueiny C., Berlioz S., Perrin F.-X. Carbon nanotube-poly-aniline composites. *Progress in Polymer Science*, 2014, vol. 39, no. 4, pp. 707—748. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.08.009
- 4. Cuiling Hou, Tiehu Li, Tingkai Zhao, Tao Cheng, Wenjuan Zhang, Guangming Li. Microwave absorption and mechanical properties of La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–doped multi–walled carbon nanotube/polyvinyl chloride composites. *Mater. Lett.*, 2012, vol. 67, no. 1, pp. 84—87. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.09.036
- 5. Zhou Wang, Guang-Lin Zhao. Microwave absorption properties of carbon nanotubes-epoxy composites in a frequency range of 2—20 GHz. *Open Journal of Composite Materials*, 2013, vol. 3, no. 2, pp. 17—23. DOI: 10.4236/ojcm.2013.32003
- 6. Syazwan M. M., Hashim M., Azis R. S., Ismail I., Kanagesan S., Hapishah A. N. Enhancing absorption properties of Mg—Ti substituted barium hexaferrite nanocomposite through the addition of MWCNT. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2017, vol. 28, no. 12, pp. 8429—8436. DOI: 10.1007/s10854-017-6561-y
- 7. Ghasemi A. Remarkable influence of carbon nanotubes on microwave absorption characteristics of strontium ferrite/CNT nanocomposites. *J. Magnetism and Magnetic Mater.*, 2011, vol. 323, pp. 3133—3137. DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.06.070

#### Information about authors:

Lev V. Kozhitov<sup>1,§</sup>: Dr. Sci. (Eng.), Professor (kozitov@misis.ru); Aleksey V. Shadrinov<sup>1</sup>: Postgraduate Student (shadrinovalex@mail.ru); Dmitriy G. Muratov<sup>1,2</sup>: Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (muratov@ips.ac.ru); Evgeniy Yu. Korovin<sup>3</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assist. Prof. (korovin\_ey@mail.tsu); Alena V. Popkova<sup>4</sup>: Cand. Sci. (Eng.), Researcher (popkova–alena@rambler.ru)

- 8. Sutradhar S., Das S., Chakrabarti P. K. Magnetic and enhanced microwave absorption properties of nanoparticles of  $\text{Li}_{0.32}\text{Zn}_{0.26}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{2:32}\text{O}_4$  encapsulated in carbon nanotubes. *Materials Lett.*, 2013, vol. 95, pp. 145—148. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.12.069
- 9. Lisenkov E. A., Klepko V. V., Yakovlev Yu. V. Influence of the filler's size on the percolation behavior in the polyethylene glycol/carbon nanotubes system. *J. Nano–Electron. Phys.*, 2015, vol. 7, no. 1, p. 01031.
- 10. Lisenkov E. A., Klepko V. V. Features of charges transfer in the polyethylene glycol/carbon nanotubes system. *J. Nano–Electron. Phys.*, 2013, vol. 5, no. 3, p. 03052.
- 11. Suslyaev V. I., Kuznetsov V. L., Zhuravlev V. A., Mazov I. N., Korovin E. Y., Moseenkov S. I., Dorozhkin K. V. An investigation of electromagnetic response of composite polymer materials containing carbon nanostructures within the range of frequencies 10 MHz 1.1 THz. Russ. Phys. J., 2013, vol. 55, no. 8, pp. 970—976. DOI: 10.1007/s11182-013-9909-7
- 12. Mazov I. N., Kuznetsov V. L., Krasnikov D. V., Rudina N. A., Romanenko A. I., Anikeeva O. B., Suslyaev V. I., Korovin E. Yu., Zhuravlev V. A. Structure and properties of multiwall carbon nanotubes/polystyrene composites prepared via coagulation precipitation technique. *J. Nanotechnology*, 2011, vol. 2011, article ID 648324 (7 p.). DOI: 10.1155/2011/648324

#### Acknowledgments

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of NUST MISIS (topic 3503022 "Development of scientific and methodological foundations for the processes of obtaining promising functional materials for autonomous generation, storage and conversion of energy" 01.03.2017-31.12.2019), as well as with partial support of the Grant President of the Russian Federation for young scientists and graduate students No. SP-3513.2016.1.

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 3. С. 213—219. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-3-213-219

УДК 544.022.341

## Обратная коэффициентная задача теплопереноса в слоистых наноструктурах

© 2017 г. К. К. Абгарян<sup>1,2,§</sup>, Р. Г. Носков<sup>1</sup>, Д. Л. Ревизников<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия

<sup>2</sup> Вычислительный центр им. А. А. Дородницына Федерального исследовательского центра «Информатика и управление» РАН, ул. Вавилова, д. 40, Москва, 119333, Россия

**Аннотация.** Стремительное развитие электроники естественным образом приводит к созданию и использованию электронных компонент малых размеров, в число которых входят наноэлементы сложной (слоистой) структуры. Поиск эффективных методов охлаждения электронных систем диктует необходимость развития методов численного анализа тепловыделения и теплопереноса в наноструктурах. Характерной особенностью теплопереноса в слоистых наноструктурах является доминирующая роль контактного термического сопротивления на межслоевых интерфейсах (тепловой проводимости интерфейсов). При этом контактное сопротивление зависит от целого ряда факторов, связанных с технологией изготовления гетероструктур, что обуславливает необходимость определения соответствующих коэффициентов по результатам температурных измерений.

Рассмотрена возможность восстановления коэффициентов термического сопротивления на границах соприкосновения слоев, изготовленных из разных материалов, с помощью решения обратной задачи теплопереноса. Комплекс алгоритмов состоит из двух основных блоков: блока решения прямой задачи теплопереноса в слоистой наноструктуре и блока оптимизации для решения обратной задачи. Прямая задача сформулирована в алгебраическом (разностном) виде в предположении о постоянстве температуры в пределах каждого слоя, что связано с малой толщиной слоев. Обратная задача решена в экстремальной постановке, оптимизация проведена с помощью методов нулевого порядка, не требующих вычисления производных оптимизируемой функции. В качестве базового оптимизационного алгоритма использован метод Нелдера—Мида (деформируемого многогранника) в сочетании со случайными рестартами для поиска глобального минимума.

Представлены результаты восстановления коэффициентов контактного термического сопротивления, полученные в рамках квазиреального эксперимента. Дана оценка точности решения задачи идентификации в зависимости от числа слоев в гетероструктуре и от погрешности «измерений».

Полученные результаты планируется использовать в новой методике многоуровневого моделирования тепловых режимов электронной компонентной базы СВЧ-диапазона, при идентификации коэффициентов теплопроводности элементов гетероструктур.

**Ключевые слова:** теплоперенос, слоистая наноструктура, гетероструктура, коэффициенты контактного термического сопротивления, интерфейс, обратная задача

#### Введение

Стремительное развитие электроники естественным образом приводит к созданию и использованию электронных компонент малых размеров, в число которых входят наноэлементы сложной (слоистой) структуры [1—3]. Поиск эффективных методов охлаждения электронных систем дикту-

Абгарян Каринэ Карленовна<sup>1,2,§</sup> — кандидат физ.-мат. наук, зав. кафедрой (1), зав. отделом (2), e-mail: kristal83@mail.ru; Носков Роман Геннадиевич<sup>1</sup> — магистр, e-mail: noskovrg@gmail.com; Ревизников Дмитрий Леонидович<sup>1,2</sup> — доктор физ.-мат. наук профессор (1); ведущий научный сотрудник (2), e-mail: reviznikov@inbox.com

ет необходимость развития методов численного анализа тепловыделения и теплопереноса в наноструктурах. Генерация тепла в современных полупроводниковых гетероструктурах связана, главным образом, с неупругим рассеянием электронов [4—6]. Применительно к таким гетероструктурам перспективной является многомасштабная схема моделирования. Она объединяет квантово—механические расчеты на атомарном уровне, расчет распределения носителей в гетероструктруре на основе решения системы уравнений Шрёдингера и Пуассона, а также расчет подвижности электронов в двумерном электронном газе с учетом различных механизмов рассеяния [7, 8].

<sup>§</sup> Автор для переписки

Вопросы распространения тепла в наноразмерных слоистых структурах подробно рассмотрены в ряде монографий и обзоров [9—13]. Характерной особенностью переноса энергии в таких системах является доминирующая роль контактного термического сопротивления на межслоевых интерфейсах, представляющая обратную величину к тепловой проводимости Капицы [14—16]. Поскольку контактное сопротивление зависит от целого ряда факторов, связанных с технологией изготовления гетероструктур, большое значение приобретает определение соответствующих коэффициентов по результатам температурных измерений. Наиболее универсальный метод идентификации коэффициентов по экспериментальным данным — это решение обратных задач математической физики [17, 18]. В работах [19, 20] рассмотрены некоторые обратные задачи применительно к оптимизации электронных свойств наноразмерных полупроводниковых гетероструктур.

Ниже рассмотрены обратные задачи теплопереноса в гетероструктурах с целью идентификации коэффициентов термического сопротивления (тепловой проводимости) интерфейсов.

#### Постановка задачи

На рис. 1, *а* представлена общая схема слоистой структуры на примере структуры из 5 слоев.

Длина свободного пробега фононов и электронов превышает толщину слоев в наноструктурах, поэтому применение классического закона Фурье для описания теплопроводности проблематично. Ниже использована модель теплопереноса, предложенная в работе [1]. В каждом слое температура считается постоянной по толщине, а на межслоевых интерфейсах реализуется эффект скачка температуры, обусловленный контактным термическим сопротивлением. Таким образом, предполагается, что теплоперенос лимитирован процессами рассеяния фононов и электронов в зонах соприкосновения

материалов. Механизм распространения тепла и баланса энергии i-ого слоя представлены на рис. 1,  $\delta$ .

Математическая модель может быть представлена следующей системой уравнений

$$\rho_i c_i h_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \mu_{i-1} \left( T_{i-1} - T_i \right) - \mu_i \left( T_i - T_{i+1} \right). \tag{1}$$

или в разностном виде

$$\frac{\rho_{i}c_{i}h_{i}\left(T_{i}^{k+1}-T_{i}^{k}\right)}{\tau} = \\
= \mu_{i-1}\left(T_{i-1}^{k+1}-T_{i}^{k+1}\right) - \mu_{i}\left(T_{i-1}^{k+1}-T_{i}^{k+1}\right), \tag{2}$$

где i — номер слоя, i=2,...,n-1,n — число слоев в структуре; T — температура;  $\rho$  — плотность материала; c — удельная массовая теплоемкость; h — ширина слоя; t — время;  $\tau$  — шаг по времени; k — номер временного шага;  $\mu$  — коэффициент тепловой проводимости интерфейса.

Коэффициенты тепловой проводимости интерфейсов  $\mu_i$  могут зависеть от температуры, однако в настоящей работе принято упрощающее предположение об их постоянстве.

Система уравнений (2) дополняется начальными и граничными условиями.

В начальный момент времени задается распределение температуры в структуре

$$T_i(t^0) = T_i^0, i = 1, ..., n.$$
 (3)

В качестве граничных условий, как правило, задаются условия теплообмена с внешней средой, например:

$$\frac{\rho_1 c_1 h_1 \left( T_1^{k+1} - T_1^k \right)}{\tau} = q_l(t) - \mu_1 \left( T_1^{k+1} - T_2^{k+1} \right); \tag{4}$$

$$\frac{\rho_n c_n h_n \left(T_n^{k+1} - T_n^k\right)}{\tau} = \mu_{n-1} \left(T_{n-1}^{k+1} - T_n^{k+1}\right) - q_r(t), \quad (5)$$

где  $q_l(t),\ q_r(t)$  — тепловые потоки на левой и правой границах соответственно.

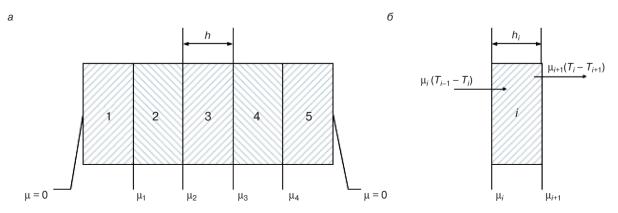


Рис. 1. Общий вид слоистой наноструктуры (a) и механизм распространения тепла через i–й слой ( $\delta$ ) Fig. 1. General view of a layered nanostructure (a) and the mechanism of heat propagation through the i<sup>th</sup> layer ( $\delta$ )

Решение прямой задачи (2)—(5) позволяет по заданным характеристикам слоистой структуры, начальным и граничным условиям определить распределение температуры в структуре в различные моменты времени. Система (2)—(5) имеет трехдиагональную матрицу и легко решается методом прогонки.

Постановка обратной коэффициентной задачи теплопереноса предполагает наличие дополнительной информации о температуре, на основании которой необходимо определить коэффициенты тепловой проводимости интерефейсов  $\mu_i$ .

В качестве такой дополнительной информации рассматривали значения температур граничных слоев:

$$T_1(t) = T_l^*(t), T_n(t) = T_r^*(t).$$
 (6)

Таким образом, моделировали процесс восстановления коэффициентов тепловой проводимости интерфейсов по измерениям температур внешних поверхностей структуры.

В результате обратную задачу для идентификации искомых коэффициентов можно сформулировать в следующей экстремальной постановке:

$$F(\mu_{1}, \mu_{2}, ..., \mu_{n-1}) =$$

$$= \left(\frac{1}{2K} \sum_{k=1}^{K} (T_{1}^{k} - T_{l}^{*k})^{2} + \sum_{k=1}^{K} (T_{n}^{k} - T_{r}^{*k})^{2}\right)^{1/2} \xrightarrow{\mu_{i}} \min \quad (7)$$

при условиях (2)—(5).

Иными словами, необходимо найти вектор неизвестных коэффициентов  $\mu=(\mu_1,\,\mu_2,\,...,\,\mu_{n-1})$ , при котором функция ошибки  $F(\mu)$  достигает минимума при условии, что температуры  $T_1^k$ ,  $T_n^k$  получены из решения системы (2)—(5).

Задачу минимизации решали с помощью методов нулевого порядка, не требующих вычисления производных оптимизируемой функции. В качестве базового оптимизационного алгоритма использовали метод Нелдера—Мида (деформируемого многогранника) в сочетании со случайными рестартами для поиска глобального минимума. Описание используемых алгоритмов можно найти, например, в работе [20].

#### Результаты расчетов и их обсуждение

Обратную задачу (2)—(7) решали в режиме квазиреального эксперимента. Сначала задавали коэффициенты тепловой проводимости  $\mu_i$ , после чего решали прямую задачу (2)—(5) и определяли временные зависимости температур приповерхностных слоев  $T_1(t)$ ,  $T_n(t)$ . Далее эти зависимости зашумлялись гауссовым белым шумом с заданной дисперсией, что имитировало измерение темпера-

тур внешних поверхностей слоистой структуры с определенной погрешностью. В результате получали «измеренные» значения температур приповерхностных слоев  $T_l^*(t)$ ,  $T_r^*(t)$ . На основании зашумленных данных решали обратную задачу (2)—(7).

В качестве начального распределения температур принималась ступенчатая функция:  $T_1(t^0) =$  $T_{w}, T_{i}(t^{0}) = T_{s}, i = 2, ..., n.$  То есть предполагали, что первый слой нагрет до температуры  $T_w$ , тогда как остальные слои имеют постоянную температуру  $T_s$ . Такой вариант соответствует импульсному нагреву одной из внешних поверхностей слоистой структуры. В качестве граничных условий рассматривали нулевые тепловые потоки  $q_i(t) = 0$ ,  $q_r(t) = 0$ , т. е. предполагали, что теплоперенос в структуре протекает в адиабатических условиях, без теплообмена с внешней средой. Разумеется, принятая модель лишь приближенно отражает условия реального эксперимента, в более строгой постановке необходимо задание теплового потока к поверхности  $q_{l}(t)$  в период ее нагрева.

Отметим, что для двухслойной структуры при принятых начальных и граничных условиях несложно записать аналитическое решение исходной системы обыкновенных дифференциальных уравнений (1):

$$\begin{split} T_1(t) &= T_m + \frac{C_2}{C_1 + C_2} (T_w - T_s) \exp\left(-\mu_1 \frac{C_1 + C_2}{C_1 C_2} t\right); \\ T_2(t) &= T_m - \frac{C_1}{C_1 + C_2} (T_w - T_s) \exp\left(-\mu_1 \frac{C_1 + C_2}{C_1 C_2} t\right), \end{split}$$

где 
$$T_m = \frac{C_1 T_w + C_2 T_s}{C_1 + C_2}$$
 — стационарная температура

системы, к которой происходит установление с течением времени;  $C_1, C_2$  — объемные теплоемкости слоев,  $C = \rho ch$ , где c — теплоемкость;  $\rho$  — плотность.

Вычислительные эксперименты проводили при значениях определяющих параметров, аналогичных принятым в работах [21, 22]. Ширину слоев считали одинаковой, равной 50 нм. Полагали, что изначально вся структура нагрета равномерно и имеет температуру  $T_s=300~\mathrm{K}.~\mathrm{K}$  первому слою прикладывали внешнее импульсное воздействие, вследствие чего слой мгновенно нагревался до температуры  $T_w=900~\mathrm{K}.$  Число слоев в структуре варьировали от 2 до 5. Значения теплоемкости и плотности материалов приведены в таблице. Значения тепловой проводимости межслоевых интерфейсов — ниже.

Интерфейс	$\mu, 10^9\mathrm{Bt/(m^2\cdot K)}$		
$I \to II$	1,92		
$II \rightarrow III$	9,6		
$III \rightarrow IV$	8,43		
$IV \rightarrow V$	5,62		

## Физические характеристики слоев [Physical characteristics of the layers]

Параметр	Номер слоя					
	I	II	III	IV	V	
c, Дж/(кг · К)	424,0	327,0	853,0	390,0	873,0	
ρ, κг/м <sup>3</sup>	6258,0	5242,0	9436,0	3415,0	8913,0	

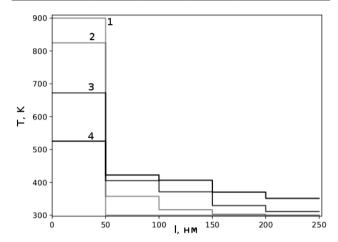


Рис. 2. Профили температуры в структуре из 5 слоев в различные моменты времени t, с: 1-0;  $2-1\cdot 10^{-11}$ ;  $3-4\cdot 10^{-11}$ ;  $4-1\cdot 10^{-10}$ 

Fig. 2. Temperature profiles in the structure of 5 layers at different points in time t, s: (1) 0; (2)  $1 \cdot 10^{-11}$ ; (3)  $4 \cdot 10^{-11}$ ; (4)  $1 \cdot 10^{-10}$ 

Результаты решения прямой задачи для пятислойной структуры показаны на рис. 2, где представлены распределения температуры в различные моменты времени. Расчеты проведены с шагом  $\tau=1\cdot 10^{-12}$  с.

Зависимости граничных температур от времени  $T_1(t),\ T_n(t)$  для рассматриваемой структуры представлены на рис. 3. Верхняя кривая соответствует

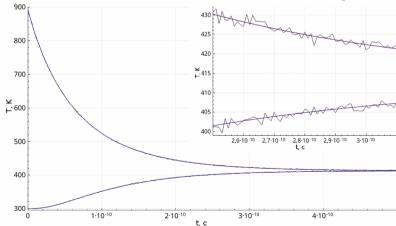


Рис. 3. Зависимости температуры на левой (график сверху) и правой (график снизу) границах от времени для структуры из 5 слоев. Вставка — зашумление зависимостей  $T_1(t)$ ,  $T_n(t)$ , имитирующее процесс измерения

Fig. 3. Temperature dependences on the left (graph above) and right (graph below) boundaries on time for a structure of 5 layers. Insertion — noise reduction of  $T_1(t)$ ,  $T_n(t)$ , dependences, imitating the measurement process

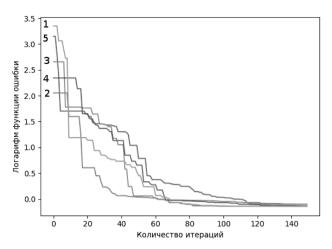


Рис. 4. Зависимости логарифма функции ошибки от номера итерации для структуры из 5 слоев: 1 — рестарт № 1; 2 — рестарт № 2; 3 — рестарт № 3; 4 — рестарт № 4; 5 — рестарт № 5

Fig. 4. Dependences of the logarithm of the error function on the iteration number for the structure of 5 layers:
(1) restart number 1; (2) restart number 2; (3) restart number 3; (4) restart number 4; (5) restart number 5

температуре на левой границе (температура первого слоя  $T_1(t)$ ), а нижняя — правой границе ( $T_n(t)$ ). Так как рассматривается теплоизолированная система, то с течением времени вследствие распространения тепла по структуре температуры на левой и правой границах выравниваются, по всей структуре устанавливается постоянная температура. На вставке к рис. 3, проиллюстрировано зашумление этих зависимостей, имитирующее процесс измерения. Задано нормальное распределение шумовой компоненты с относительным среднеквадратичным отклонением  $\sigma=0,002$ , что равносильно средней ошибке измерений примерно в 1—2 К.

Зашумленные данные используют при решении обратной задачи по восстановлению коэффициентов тепловой проводимости интерфейсов.

При этом достигаемый в процессе минимизации уровень функции  $F(\mu_1, \mu_2, ..., \mu_{n-1})$  согласовывается с задаваемой погрешностью «измерений» (уровнем накладываемого шума). Картина изменения минимизируемой функции в зависимости от числа итераций представлена на рис. 4. Здесь разные кривые соответствуют различным начальным приближениям для значений  $\mu_i$ . Начальные значения для каждого рестарта генерировались случайно равномерно распределенными в интервале  $(0,01-1,0) \times 10^{10} \, \mathrm{Bt/(m^2 \cdot K)}$ .

Поскольку моделирование проводили в режиме квазиреального эксперимента, имеется возможность сравнить полученные в результате решения обратной задачи коэффициенты  $\mu_i$  с точными значениями, которые задавали при

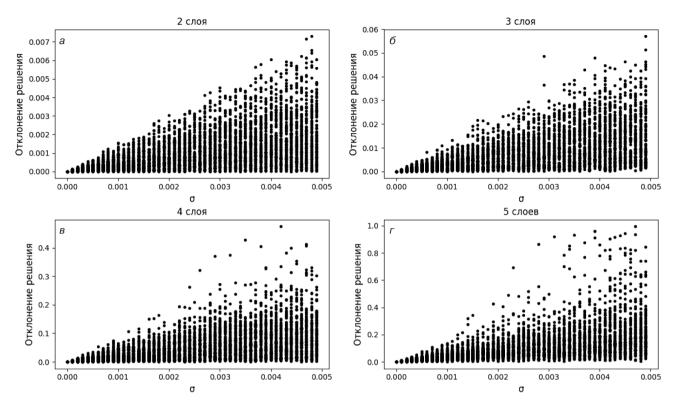


Рис. 5. Плотность распределения погрешности решения  $\sigma$  в зависимости от интенсивности шума для структуры из нескольких слоев:

a-2 слоя; 6-3; b-4; r-5

Fig. 5. The density of the distribution of the solution error  $\sigma$  depending on the noise intensity for the structure of several layers: (a) 2 layers; (b) 3; (c) 4; (r) 5

решении прямой задачи. Погрешность идентификации коэффициентов определяли как

$$E = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} \left( \frac{\mu_i^* - \mu_i}{\mu_i^*} \right)^2},$$

где n — количество слоев в структуре;  $\mu_i^*$  — исходные коэффициенты, используемые при решении прямой задачи;  $\mu_i$  — коэффициенты, найденные в процессе минимизации функции  $F(\mu_1, \mu_2, ..., \mu_{n-1})$ .

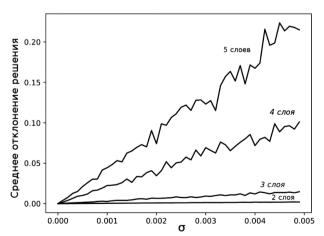


Рис. 6. Зависимости средней погрешности идентификации от интенсивности шума для структур из 2 (1), 3 (2), 4 (3) и 5 (4) слоев

Fig. 6. Dependences of the average identification error on the noise intensity for structures of 2 (1), 3 (2), 4 (3) and 5 (4) layers

Значения *E* в зависимости от погрешности «измерений» о для различного числа слоев в структуре представлены на рис. 5. Точками показаны значения, полученные при различных реализациях случайных величин. На рис. 6 показаны зависимости погрешности идентификации коэффициентов от погрешности «измерений» (интенсивность шума), усредненные по реализациям случайных величин.

Как и следовало ожидать, зависимости носят линейный характер, погрешность идентификации повышается при росте интенсивности шума и при увеличении количества слоев в структуре. Однако даже для структуры из 5 слоев при зашумлении «измерений» со среднеквадратичным отклонением, лежащим в интервале 0—0,005, среднее отклонение поученного решения от точного остается в пределах 0— $25\,\%$ .

#### Заключение

Представлены результаты восстановления коэффициентов тепловой проводимости интерфейсов в наноразмерных слоистых структурах по дополнительной информации о температурах внешних поверхностей. Показано, что точность идентификации зависит от количества слоев и погрешности измерений. При погрешности измерений в 1—2 К восстановление коэффициентов будет в среднем удовлетворять десятипроцентному отклонению от

реальных значений для наноструктур, содержащих до 5 слоев.

Полученные результаты планируется использовать в новой методике многоуровневого моделирования тепловых режимов электронной компонентной базы СВЧ-диапазона, при идентификации коэффициентов теплопроводности элементов гетероструктур.

#### Библиографический список

- 1. Борисенко В. Е., Воробьева А. И., Уткина Е. А. Наноэлектроника. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. 223 с.
- 2. Vasileska D., Goodnick S. M., Goodnick S. Computational electronics: semiclassical and quantum device modeling and simulation. CRC Press, 2010. 782 p.
- 3. Chu R. C. The challenging of electronic cooling: past, current and future // J. Electron. Packag. 2004. V. 126, Iss. 4. P. 491—500. DOI: 10.1115/1.1839594
- 4. Дудинов К. В., Ипполитов В. М., Климова А. В., Пашковский А. Б., Самсонова И. В. Особенности тепловыделения в мощных полевых транзисторах // Радиотехника. 2007. № 3. С. 60-62.
- 5. Бережнова П. В., Лукашин В. М., Ратникова А. К., Пашковский А. Б. Оценка области нелокального тепловыделения в мощных гетероструктурных полевых транзисторах // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ—техника. 2007. Вып. 4 (492). С. 21—24.
- 6. Протасов Д. Ю., Малин Т. В., Тихонов А. В., Цацульников А. Ф., Журавлев К. С. Рассеяние электронов в гетероструктурах AlGaN/GaN с двумерным электронным газом // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, № 1. С. 36—47.
- 7. Абгарян К. К., Ревизников Д. Л. Численное моделирование распределения носителей заряда в наноразмерных полупроводниковых гетероструктурах с учетом поляризационных эффектов // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 2016. Т. 56, № 1. С. 155—166. DOI: 10.7868/S004446691601004X
- 8. Abgaryan K. K., Mutigullin I. V., Reviznikov D. L. Computational model of 2DEG mobility in the AlGaN/GaN heterostructures // Phys. status solidi (c). 2015. V. 12, N 4–5. P. 460—465. DOI: 10.1002/ pssc.201400200

- 9. Дмитриев А. С. Введение в нанотеплофизику. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. 792 с.
- 10. Хвесюк В. И. Распространение тепла в многослойных наноструктурах // Письма в ЖТФ. 2016. Т.42, Вып. 19. С. 20—25.
- 11. Хвесюк В. И., Скрябин А. С. Теплопроводность наноструктур // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55, Вып. 3. С. 447—471. DOI: 10.7868/S0040364417030127
- 12. Cahill D. G., Ford W. K., Goodson K. E., Mahan G. D., Majumdar A., Maris H. J., Merlin R., Phillpot S. R. Nanoscale thermal transport // J. Appl. Phys. 2003. V. 93, N 2. P. 793—818. DOI: 10.1063/1.1524305
- 13. Chen G. Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons. Oxford University Press, 2005. 560 p.
- 14. Termentzidis K., Parasuraman J., Cruz C. A. D., Merabia S., Angelescu D., Marty F., Bourouina T., X. Kleber, Chantrenne P., Basset P. Thermal conductivity and thermal boundary resistance of nanostructures // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6. P. 288 (10 pp.). DOI: 10.1186/1556-276X-6-288
- 15. Madhusudana C. V. Thermal contact conductance. N.-Y.: Springer-Verlag, 1996. 168 p. DOI: 10.1007/978-1-4612-3978-9
- 16. Samvedi V., Tomar V. The role of interface thermal boundary resistance in the overall thermal conductivity of Si–Ge multilayered structures // Nanotechnology. 2009. V. 20, N 36. P. 365701. DOI: 10.1088/0957-4484/20/36/365701
- 17. Самарский А. А., Вабищевич П. Н. Численные методы решения обратных задач математической физики. М.: Эдиториал УРСС, 2004. 480 с.
- 18. Алифанов О. М. Обратные задачи теплообмена. М.: Машиностроение, 1988. 280 с.
- 19. Абгарян К. К. Задачи оптимизации наноразмерных полупроводниковых гетероструктур // Известия вузов. Материалы электрон. техники. 2016. Т. 19, № 2. С. 108—114. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-2-108-114
- 20. Абгарян К. К., Ревизников Д. Л. Вычислительные алгоритмы в задачах моделирования и оптимизации полупроводниковых гетероструктур. М.: МАКС Пресс, 2016. 120 с.
- 21. Воробьев Д. А., Хвесюк В. И. Метод расчета нестационарного нагрева наноструктур // Наука и образование. 2013. С. 541—550. DOI: 10.7463/0913.0617255
- 22. Sadao Adachi. Properties of Semiconductors Alloys: Group–IV, III–V and II–VI Semiconductors. John Wiley & Sons, 2009. 422 p. DOI: 10.1002/9780470744383

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ по гранту 16-08-01178a.

Статья поступила в редакцию 2 октября 2017 г.

 $\label{eq:linear_control_control_control} \textit{Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki} = \textit{Materials of Electronics Engineering.} \ 2017, \ vol. \ 20, \ no. \ 3, \ pp. \ 213-219. \\ \textit{DOI: } 10.17073/1609-3577-2017-3-216-219$ 

#### The inverse coefficient problem of heat transfer in layered nanostructures

K. K. Abgarian<sup>1,2,§</sup>, R. G. Noskov<sup>1</sup>, D. L. Reviznikov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamskoe Shosse, Moscow 125993, Russia

<sup>2</sup> Dorodnicyn Computing Centre, Federal Research Center «Computer Science and Control» of Russian Academy of Sciences, 40 Vavilov Str., Moscow 119333, Russia

**Abstract.** The rapid development of electronics leads to the creation and use of electronic components of small dimensions, including nanoelements of complex, layered structure. The search for effective methods for cooling electronic systems dictates the need for the development of methods for the numerical analysis of heat transfer in nanostructures. A characteristic feature of energy transfer in such systems is the dominant role of contact thermal resistance at interlayer interfaces. Since the contact resistance depends on a number of factors associated with the technology of heterostructures manufacturing, it is of great importance to determine the corresponding coefficients from the results of temperature measurements.

The purpose of this paper is to evaluate the possibility of reconstructing the thermal resistance coefficients at the interfaces between layers by solving the inverse problem of heat transfer.

The complex of algorithms includes two major blocks — a block for solving the direct heat transfer problem in a layered nanostructure and an optimization block for solving the inverse problem. The direct problem was formulated in an algebraic

(finite difference) form under the assumption of a constant temperature within each layer, which is due to the small thickness of the layers. The inverse problem was solved in the extreme formulation, the optimization was carried out using zero—order methods that do not require the calculation of the derivatives of the optimized function. As a basic optimization algorithm, the Nelder—Mead method was used in combination with random restarts to search for a global minimum.

The results of the identification of the contact thermal resistance coefficients obtained in the framework of a quasi–real experiment are presented. The accuracy of the identification problem solution is estimated as a function of the number of layers in the heterostructure and the «measurements» error.

The obtained results are planned to be used in the new technique of multiscale modeling of thermal regimes of the electronic component base of the microwave range, when identifying the coefficients of thermal conductivity of heterostructure.

**Keywords:** heat transfer, layered nanostructure, heterostructure, contact thermal resistance coefficients, interface, inverse problem

#### References

- 1. Borisenko V. E., Vorob'eva A. I., Utkina E.A. *Nanoelektronika* [Nanoelectronics]. Moscow: Binom. Laboratoriya znanii, 2009, 223 p. (In Russ.)
- 2. Vasileska D., Goodnick S. M., Goodnick S. Computational electronics: semiclassical and quantum device modeling and simulation. CRC Press, 2010, 782 p.
- 3. Chu R. C. The challenging of electronic cooling: past, current and future. *J. Electron. Packag*, 2004, vol. 126, no. 4, pp. 491—500. DOI: 10.1115/1.1839594
- 4. Dudinov K. V., Ippolitov V. M., Klimova A. V., Pashkovsky A. B., Samsonova I. V. Features of heat release in high–power field–effect transistors. Radiotekhnika=Radioengineering, 2007, no. 3, pp. 60—62. (In Russ.)
- 5. Berezhnova P. V., Pashkovsky A. B., Ratnikova A. K., Lukashin V. M. Valuation of non-local heat generation area in power field-effect transistors on heterostructures. *Electronnaya Tekhnika*. *Series 1: SVCH-Tekhnika = Electronic Engineering. Ser. 1: Micro*wave Engineering, 2007, no. 4, pp. 21—24. (In Russ.)
- 6. Protasov D. Y., Malin T. V., Tikhonov A. V., Zhuravlev K. S., Tsatsulnikov A. F. Electron scattering in AlGaN/GaN heterostructures with a two-dimensional electron gas. *Semiconductors*, 2013, vol. 47, no. 1, pp. 33—44. DOI: 10.1134/S1063782613010181
- 7. Abgaryan K. K., Reviznikov D. L. Numerical simulation of the distribution of charge carrier in nanosized semiconductor heterostructures with account for polarization effects. *Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 2016, vol. 56, no. 1, pp. 161—172. DOI: 10.1134/S0965542516010048
- 8. Abgaryan K. K., Mutigullin I. V., Reviznikov D. L. Computational model of 2DEG mobility in the AlGaN/GaN heterostructures. *Phys. status solidi (c)*, 2015, vol. 12, no. 4–5, pp. 460—465. DOI: 10.1002/pssc.201400200
- 9. Dmitriev A. S. Vvedenie v nanoteplofiziku [Introduction to nano-thermal physics]. Moscow: Binom. Laboratoriya znanii, 2015, 792 p. (In Russ.)
- 10. Khvesyuk V.I. Heat distribution in multilayer nanostructures. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics Letters*, 2016, vol. 42, no. 19, pp. 20—25. (In Russ.)
- 11. Khvesyuk V. I., Skryabin A. S. Heat conduction in nanostructures. *High Temperature*, 2017, vol. 55, no. 3, pp. 434—456. DOI: 10.1134/S0018151X17030129

#### Information about authors:

Karine K. Abgarian<sup>1,2,§</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Department (1,2) (kristal83@mail.ru); Roman G. Noskov¹: (noskovrg@gmail.com); Dmitry L. Reviznikov¹,²: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor (1), Leading Researcher (2) (reviznikov@inbox.com)

§ Corresponding author

- 12. Cahill D. G., Ford W. K., Goodson K. E., Mahan G. D., Majumdar A., Maris H. J., Merlin R., Phillpot S. R. Nanoscale thermal transport. *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 93, no. 2, pp. 793—818. DOI: 10.1063/1.1524305
- 13. Chen G. Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons. Oxford University Press, 2005, 560 p.
  14. Termentzidis K., Parasuraman J., Cruz C. A. D., Merabia S.,
- 14. Termentzidis K., Parasuraman J., Cruz C. A. D., Merabia S., Angelescu D., Marty F., Bourouina T., X. Kleber, Chantrenne P., Basset P. Thermal conductivity and thermal boundary resistance of nanostructures. *Nanoscale Res. Lett.*, 2011, vol. 6, p. 288 (10 pp.). DOI: 10.1186/1556–276X–6–288
- 15. Madhusudana C. V. Thermal contact conductance. New York: Springer–Verlag, 1996, 168 p. DOI: 10.1007/978-1-4612-3978-9
- 16. Samvedi V., Tomar V. The role of interface thermal boundary resistance in the overall thermal conductivity of Si–Ge multi-layered structures. Nanotechnology, 2009, vol. 20, no. 36, art. 365701. DOI: 10.1088/0957-4484/20/36/365701
- 17. Samarsky A. A., Vabishchevich P. N. Chislennye metody resheniya obratnykh zadach matematicheskoi fiziki [Numerical methods for solving inverse problems of mathematical physics]. Moscow: Editorial URSS, 2004, 480 p. (In Russ.)
- 18. Alifanov O. M. Obratnye zadachi teploobmena [Inverse problems of heat transfer]. Moscow: Mashinostroenie, 1988, 280 p. (In Russ.)
- 19. Abgaryan K. K. Optimization problems of nanoscale semiconductor heterostructures. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering, 2016, vol. 19, no. 2, pp. 108—114. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2016-2-108-114
- 20. Abgaryan K. K., Reviznikov D. L. Vychisliteľ nye algoritmy v zadachakh modelirovaniya i optimizatsii poluprovodnikovykh geterostruktur [Computational algorithms in problems of modeling and optimization of semiconductor heterostructures]. Moscow: MAKS Press, 2016, 120 p. (In Russ.)
- 21. Vorob'ev D. A., Hvesyuk V. I. Calculation method for non-stationary heating of nano-structures. *Science and Education of Bauman MSTU*, 2013, pp. 541—550. (In Russ.). DOI: 10.7463/0913.0617255
- 22. Sadao Adachi. Properties of Semiconductors Alloys: Group–IV, III–V and II–VI Semiconductors. John Wiley & Sons, 2009, 422 p. DOI: 10.1002/9780470744383

#### Acknowledgments

The work is carried out with the financial support of the RFBR under grant 16-08-01178a.

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 3. С. 220—234. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-3-220-234

УДК 621.318.1:548.73

# Особенности кристаллической структуры и текстуры изотропных и анизотропных поликристаллических гексагональных ферритов BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, полученных методом радиационно-термического спекания

© 2017 г. И. М. Исаев<sup>1</sup>, С. В. Щербаков<sup>2</sup>, В. Г. Костишин<sup>1,§</sup>, А. Г. Налогин<sup>2</sup>, В. В. Мокляк<sup>3</sup>, Б. К. Остафийчук<sup>4</sup>, А. А. Алексеев<sup>1,2</sup>, В. В. Коровушкин<sup>1</sup>, Е. А. Белоконь<sup>1,2</sup>, М. В. Калинюк<sup>4</sup>, М. А. Михайленко<sup>5</sup>, М. В. Коробейников<sup>6</sup>, А. А. Брязгин<sup>6</sup>, Д. В. Салогуб<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

<sup>2</sup> **АО «НПП «Исток им. Шокина»,** Вокзальная ул., д. 2а, Фрязино, Московская область, 141190, Россия

<sup>3</sup> Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, бульвар акад. Вернадского, д. 36, Киев, 03680, Украина

<sup>4</sup> Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника, ул. Т. Шевченко, д. 57, Ивано-Франковск, 76025, Украина

<sup>5</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН ул. Кутателадзе, д. 18, Новосибирск, 630128, Россия

<sup>6</sup> Институт ядерной физики им. Будкера СО РАН, просп. Академика Лаврентьева, д. 11, Новосибирск, 630090, Россия

**Аннотация.** Методами рентгеновской дифракции и рентгенофазового анализа изучена кристаллическая структура и текстура изотропных и анизотропных поликристаллических гексагональных ферритов (гексаферритов) Ва $Fe_{12}O_{19}$ , полученных методом радиационно-термического спекания (РТС). Сырые заготовки и изотропных, и анизотропных гексаферритов получены стандартным методом керамической технологии из одного сырья ( $Fe_2O_3$  и  $BaCO_3$  марки «ч.д.а.») и на одном и том же оборудовании. Различие состояло в том, что прессование анизотропных заготовок проведено в магнитном поле H=10 кЭ. Для спекания сырых заготовок использовали линейный электронный ускоритель ИЛУ–6 (энергия электронов  $E_e=2,5$  МэВ) ИЯФ им. Г. И. Будкера CO РАН. Образцы спекали в воздушной атмосфере в течение 1 ч при температуре 1200, 1250, 1300 и 1350 °C. Впервые показано, что с помощью технологии РТС, используя сырые заготовки

Исаев Игорь Магомедович<sup>1</sup> — канд. техн. наук, доцент, проректор по безопасности и общим вопросам, е-mail: isa@mail.ru; Щербаков Сергей Владиленович<sup>2</sup> — канд. техн. наук, заместитель генерального директора — директор по научной работе; Костишин Владимир Григорьевич<sup>1,8</sup> — доктор физ.—мат. наук, профессор, заведующий кафедрой ТМЭ, e-mail: drvgkostishyn@mail.ru; Налогин Алексей Григорьевич<sup>2</sup> — канд. техн. наук, начальник НПК-9, e-mail: alexeinalogin@gmail.com; Мокляк Владимир Владимирович<sup>3</sup> — канд. физ.—мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: mvvmcv@mail.ru; Остафийчук Богдан Константинович<sup>4</sup> — доктор физ.—мат наук, профессор, зав. кафедрой, е-mail: kmnt@pu.if.ua; Алексеев Альберт Александрович<sup>1,2</sup> — начальник сектора 91, e-mail: alekseevalbert@bk.ru; Коровушкин Владимир Васильевич<sup>1</sup> — доктор геолог.—минерал. наук, профессор, e-mail: krvsch@mail.ru; Белоконь Евгений Анатольевич<sup>1,2</sup> — инженер второй категории, e-mail: amon.moment@gmail.com; Калинюк Михаил Васильевич<sup>4</sup> — канд. физ.—мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: kmnt@pu.if.ua; Михайленко Михаил Васильевич<sup>6</sup> — канд. хим. наук, старший научный сотрудник, e-mail: mikhailenkoma79@gmail.com; Коробейников Михаил Васильевич<sup>6</sup> — канд. техн. наук, старший научный сотрудник лаборатории 14, e-mail: M.V.Korobeynikov@inp.nsk.su; Брязгин Александр Альбертович<sup>6</sup> — канд. техн. наук, заведующий лабораторией 14, e-mail: A.A.Bryazgin@inp.nsk.su; Салогуб Дмитрий Владимирович<sup>1</sup> — магистр, e-mail: salogub.dmitry@yandex.ru

<sup>§</sup> Автор для переписки

из ферритизированной шихты, можно получать высококачественные однофазные изотропные и анизотропные гексаферриты  $BaFe_{12}O_{19}$ . Приведены данные об особенностях кристаллической структуры и текстуры полученных гексаферритов. Впервые установлено, что для поликристаллических бариевых гексаферритов типа M зависимость параметра преобладающей ориентации кристаллической текстуры «pref.orient.o1» от степени магнитной текстуры f описывается выражением «pref.orient.o1» = -0,005f+0,6886.

**Ключевые слова:** гексагональный поликристаллический феррит BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, изотропный и анизотропный гексаферрит, кристаллическая структура, кристаллическая текстура, магнитная текстура, параметр «pref. orient.o1», ферритизированная шихта, прессование в магнитном поле

#### Введение

Кристаллическая структура гексагональных ферритов (гексаферритов) ВаFе<sub>12</sub>O<sub>19</sub> имеет решетку магнетоплюмбита PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Впервые эта структура была изучена в работе [1]. Благодаря высоким значениям удельного сопротивления и магнитной проницаемости электромагнитного СВЧ-поля сложнозамещенные поликристаллические гексаферриты бария находят применение в производстве циркуляторов, вентилей, резонаторов, фильтров, фазовращателей с рабочим диапазоном 1—110 ГГц [2—11]. Особую перспективу из этого класса материалов представляют анизотропные (текстурированные) сложнозамещенные поликристаллические гексаферриты. Эти материалы относятся к так называемым магитноодноосным и обладают высокими значениями полей магнитной анизотропии [4, 8—11]. Применение указанных материалов в ферритовых СВЧ-приборах резонансного типа позволяет уменьшить напряженность внешнего поля и, следовательно, габариты и вес магнитной системы [11].

На сегодняшний день наиболее широко применяемой промышленной технологией получения изотропных и анизотропных поликристаллических гексагональных ферритов является керамическая технология [9, 10, 12—17]. Основной недостаток этой технологии — высокие энергозатраты, высокая длительность технологического процесса, низкий процент выхода годных. Альтернативой классической керамической технологии в получении гексаферритов бария может стать технология радиационнотермического спекания (РТС) — технология спекания с помощью потоков быстрых электронов, продемонстрировавшая свои уникальные возможности при синтезе поликристаллических ферритов некоторых составов [18—41]. Преимущество РТС заключается в быстроте и низкой инерционности разогрева материалов, отсутствии контакта нагреваемого тела и нагревателя, однородности нагрева материала по всему объему, а главное — в высокой энергоэффективности технологического процесса и его малой длительности [18—41]. Радиационно-термический метод продемонстрировал свои уникальные возможности при синтезе и спекании некоторых сложнооксидных соединений, портландцементных клинкеров, а также при вскрытии и обогащении минерального сырья. В области радиационно-термического синтеза литиевых ферритов системные исследования выполнены в работах ученых Томского политехнического университета под руководством проф. А. П. Суржикова [18—29], в области РТС MnZn-, Mg—Zn- и Ni—Zn-ферритов — в работах кафедры Технологии материалов электроники НИТУ «МИСиС» под руководством проф. В. Г. Костишина [30—37, 40]. Детальные исследования радиационно-термической активации диффузии представлены в научных публикациях томских ученых. Несомненно, мировое первенство в изучении РТС-ферритов принадлежит томской научной школе (А. П. Суржиков, С. А. Гынгазов, А. М. Притулов, Ю. М. Анненков и других). Следует отметить, что в научной литературе имеется небольшое количество работ по изучению влияния РТС на свойства только гексаферритов типа W, причем эти работы не содержат комплексных исследований [42—44]. Наши поиски не обнаружили в научной печати публикаций с представлением результатов исследований по РТС как изотропных, так и анизотропных поликристаллических гексагональных ферритов типа М, за исключением публикаций авторов настоящей работы [38, 39, 41].

Цель работы — изучение возможности получения при использовании технологии РТС качественных изотропных и анизотропных гексаферритов  ${\rm BaFe_{12}O_{19}}$  для постоянных магнитов и подложек микрополосковых приборов СВЧ-электроники.

## Образцы и методы исследования

Объекты исследований и их получение. Объектами исследования являлись изотропные и анизотропные поликристаллические гексагональные ферриты бария, изготовленные методом РТС. Сырые заготовки поликристаллических гексаферритов  $\mathrm{BaFe}_{12}\mathrm{O}_{19}$  получали с использованием стандартной керамической технологии. Информация о каждой партии сырых образцов представлена в таблице.

# Информация о партиях сырых заготовок гексаферритов

[Batch information of raw hexaferrite billets]

Название партии	Химический состав	Количество образцов, шт.	Примечание
ГБ–12А	$BaFe_{12}O_{19}$	5	Анизотропные
ГБ-12И	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	5	Изотропные

В качестве исходного сырья использовали: оксид железа  ${\rm Fe_2O_3}$  марки «ч.д.а» ТУ 6-09-5346-87 и барий углекислый  ${\rm BaCO_3}$  марки «ч.д.а.» ГОСТ 4158-80. Карбонат бария при температуре выше 1000 °C разлагается на оксид бария и углекислый газ  ${\rm CO_2}$ .

Используемая технологическая схема получения методом РТС анизотропных гексаферритов для исследования представлена на рис. 1.

Смешивание исходных компонентов проводили в течение 24 ч в шаровой мельнице при соотношении шаров: шихты: воды = 2:1:1. По окончании операции смешивания шихту помещали в кювету из нержавеющей стали и ставили в сушильный шкаф, в котором выдерживали при температуре 130 °С до полного испарения влаги. После операции сушки шихту перетирали через сито и высыпали в кювету из никеля. Затем шихту помещали в силитовую электропечь и проводили ферритизацию. Температура ферритизации составляла 1150 °С для партий гексаферрита стронция (ГС) и 1250 °С для партий гексаферрита бария (ГБ). Изотермическая выдержка составляла 5 ч.



Рис. 1. Технологическая схема получения методом РТС анизотропных гексагональных поликристаллических ферритов

Fig. 1. Technological scheme of obtaining by the method of radiation–thermal sintering of anisotropic hexagonal polycrystalline ferrites

По окончании операции ферритизации проводили мокрый помол шихты в шаровой мельнице с таким же соотношением шаров, шихты и воды в течение 96 ч. Полученную в результате мокрого помола водную суспензию переливали в емкость и отстаивали в нормальных условиях 3 и более суток. После этого излишки воды удаляли, а полученную густую суспензию направляли на операцию прессования. Влажность суспензии перед проведением операции прессования составляла в пределах 30—35 %.

Получение прессовок гексаферрита осуществляли в пресс-форме с матрицей из латуни и с пуансонами из магнитомягкой стали. Конструкция пресс-формы позволяет создавать магнитное поле в зазоре между пуансонами, куда размещают подлежащую текстурированию суспензию. Нижний пуансон снабжен отверстиями для удаления воды через фетровый фильтр, расположенный на нем. Дополнительно пуансоны оснащены фильтрами из хлопчатобумажной бязи для исключения прилипания заготовок.

Магнитное поле создавали электромагнитом, состоящим из двух катушек, закрепленных на станине. Станина одновременно выполняет функцию магнитопровода. В верхнюю катушку входит плунжер пресса с укрепленным на нем наконечником. Форма наконечника способствует концентрации магнитного поля. В нижней катушке расположено основание для пресс—формы с отверстием для стока воды, оканчивающееся штуцером для крепления шланга, соединенного через ловушку с форвакуумным насосом.

Прессование анизотропных заготовок проводили в присутствии магнитного поля, приложенного вдоль направления прессования. Удаление излишка влаги из пресс—формы осуществляли форвакуумным насосом через каналы на нижнем пуансоне с фильтрующими элементами в течение 5 мин при включенном магнитном поле. Использовали оптимальное давление прессования, позволяющее получать плотные образцы без трещин и расслоений. Намагничивающее поле в процессе прессования составило 10 кЭ.

Прессование изотропных сырых заготовок гексаферритов бария проводили аналогичным образом (как и анизотропных): те же технологическая схема (см. рис. 1), режимы и оборудование, с той лишь разницей, что магнитное поле в процессе прессования не прикладывали.

Остаточная влажность отпрессованных заготовок составляла ~10 %.

Спрессованные заготовки сушили в естественных условиях не менее 2 сут, затем они поступали на спекание.

РТС сырых заготовок проводили с использованием быстрых электронов на линейном Ускорителе ИЛУ-6 для радиационных технологий на

энергию 2,5 МэВ в Институте ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН. Для проведения спекания методом РТС в работе была специально разработана и изготовлена ячейка для РТС [45].

Методом РТС было спечено по 5 шт. сырых заготовок образцов анизотропного и изотропного гексаферритов  ${\rm BaFe_{12}O_{19}}$  при температуре 1200, 1250, 1300 и 1350 °С. Скорость роста температуры при спекании составляла 50 К/мин, время спекания варьировали от 10 до 120 мин. Значения температуры РТС, скорости нагрева и времени были выбраны, исходя из литературных данных по спеканию бариевых гексаферритов по традиционной керамической технологии [2—4, 9—10, 12—17], а также, исходя из опыта коллектива авторов по спеканию ферритовой керамики.

**Рентгенофазовый и рентгеноструктурный** анализ объектов исследования. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН–8 (Россия, АО НПП «Буревестник», г. Санкт–Петербург).

Использовали Со $K\alpha_1$ –излучение. Длина волны излучения  $\lambda=0,178897$  нм. Фокусировку осуществляли по методу Брэгга—Брентано с двумя щелями Соллера. Измерения проводили при комнатной температуре.

Использовали программу расшифровки Powder Cell 2/4. Наиболее корректной расшифровка рентгеновских дифрактограмм получилась при применении модели наличия преобладающей ориентации March/Dollase [46], т. е. при допущении наличия кристаллической текстуры в образцах. Основной характеристикой текстуры в этом случае является параметр «pref.orient.ol» [46], который указывает на тип текстуры и характеризует относительную величину влияния текстуры на интенсивность соответствующих рефлексов. При этом возможны следующие варианты:

- «pref.orient.o1» > 1 иголки;
- «pref.orient.o1» < 1 пластинки;
- «pref.orient.o1» = 1 полная разориентация, текстура отсутствует.

Для определения степени магнитной текстуры образец устанавливали на держатель плоскостью, перпендикулярной гексагональной оси, которая должна совпадать с направлением текстуры, и измеряли интенсивности базисной линии и линии сравнения.

Для гексаферритов бария наиболее удобными для исследования являются линии с индексами <008> и <107>, как наиболее интенсивные. Аналогичные измерения проводили и для изотропного образца того же состава. Степень текстуры определяли по формуле

$$f = (P - P_0)/(1 - P_0) \cdot 100 \%, \tag{1}$$

где  $P_0 = I^0_{008}/(I^0_{008} + I^0_{107}); \ P = I_{008}/(I_{008} + I_{107}); \ I^0_{008}, I^0_{107}, I_{008}, I_{107}$ — интенсивности базисной линии и линии сравнения для нетекстурированого и текстурированного образцов, соответственно.

### Результаты и их обсуждение

*Изотропный гексаферрит* Ва $\mathrm{Fe_{12}O_{19}}$ . На рис. 2 и 3 представлены характерные рентгеновские дифрактограммы образцов изотропного гексаферрита Ва $\mathrm{Fe_{12}O_{19}}$  (партия  $\mathrm{\Gamma}\mathrm{B-12M}$ ), полученных методом РТС в течение 1 ч при температуре спекания 1200 (см. рис. 2, a), 1250 (см. рис. 2, b), 1300 (см. рис. 3, b) °C.

Все образцы являются монофазными, для них характерна кристаллическая структура гексаферрита бария  $\mathrm{BaFe_{12}O_{19}}$  (ICSD #16157) [47]. Для всех образцов характерно наличие достаточно выраженной текстуры типа пластинчатых частичек со значением «pref.orient.o1» в пределах 0,66-0,74. Причем с увеличением температуры РТС плоскость среза пластин (по существу их поверхность) меняется из (107) в случае температур спекания 1200 и 1250 °C на (001) для температур спекания 1300 и 1350 °C. Изменение можно четко проследить на рентгенограммах соответствующих образцов по изменению соотношения интенсивностей рефлексов (107) и (008).

Анализ экспериментальных и расчетных данных показал, что степень магнитной текстуры изотропных гексаферритов при температуре РТС–спекания  $T=1200\div1250$  °C составляет порядка 3%, при дальнейшем повышении температуры спекания она увеличивается до 4.9% при 1300 °C, а при достижении температуры спекания 1350 °C степень текстуры уменьшается до 3.6% (рис. 4).

Наличие незначительной магнитной текстуры в изотропных гексаферритах является известным фактом [48]. Такая текстура обусловлена чешуй-

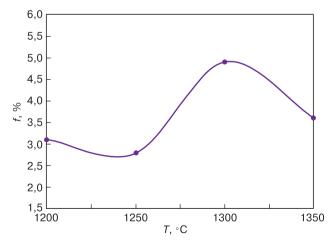


Рис. 4. Зависимость от температуры РТС степени магнитной текстуры f для образцов изотропного гексаферрита  $BaFe_{12}O_{19}$  (партия  $\Gamma B-12U$ )

Fig. 4. Radiation–thermal sintering temperature dependence of the degree of magnetic texture *f* for samples of isotropic BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexaferrite (batch GB–12I)

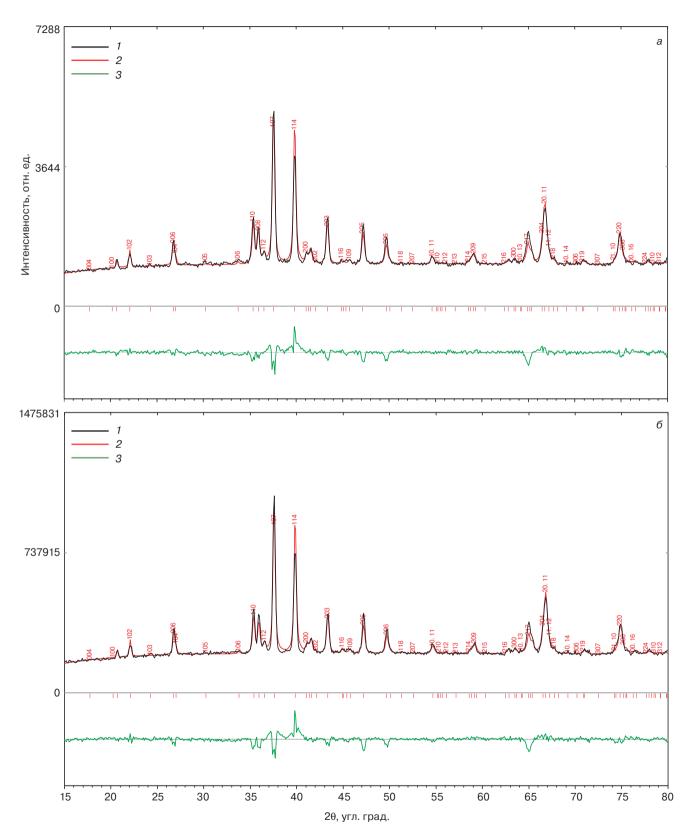


Рис. 2. Характерные рентгеновские дифрактограммы изотропного гексаферрита BaFe $_{12}$ O $_{19}$  (партия ГБ-12И), полученного методом РТС при температуре спекания 1200 (a) и 1250 (б) °C: 1 — эксперимент; 2 — модель; 3 — разностный спектр

Fig. 2. Typical X–ray diffraction patterns of isotropic hexaferrite BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (batch GB–12I) obtained by the radiation–thermal sintering method at a temperature of 1200 (a) and 1250 (δ) °C: (1) experiment; (2) model; (3) difference spectrum

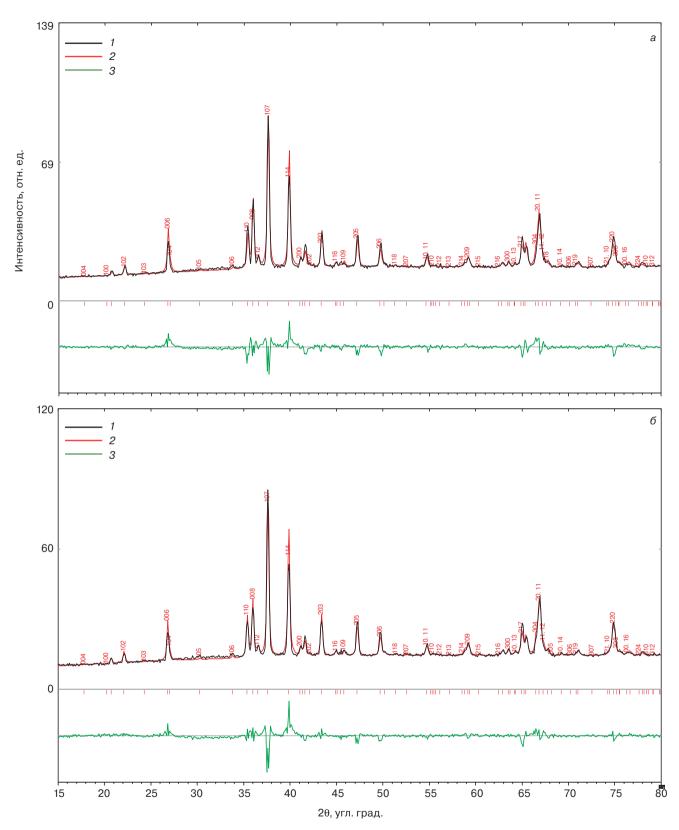


Рис. 3. Характерные рентгеновские дифрактограммы изотропного гексаферрита Ва $Fe_{12}O_{19}$  (партия  $\Gamma B-12 M$ ), полученного методом РТС при температуре спекания 1300 (a) и 1350 (б) °C: 1- эксперимент; 2- модель; 3- разностный спектр

Fig. 3. Typical X-ray diffraction patterns of isotropic hexaferrite BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (batch GB–12I) obtained by the radiation–thermal sintering method at a temperature of 1300 (a) and 1350 (δ) °C:

(1) experiment; (2) model; (3) difference spectrum

чатой формой частиц гексаферрита, образованных в процессе ферритизации. При прессовании сырой заготовки изотропного гексаферрита, несмотря на отсутствие магнитного поля, частицы гексаферрита ориентируются плоскостью чешуйки поперек оси прессования. В результате образуется магнитная текстура, степень которой увеличивается при спекании [48].

На рис. 5 представлена зависимость параметров решетки (a и c) и области когерентного рассеяния (**ОКР**) изотропных гексаферритов Ва $Fe_{12}O_{19}$  (партия ГБ–12И) от температуры РТС. Как видно из рис. 5, параметр решетки a вначале увеличивается (при температуре T > 1250 °C), а по достижении температуры 1300 °C — уменьшается. Параметр решетки

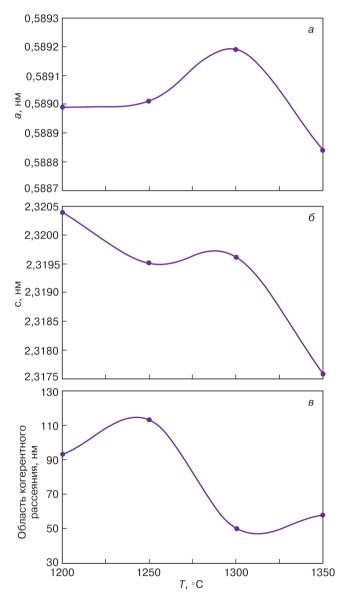


Рис. 5. Зависимости от температуры РТС параметров решетки a (a) и c ( $\delta$ ) и ОКР (a) для образцов изотропного гексаферрита  $BaFe_{12}O_{19}$  (партия  $\Gamma B_{12}O_{19}$ )

Fig. 5. Temperature dependences of the radiation—thermal sintering of the lattice parameters a (a) and c ( $\delta$ ) and the coherent scattering region (s) for samples of isotropic BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexaferrite (batch GB–12I)

с показывает тенденцию сильного уменьшения с ростом температуры РТС. Тенденцию менее яркого уменьшения с ростом температуры демонстрирует ОКР.

Анизотропный гексаферрит Ва $Fe_{12}O_{19}$ . На рис. 6 и 7 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов анизотропного гексаферрита Ва $Fe_{12}O_{19}$  (партия  $\Gamma B$ –12A), полученных методом РТС при температуре спекания 1200, 1250, 1300 и 1350 °C.

Все образцы являются монофазными, для них характерна кристаллическая структура гексаферрита бария  $\mathrm{BaFe_{12}O_{19}}$  (ICSD #16157) [47]. Для всех образцов партии  $\mathrm{\Gamma E-12A}$  наблюдается четко выраженная кристаллическая текстура типа пластинчатых частиц с плоскостью среза (001). Для системы образцов этой партии при увеличении температуры PTC набюдается что—то наподобие фазового перехода при переходе от температур спекания  $1200-1250\,^{\circ}\mathrm{C}$  к температурам  $1300-1350\,^{\circ}\mathrm{C}$ : резкое уменьшение параметра «pref.orient.o1» от  $0.38-0.40\,$  до значений 0.26-0.28, сопровождающееся удлинением кристалической решетки вдоль направления [001] и уменьшением ребра гексагона.

Следует отметить, что при обработке рентгенограм образцов, полученных при температурах РТС 1200 и 1250 °C применяли кривые типа Лоренца. Для корректного описания высокоинтенсивных рефлексов семейства (001) профиль линии пришлось поменять из Лоренцевского на типа псевдо—Войта (смесь Лоренца и Гаусса). Кроме того, для образцов партии ГБ—12A, полученных при температурах РТС 1300 и 1350 °C, обнаружен пик между 45° и 46°, идентифицировать который не удалось. Различные варианты обработки этого пика позволили заключить, что это не дополнительная фаза, а один из рефлексов деформированной структуры гексаферрита.

По данным рентгенограмм и расчетов в соответствии с формулой (1), степень магнитной текстуры f анизотропных гексаферритов (партия  $\Gamma B-12A$ ) при температуре PTC 1200 °C составляет порядка 55 %, при дальнейшем повышении температуры спекания она увеличивается, достигая 91,3 % при 1350 °C (рис. 8). Следует отметить, что рост f с увеличением температуры спекания характерен и для классического термического спекания анизотропных гексаферритов. Данный факт объясняется интенсификацией процессов рекристаллизации с повышением температуры спекания: мелкие и «плохо» ориентированные кристаллиты поглощаются лучше ориентированными и большими по размеру кристаллитами.

На рис. 9 представлены зависимости параметров решетки (a и c) и размеры ОКР анизотропных гексаферритов  ${\rm BaFe_{12}O_{19}}$  (партия  $\Gamma {\rm E-12A}$ ) от температуры РТС-спекания. Как видно из рис. 9, параметр решетки a не меняется при  $T=1250~{\rm ^{\circ}C}$  (по отношению к его значению при  $T=1200~{\rm ^{\circ}C}$ ), при температуре  $T>1250~{\rm ^{\circ}C}$  уменьшается, а по достиже-

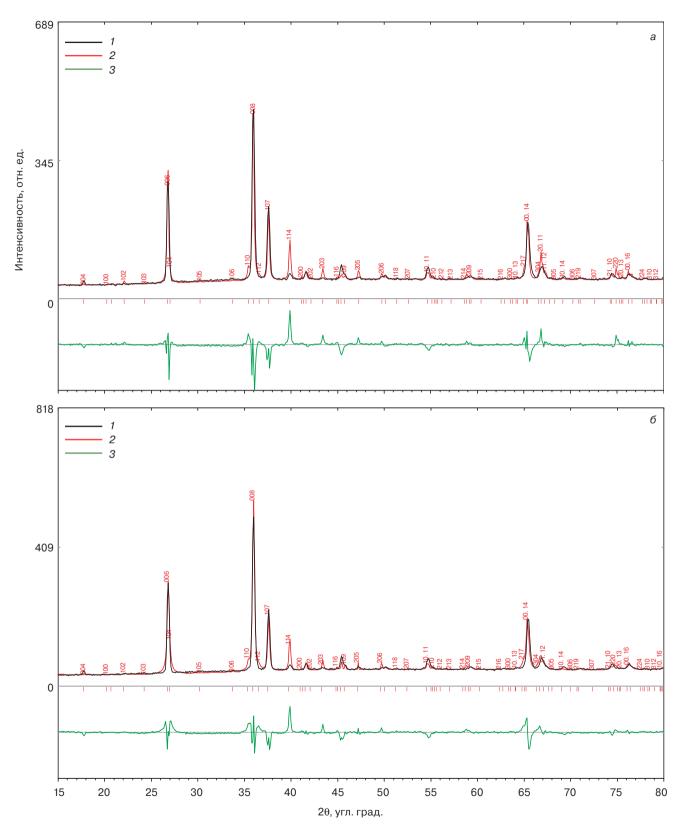


Рис. 6. Характерные рентгеновские дифрактограммы анизотропного гексаферрита BaFe $_{12}$ O $_{19}$  (партия ГБ–12A), полученного методом РТС при температуре спекания 1200 (*a*) и 1250 (*б*) °C: 1 — эксперимент; 2 — модель; 3 — разностный спектр

Fig. 6. Typical X–ray diffraction patterns of anisotropic hexaferrite BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (batch GB–12A) obtained by the radiation–thermal sintering method at a sintering temperature of 1200 (a) and 1250 (b) °C: (1) experiment; (2) model; (3) difference spectrum

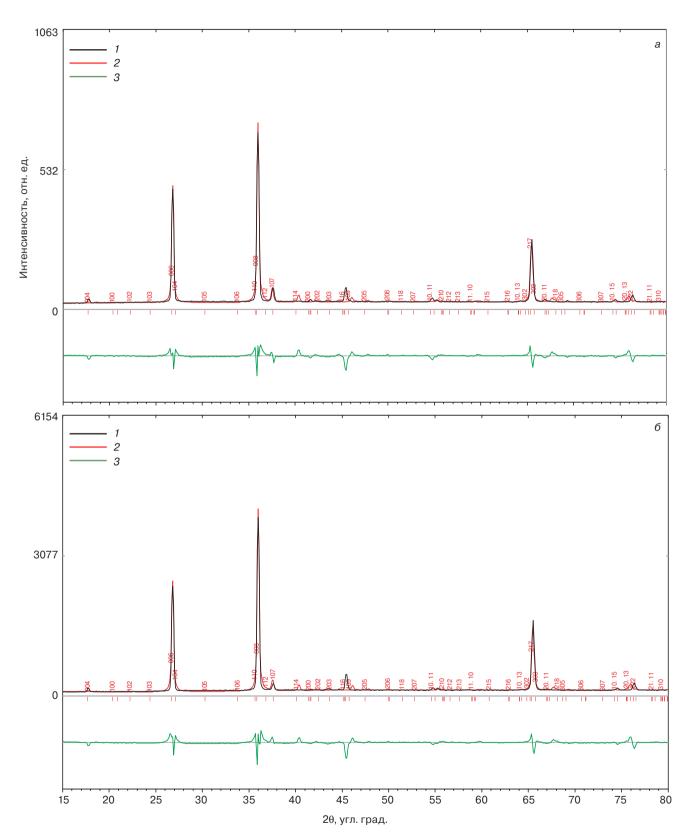


Рис. 7. Характерные рентгеновские дифрактограммы анизотропного гексаферрита BaFe $_{12}$ O $_{19}$  (партия ГБ–12A), полученного методом РТС при температуре спекания 1300 (*a*) и 1350 (*б*) °C: 1 — эксперимент; 2 — модель; 3 — разностный спектр

Fig. 7. Typical X–ray diffraction patterns of anisotropic hexaferrite BaFe<sub>12</sub>O<sub>1</sub> (batch GB–12A) obtained by the Radiation–thermal sintering method at a sintering temperature of 1300 (a) and 1350 (δ) °C: (1) experiment; (2) model; (3) difference spectrum

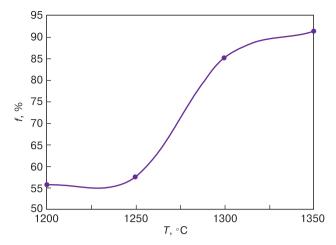
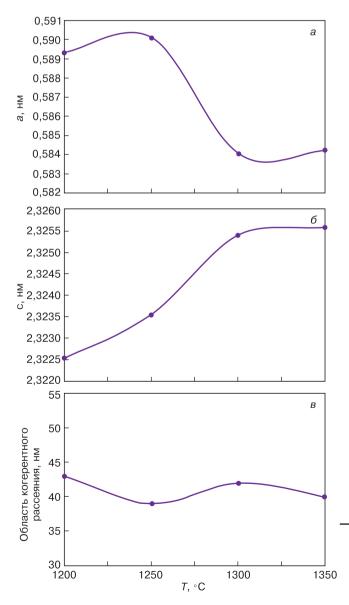


Рис. 8. Зависимость от температуры РТС степени текстуры f для образцов анизотропного гексаферрита BaFe $_{12}O_{19}$  (партия ГБ-12A)

Fig. 8. Temperature dependence of the radiation—thermal sintering degree of texture *f* for samples of anisotropic hexaferrite BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (batch GB–12A)



нии температуры  $1300\,^{\circ}$ С и затем  $1350\,^{\circ}$ С не претерпевает дальнейших изменений. Параметр решетки c интенсивно растет с увеличением температуры РТС, достигая при  $T=1300\,^{\circ}$ С значения  $c=2,32540\,$  нм. Дальнейший рост T до  $1350\,^{\circ}$ С увеличивает его лишь до  $c=2,32558\,$ нм.

Зафиксированные изменения параметров решетки a и c анизотропных гексаферритов партии ГБ–12A с увеличением температуры РТС указывают на удлинение кристалической решетки вдоль направления [001] и уменьшение ребра гексагона.

Изменений размера ОКР с ростом температуры РТС анизотропных гексаферритов партии  $\Gamma$ B-12A обнаружено не было.

Представленные выше результаты, а также результаты работы [46] говорят в пользу того, что между значением параметра кристаллической текстуры «pref.orient.o1» и степенью магнитной текстуры f гексаферритов существует тесная связь. Учитывая тот факт, что исследованные в настоящей работе гексаферриты (изотропные и анизотропные) обладают широким спектром значений степени магнитной текстуры, была поставлена задача установить, по-возможности, для поликристаллических гексагональных бариевых ферритов математическую зависимость параметра кристаллической текстуры «pref.orient.ol» от степени магнитной текстуры.

Анализ значений параметра «pref.orient.o1» всех исследованных в работе образцов и его сопоставление со значениями степени магнитной текстуры

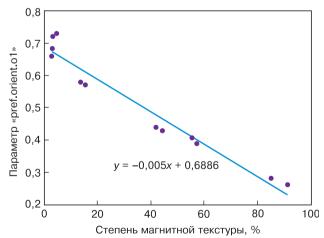


Рис. 10. Зависимость параметра преобладающей ориентации кристаллической текстуры «pref.orient.o1» от степени магнитной текстуры f поликристаллических гексагональних бариевых ферритов

Fig. 10. The dependence of the parameter of the predominant orientation of the crystalline texture «pref.orient.o1» on the degree of magnetic texture f of polycrystalline hexagonal barium ferrites

Рис. 9. Зависимости от температуры РТС параметров решетки a и c и размера ОКР для образцов анизотропного гексаферрита BaFe $_{12}$ O $_{19}$  (партия ГБ $_{-12}$ A)

Fig. 9. Temperature dependences of the radiation—thermal sintering of the lattice parameters *a* and *c* and the size of the coherent scattering region for anisotropic BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexaferrite samples (batch GB–12A)

этих же образцов позволил обнаружить, что такая зависимость представляет прямую линию (рис. 10).

Математическое выражение для прямой линии, описывающей указанную зависимость можно описать как

$$\text{(2)}$$

где f — степень текстуры, %.

#### Заключение

Впервые показано, что с помощью технологии РТС, используя сырые заготовки из ферритизированной шихты, можно получать высококачественные изотропные и анизотропные гексаферриты  ${\rm BaFe}_{12}{\rm O}_{19}$ . Методами рентгенодифракционной спектроскопии и рентгенофазового анализа изучены особенности кристаллической структуры и текстуры изотропных и анизотропных поликристаллических гексагональных бариевых ферритов  ${\rm BaFe}_{12}{\rm O}_{19}$ , полученных методом РТС при температурах 1200, 1250, 1300 и 1350 °C.

Во всех образцах полученных и исследованных двух партий поликристаллических гексагональных ферритов, не обнаружено иных фаз, кроме гексаферрита. Все образцы являются монофазными, для них характерна кристаллическая структура гексаферрита бария  $BaFe_{12}O_{19}$  (ICSD #16157).

Для изотропного гексаферрита  $BaFe_{12}O_{19}$  характерно наличие достаточно выраженной кристаллической текстуры типа пластинчатых частичек со значением «pref.orient.o1» в пределах 0,66-0,74. Причем с увеличением температуры РТС плоскость среза пластин меняется из (107) в случае температур спекания 1200 и 1250 °C на (001) для температур спекания 1300 и 1350 °C.

Несмотря на отсутствие магнитного поля в процессе прессования все образцы изотропного гексаферрита  $BaFe_{12}O_{19}$  обладают незначительной магнитной текстурой 3.0-4.9~%. Такая текстура обусловлена чешуйчатой формой частиц гексаферрита, образованных в процессе ферритизации.

Для анизотропных гексаферритов  $BaFe_{12}O_{19}$  при увеличении температуры PTC от 1200— 1250 °C до 1300—1350 °C наблюдается эффект наподобие фазового перехода: резкое уменьшение параметра «pref.orient.o1» от 0.38—0.40 до значений 0.26—0.28, сопровождающееся удлинением кристалической решетки вдоль направления [001] и уменьшением ребра гексагона. Указанный эффект следует связывать с интенсивным формированием магнитной текстуры при температурах 1300 и 1350 °C.

Для анизотропных гексаферритов  $BaFe_{12}O_{19}$ , полученных при температурах PTC 1300 и 1350 °C, обнаружен пик между 45° и 46°, идентифицировать который не удалось. Указанный пик является од-

ним из рефлексов деформированной структуры гексаферрита.

Впервые для поликристаллических гексагональных бариевых ферритов типа М получена зависимость параметра преобладающей ориентации кристаллической текстуры «pref.orient.o1» от степени магнитной текстуры.

#### Библиографический список

- 1. Adelsköld V. X–ray studies on magneto–plumbite, PbO ·  $6\mathrm{Fe_2O_3}$  and other substances resembling «beta–alumina», Na<sub>2</sub>O ·  $11\mathrm{Al_2O_3}$  // Arkiv för kemi. Mineralogi och Geologi. 1938. V. 12A, N 29. P. 1—9.
- 2. Özgür Ü., Alivov Y., Morkoç H. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties // J. Materials Science: Materials in Electronics. 2009. V. 20, Iss. 9. P. 789—834. DOI: 10.1007/s10854-009-9923-2
- 3. Harris V. G. Modern microwave ferrites // IEEE Trans. Mag. 2012. V. 48, Iss. 3. P. 1075—1104. DOI: 10.1109/TMAG.2011.2180732
- 4. Лакс Б., Баттон К. Сверхвысокочастотные ферриты и ферримагнетики. М.: Мир, 1965. 676 с.
- 5. Щербаков С. В. Развитие СВЧ-электроники в рамках реализации государственных программ / Электроника и микроэлектроника СВЧ. Сб. статей VI Всероссийской конференции. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. С. 15—23.
- 6. Щербаков С. В. Развитие СВЧ-электроники в России // Материалы научно-технической конференции «СВЧ-электроника-2016». Фрязино, 2016.
- 7. Устинов А., Кочемасов В., Хасьянова Е. Ферритовые материалы для устройств СВЧ-Электроники. Основные критерии выбора // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2015. № 8. С. 86—92. URL: http://www.electronics.ru/files/article\_pdf/4/article\_4907\_795.pdf
- 8. Харинская М. Микроволновые ферритовые материалы. Ну как без них СВЧ-приборам обойтись! // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2000. № 1. С. 24—27. URL: http://www.electronics.ru/files/article\_pdf/1/article\_1518\_892.pdf
- 9. Летюк Л. М., Костишин В. Г., Гончар А. В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСиС, 2005. 352 с.
- 10. Анциферов В. Н., Летюк Л. М., Андреев В. Г., Гончар А. В., Дубров А. Н., Костишин В. Г., Майоров В. Р., Сатин А. И. Проблемы порошкового материаловедения. Ч. V. Технология производства порошковых ферритовых материалов: учебник для студентов вузов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 408 с.
- 11. Яковлев Ю. М., Генделев С. Ш. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. М.: Сов. радио, 1975. 360 с.
- 12. Kostishyn V. G., Korovushkin V. V., Chitanov D. N., Korolev Yu. M. Obtaining and properties of hexaferrite  $BaFe_{12}O_{19}$  for high–coercivity permanent magnets and substrates microstrip microwave devices of mm–range // J. Nano– Electron. Phys. 2015. V. 7, N 4. P. 04057–1—04057–47. URJ: http://nbuv.gov.ua/UJRN/jnef\_2015\_7\_4\_59
- 13. Andreev V. G., Kostishyn V. G., Ursulyak N. D., Nalogin A. G., Kudashov A. A. Influence of modes shredding of source components by processes to synthesis and activity of powder sintering hexaferrite // J. Nano- Electron. Phys. 2015. V. 7, N 4. P. 04070. URL: https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2015/4/articles/jnep\_2015\_V7\_04070.pdf
- 14. Kostishyn V. G., Panina L. V., Timofeev A. V., Kozhitov L. V., Kovalev A. N., Zyuzin A. K. Dual ferroic properties of hexagonal ferrite ceramics  $BaFe_{12}O_{19}$  and  $SrFe_{12}O_{19}$  // J. Mag. Mag. Mater. 2016. V. 400. P. 327—332. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.09.011
- 15. Kostishyn V. G., Panina L. V., Kozhitov L. V., Timofeev A. V., Kovalev A. N. Synthesis and multiferroic properties of M-type SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexaferrite ceramics // J. Alloys Compd. 2015. V. 645. P. 297—300. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.05.024
- 16. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Korovushkin V. V., Turchenko V. A., Vinnik D. A., Yakovenko E. S., Zagorodnii V. V., Launetz V. L., Oliynyk V. V., Zubar T. I.,

- Tishkevich D. I., Trukhanova E. L. Correlation of the atomic structure, magnetic properties and microwave characteristics in substituted hexagonal ferrites // J. Mag. Mag. Mater. 2018. V. 462. P. 127—135. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.05.006
- 17. Trukhanov A. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Korovushkin V. V., Turchenko V. A., Thakur P., Thakur A., Yang Y., Vinnik D. A., Yakovenko E. S., Matzui L. Yu., Trukhanova E. L., Trukhanov S. V. Control of electromagnetic properties in substituted M-type hexagonal ferrites // J. Alloys Compd. 2018. V. 754. P. 247—256. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.150
- 18. Гальцева О. В. Твердофазный синтез литиевых ферритов в пучке ускоренных электронов: дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2009. 160 с.
- 19. Васендина Е. А. Радиационно-термический синтез легированных литиевых ферритов в пучке ускоренных электронов: дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2011. 169 с.
- 20. Гынгазов С. А. Радиационно-термическая активация диффузионного массопереноса в оксидной керамике: дис. ... д-ра техн. наук. Томск, 2011. 217 с.
- 21. Лысенко Е. Н. Радиационно—термическая активация диффузии кислорода в поликристаллических литий—титановых ферритах: дис. ... канд. физ.—мат. наук. Томск, 2003. 170 с.
- 22. Лысенко Е. Н., Васендина Е. А., Власов В. А., Соколовский А. Н., Кондратюк А. А., Гальцева О. В. Намагниченность порошковой смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —ZnO, ферритизованной в пучке ускоренных электронов // Известия вузов. Физика. 2011. Т. 54, № 1–3. С. 71—74. URL: https://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Conferences/2011/K03/314.pdf
- 23. Усманов Р. У. Формирование структуры и магнитных свойств поликристаллических литий-титановых ферритов при радиационно-термическом воздействии: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2005. 159 с.
- 24. Шабардин Р. С. Разработка технологии радиационно—термического спекания литий—титановой ферритовой керамики: дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2004. 162 с.
- 25. Surzhikov A. P., Pritulov A. M., Lysenko E. N., Sokolovskiy A. N., Vlasov V. A., Vasendina E. A. Calorimetric investigation of radiation—thermal synthesized lithium pentaferrite // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 101, Iss. 1. P. 11—13. DOI: 10.1007/s10973-010-0788-7
- 26. Surzhikov A. P., Pritulov A. M., Usmanov R. U., Galtseva O. V. Synthesis of lithium orthoferrite in the beam of accelerated electrons // Proc. Conf. «Chaos and Structures in Nonlinear Systems. Theory and Experiment». Astana (Kazakhstan): ENU, 2006. P. 198—200.
- 27. Суржиков А. П., Притулов А. М., Гальцева О. В., Усманов Р. У., Малышев А. В., Безуглов В. В. Влияние степени компактирования реагентов на твердофазный синтез пентаферрита лития в пучке ускоренных электронов // В сб.: Радиационная физика твердого тела. М.: ГНУ НИИ МПТ, 2007. С. 475—478.
- 28. Суржиков А. П., Притулов А. М., Гальцева О. В., Усманов Р. У., Соколовский А. Н., Власов В. А. Формально-кинетический анализ твердофазного синтеза пентаферрита лития в пучке ускоренных электронов // В сб.: Радиационная физика твердого тела. М: НИИ МИТ, 2008. С. 365—371.
- 29. Суржиков А.П. Радиационно-термическое спекание ферритовой керамики: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Благовещенск, 1993. 36 с.
- 30. Костишин В. Г, Андреев В. Г., Канева И. И., Панина Л. В., Читанов Д. Н., Юданов Н. А., Комлев А. С., Николаев А. Н. Получение методом радиационно—термического спекания MgZnферритов с уровнем свойств NiZn¬феррита марки 600HH // Известия Юго¬Западного государственного университета. 2013. № 5. С. 228—235.
- 31. Костишин В. Г., Коровушкин В. В., Панина Л. В., Комлев А. В., Юданов Н. А., Адамцов А. Ю., Николаев А. Н., Андреев В. Г. Структура и свойства МпZn-ферритовой керамики, полученной методом радиационно-термического спекания // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2013. № 2. С. 53—59.
- 32. Костишин В. Г., Кожитов Л. В., Коровушкин В. В., Андреев В. Г., Читанов Д. Н., Юданов Н. А., Морченко А. Т., Комлев А. С.,

- Адамцов А. Ю., Николаев А. Н. Получение магнитомягких ферритов марки 2000НН методом радиационно—термического спекания из предварительно ферритизированной шихты и из шихты без ферритизации // Известия Юго—Западного государственного университета. Серия: Физика и химия. 2013. № 2. С. 8—18.
- 33. Костишин В. Г., Андреев В. Г., Коровушкин В. В., Читанов Д. Н., Юданов Н. А., Морченко А. Т., Комлев А. С., Адамцов А. Ю., Николаев А. Н. Получение ферритовой керамики марки 2000НН методом радиационно—термического спекания по полной и короткой технологической схемам // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 12. С. 1387—1392. DOI: 10.7868/S0002337X14110086
- 34. Костишин В. Г., Андреев В. Г., Панина Л. В., Читанов Д. Н., Юданов Н. А., Комлев А. С., Николаев А. Н. Получение магнитомягкой Mg–Zn-ферритовой керамики с уровнем свойств Ni–Zn-феррита марки 600НН методом радиационнотермического спекания // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 11. С. 1266—1271. DOI: 10.7868/S0002337X14110074
- 35. Костишин В. Г., Коровушкин В. В., Панина Л. В., Андреев В. Г., Комлев А. С., Юданов Н. А., Адамцов А. Ю., Николаев А. Н. Магнитная структура и свойства МпZn-ферритов, полученных методом радиационно-термического спекания // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 12. С. 1352—1356. DOI: 10.7868/S0002337X14120112
- 36. Kiselev B. G., Kostishin V. G., Komlev A. S., Lomonosova N. V. Substantiation of economic advantages of technology of radiation—thermal agglomeration of ferrite ceramics // Tsvetnye Metally. 2015. V. 2015, Iss. 4. P. 7—11. DOI: 10.17580/tsm.2015.04.01
- 37. Kostishyn V. G., Komlev A. S., Korobeynikov M. V., Bryazgin A. A., Shvedunov V. I., Timofeev A. V., Mikhailenko M. A. Effect of a temperature mode of radiation—thermal sintering the structure and magnetic properties of Mn–Zn–ferrites // J. Nano–Electron. Phys. 2015. V. 7, N 4. P. 04044(4pp). URL: http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/43251
- 38. Kostishyn V., Isaev I., Scherbakov S., Nalogin A., Belokon E., Bryazgin A. Obtaining anisotropic hexaferrites for the base layers of microstrip SHF devices by the radiation—thermal sintering // Eastern—European Journal of Enterprise Technologies. 2016. V. 5, N 8. P. 32—39.
- 39. Исаев И. М. Радиационо—термическое спекание в пучке быстрых электронов поликристаллических гексагональных ферритов  $BaFe_{12}O_{19}$  и  $BaFe_{12-x}(Al,Ni,Ti,Mn)_xO_{19}$  для постоянных магнитов и подложек микрополосковых приборов СВЧ—электроники: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2017. 31 с.
- 40. Комлев А. С. Радиационно—термическое спекание в пучке быстрых электронов поликристаллических феррошпинелей: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2018. 22 с.
- 41. Костишин В. Г. Исаев И. М., Комлев А. С., Тимофеев А. В., Щербаков С. В. и др. Особенности кристаллической структуры и фазового состава анизотропных гексагональных ферритов  ${\rm BaFe_{9.5}Al_{2.5}O_{19}}$ , полученных методом радиационно—термического спекания // Материалы XXIV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)». М., 2016. С. 409—424.
- 42. Найден Е. П., Минин Р. В., Итин В. И., Журавлев В. А. Влияние радиационно—термической обработки на фазовый состав и структурные параметры СВС—продукта на основе гексаферрита W—типа // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56, № 6. С. 63—68
- 43. Zhuravlev V. A., Naiden E. P., Minin R. V., Itin V. I., Suslyaev V. I., Korovin E. Yu. Radiation—thermal synthesis of W—type hexaferrites // IOP Conf. Sen.: Mater. Sci. Eng. 2015. V. 81. P. 012003. DOI: 10.1088/1757-899X/81/1/012003
- 44. Naiden E. P., Zhuravlev V. A., Minin R. V., Suslyaev V. I., Itin V. I., Korovin E. Yu. Structural and magnetic properties of SHS-produced multiphase W-type hexaferrites: Influence of radiation—thermal treatment // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2015. V. 24, Iss. 3. P. 148—151. DOI: 10.3103/S1061386215030073
- 45. Комлев А. С., Исаев И. М., Костишин В. Г., Читанов Д. Н., Тимофеев А. В. Ячейка для радиационно–термического спека-

ния. НОУ–ХАУ. Зарегистрировано в депозитарии ноу–хау НИТУ «МИСиС» № 81–219–2016 ОИС от 29 декабря 2016 г.

46. Toraya H., Marumo F. Preferred orientation correction in powder patter–fitting // Mineralogical Journal. 1981. V. 10, N 5. P. 211-221.

- 47. База данных для полностью идентифицированных неорганических кристаллических структур. URL: https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/
- 48. Канева И. И., Костишин В. Г., Андреев В. Г., Читанов Д. Н., Николаев А. Н., Кислякова Е. И. Получение гексаферрита бария с повышенными изотропными свойствами // Известия вузов. Материалы электрон. техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 183—188. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-183-188

Работа выполнена частично при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.575.21.0030 от 27 июня 2014 г. (RFMEFI57514X0030).

Статья поступила в редакцию 23 октября 2017 г.

 $\label{eq:loss_energy} \textit{Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki} = \textit{Materials of Electronics Engineering.} \ 2017, \ vol. \ 20, \ no. \ 3, \ pp. \ 220-234. \\ \text{DOI: } 10.17073/1609-3577-2017-3-220-234$ 

# Features of crystal structure and texture of isotropic and anisotropic polycrystalline hexagonal ferrites $BaFe_{12}O_{19}$ , obtained by the method of radiation-thermal sintering

I. M. Isaev<sup>1</sup>, S. V. Shcherbakov<sup>2</sup>, V. G. Kostishyn<sup>1,§</sup>, A. G. Nalogin<sup>2</sup>, V. V. Mokljak<sup>3</sup>, B. K. Ostafijchuk<sup>4</sup>, A. A. Alekseev<sup>1,2</sup>, V. V. Korovushkin<sup>1</sup>, E. A. Belokon<sup>1,2</sup>, M. V. Kalinjuk<sup>4</sup>, M. A. Mihaylenko<sup>5</sup>, M. V. Korobeynikov<sup>6</sup>, A. A. Bryazgin<sup>6</sup>, D. V. Salogub<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

<sup>2</sup> JSC "RPC "Istok" named after Shokin", 2a Vokzalnaya Str., Fryazino, Moscow Region 141190, Russia

<sup>3</sup> G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, 36 Boulevard Acad. Vernadsky, Kiev 03680, Ukraine

> <sup>4</sup> Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 T. Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

<sup>5</sup> Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of SB RAS, 18 Kutateladze Str., 630128 Novosibirsk, Russia

<sup>6</sup> Budker Institute of Nuclear Physics of Siberian Branch Russian Academy of Sciences, 11 Acad. Lavrentieva Prospekt, Novosibirsk 630090, Russia

**Abstract.** In this work the crystal structure and texture of isotropic and anisotropic polycrystalline hexagonal ferrites BaFe $_{12}O_{19}$  obtained by the method of radiation–thermal sintering was studied using X–ray diffraction and X–ray phase analysis. Crude blanks of both isotropic and anisotropic hexaferrites were obtained by the standard method of ceramic technology from one raw material (Fe $_2O_3$  and BaCO $_3$  of the "analytical grade" brand) and on the same equipment with the only difference that the pressing of anisotropic blanks was carried out in magnetic field H = 10 kOe. For sintering raw billets a linear electron accelerator ILU–6 (electron energy  $E_e = 2.5$  MeV) INP them. G.I. Budker SB RAS was used. Samples were sintered in air for one hour at 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C, and 1350 °C.

It is shown for the first time that using the RTS technology, using raw blanks from ferritized charge, could be obtained high-

#### Information about authors:

Igor M. Isaev¹: Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Vice–Rector for Security and General Affairs (isa@mail.ru); Sergey V. Shcherbakov²: Cand. Sci. (Eng.), Deputy General Director – Director for Research; Vladimir G. Kostishyn¹.8: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of the Department of Technology for Electronic Materials (drvgkostishyn@mail.ru); Aleksey G. Nalogin2: Cand. Sci. (Eng.), Head of NPK–9 (alexeinalogin@gmail.com); Vladimir V. Mokljak³: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (mvvmcv@mail.ru); Bogdan K. Ostafijchuk⁴: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of Department (kmnt@pu.if.ua); Albert A. Alekseev¹,²: Head of Sector 91 (alekseevalbert@bk.ru); Vladimir V. Korovushkin¹: Dr. Sci. (Geol.–Mineral.), Professor (krvsch@mail.ru); Evgeny A. Belokon¹,²: Engineer of the Second Category (amon.moment@gmail.com); Mihail V. Kalinjuk⁴: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, (kmnt@pu.if.ua); Mihail A. Mihaylenko⁵: Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher (mikhailenkoma79@gmail.com); Mihail V. Korobeynikov⁶: Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Laboratory 14, (M.V.Korobeynikov@inp.nsk.su); Aleksandr A. Bryazgin⁶: Cand. Sci. (Eng.), Head of Laboratory 14, e–mail: A.A.Bryazgin@inp.nsk.su; Dmitriy V. Salogub¹: Magister (salogub.dmitry@yandex.ru)

<sup>§</sup> Corresponding author

quality single–phase isotropic and anisotropic hexaferrites  $BaFe_{12}O_{19}$ . The data on the features of the crystal structure and texture of the obtained objects of research are given.

It was first shown that for polycrystalline hexagonal barium ferrites of type M, the dependence of the "pref.orient.o1" predominant orientation of the crystal texture parameter on the degree of magnetic texture f is described by the expression "pref.orient.o1" = -0.005f + 0.6886.

**Keywords:** hexagonal polycrystalline ferrite BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, isotropic hexaferrite, anisotropic hexaferrite, crystal structure, crystal texture, magnetic texture, texture degree, parameter "pref.orient.o1", ferritized charge, pressing in a magnetic field

#### References

- 1. Adelsköld V. X–ray studies on magneto–plumbite, PbO·6Fe $_2$ O $_3$  and other substances resembling «beta–alumina», Na $_2$ O·11Al $_2$ O $_3$ . Arkiv för kemi. Mineralogi och Geologi, 1938, vol. 12A, no. 29, pp. 1—9.
- 2. Özgür Ü., Alivov Y., Morkoç H. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties. *J. Materials Science: Materials in Electronics*, 2009, vol. 20, no. 9, pp. 789—834. DOI: 10.1007/s10854-009-9923-2
- 3. Harris V. G. Modern microwave ferrites. *IEEE Trans. Mag.*, 2012, vol. 48, no. 3, pp. 1075—1104. DOI: 10.1109/TMAG.2011.2180732
- 4. Lax B., Button K. J. *Sverkhvysokochastotnye ferrity i ferrimagnetiki* [Microwave ferrites and ferrimagnetics]. Moscow: Mir, 1965, 676 p.
- 5. Shcherbakov S. V. The development of microwave electronics in the framework of the implementation of state programs. Materialy VI-i Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii «Elektronika i mikroelektronika SVCh» = Proceedings of the  $VI^{th}$  All-Russian Scientific-Technical Conference "Electronics and Microwave". St. Petersburg: SPbGETU «LETI», 2017, pp. 15—23. (In Russ.)
- 6. Shcherbakov S. V. The development of microwave electronics in Russia. Materialy nauchno–tekhnicheskoi konferentsii «SVChelektronika–2016» = Materials of the scientific and technical conference «Microwave Electronics–2016». Fryazino, 2016. (In Russ.)
- 7. Ustinov A., Kochemasov V., Khasyanova E. Ferrite materials for microwave electronics. selection prime criterions. *Electronics: Science, Technology, Business*, 2015, no. 8, pp. 86—92. (In Russ.). URL: http://www.electronics.ru/files/article\_pdf/4/article\_4907\_795.pdf
- 8. Harinskaya M. Microwave ferrite materials. Well how can microwave devices do without them? *Electronics: Science, Technology, Business,* 2000, no. 1, pp. 24—27. (In Russ.). URL: http://www.electronics.ru/files/article\_pdf/1/article\_1518\_892.pdf
- 9. Letyuk L. M., Kostishin V. G., Gonchar A. V. *Tekhnologiya* ferritovykh materialov magnitoelektroniki [Technology of ferrite materials of magnetoelectronics]. Moscow: MISiS, 2005, 352 p. (In Russ.)
- 10. Antsiferov V. N., Letyuk L. M., Andreev V. G., Gonchar A. V., Dubrov A. N., Kostishyn V. G., Satin A. I. *Problemy poroshkovogo materialovedeniya. Chast' V. Tekhnologiya proizvodstva poroshkovykh ferritovykh materialov* [Problems of powder materials. Part V. The technology of production of powdered ferrite materials]. Ekaterinburg: Uro RAN, 2005. 408 p. (In Russ.)
- 11. Yakovlev Yu. M., Gendelev S. Sh. Monokristally ferritov v radioelektronike [Single crystals of ferrites in radio electronics]. Moscow: Sovetskoe radio, 1975, 360 p. (In Russ.)
- 12. Kostishyn V. G., Korovushkin V. V., Chitanov D. N., Korolev Yu. M. Obtaining and properties of hexaferrite  ${\rm BaFe_{12}O_{19}}$  for high–coercivity permanent magnets and substrates microstrip microwave devices of mm–range. J. Nano– Electron. Phys., 2015, vol. 7, no. 4, pp. 04057–1—04057–47. URJ: http://nbuv.gov.ua/UJRN/jnef\_2015\_7\_4\_59
- 13. Andreev V. G., Kostishyn V. G., Ursulyak N. D., Nalogin A. G., Kudashov A. A. Influence of modes shredding of source components by processes to synthesis and activity of powder sintering hexaferrite. *J. Nano- Electron. Phys.*, 2015, vol. 7, no. 4, p. 04070. URL: https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2015/4/articles/jnep\_2015\_V7\_04070.pdf
- 14. Kostishyn V. G., Panina L. V., Timofeev A. V., Kozhitov L. V., Kovalev A. N., Zyuzin A. K. Dual ferroic properties of hexagonal ferrite ceramics  $BaFe_{12}O_{19}$  and  $SrFe_{12}O_{19}$ . *Mag. Mag. Mater.*, 2016, vol. 400, pp. 327—332. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.09.011
- 15. Kostishyn V. G., Panina L. V., Kozhitov L. V., Timofeev A. V., Kovalev A. N. Synthesis and multiferroic properties

- of M-type  $SrFe_{12}O_{19}$  hexaferrite ceramics. J. Alloys Compd., 2015, vol. 645, pp. 297—300. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.05.024
- 16. Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Korovushkin V. V., Turchenko V. A, Vinnik D. A., Yakovenko E. S., Zagorodnii V. V., Launetz V. L., Oliynyk V. V., Zubar T. I., Tishkevich D. I., Trukhanova E. L. Correlation of the atomic structure, magnetic properties and microwave characteristics in substituted hexagonal ferrites. *J. Mag. Mag. Mater.*, 2018, vol. 462, pp. 127—135. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.05.006
- 17. Trukhanov A. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Korovushkin V. V., Turchenko V. A., Thakur P., Thakur A., Yang Y., Vinnik D. A., Yakovenko E. S., Matzui L. Yu., Trukhanova E. L., Trukhanov S. V. Control of electromagnetic properties in substituted M-type hexagonal ferrites. *J. Alloys Compd.*, 2018, vol. 754, pp. 247—256. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.150
- 18. Galtseva O. V. Solid-phase synthesis of lithium ferrites in a beam of accelerated electrons: Diss. Cand. Sci (Eng.). Tomsk, 2009, 160 p. (In Russ.)
- 19. Vasendina E. A. Radiation—thermal synthesis of doped lithium ferrites in an accelerated electron beam: Diss. ... Cand. Sci. (Eng.). Tomsk, 2011, 169 p. (In Russ.)
- 20. Gyngazov S. A. Radiation–enhanced thermal activation of diffusion processes in oxide ceramics: Diss. ... Dr. Sci. (Eng.). Tomsk, 2011, 217 p. (In Russ.)
- 21. Lysenko E. N. Radiation—thermal activation of oxygen diffusion in polycrystalline lithium—titanium ferrites: Diss. ... Cand. Sci. (Phys.—Math.). Tomsk, 2003, 170 p.
- 22. Lysenko E. N., Vasendina E. A., Vlasov V. A., Sokolovsky A. N., Kondratyuk A. A., Galtseva O. V. Magnetization of the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZnO powder mixture ferritized in a beam of accelerated electrons. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii*. *Fizika*, 2011, vol. 54, no. 1–3, pp. 71—74. (In Russ.). URL: https://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Conferences/2011/K03/314.pdf
- 23. Usmanov R. U. Formation of the structure and magnetic properties of polycrystalline lithium–titanium ferrites under radiation–thermal exposure: Diss. ... Cand. Sci. (Phys.–Math.). Tomsk, 2005, 159 p. (In Russ.)
- 24. Shabardin R. S. Development of the technology of radiation—thermal sintering of lithium—titanium ferrite ceramics: Diss. ... Cand. Sci. (Eng.). Tomsk, 2004, 162 p. (In Russ.)
- 25. Surzhikov A. P., Pritulov A. M., Lysenko E. N., Sokolovskiy A. N., Vlasov V. A., Vasendina E. A. Calorimetric investigation of radiation—thermal synthesized lithium pentaferrite. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, vol. 101, no. 1, pp. 11—13. DOI: 10.1007/s10973—010—0788—7
- 26. Surzhikov A. P., Pritulov A. M., Usmanov R. U., Galtseva O. V. Synthesis of lithium orthoferrite in the beam of accelerated electrons. *Proc. Conf. "Chaos and Structures in Nonlinear Systems. Theory and Experiment"*. Astana (Kazakhstan): ENU, 2006, pp. 198—200.
- 27. Surzhikov A. P., Pritulov A. M., Galtseva O. V., Usmanov R. U., Malyshev A. V., Bezuglov V. V Effect of the degree of compaction of reagents on the solid–phase synthesis of lithium pentaferrite in a beam of accelerated electrons. V sbornike: Radiatsionnaya fizika tverdogo tela = In Proc.: Radiation Physics of Solids. Moscow: GNU NII MPT, 2007, pp. 475—478. (In Russ.)
- 28. Surzhikov A. P., Pritulov A. M., Galtseva O. V., Usmanov R. U., Sokolovsky A. N., Vlasov V. A. Formal kinetic analysis of solid–phase synthesis of lithium pentaferrite in a beam of accelerated electrons. *V sbornike: Radiatsionnaya fizika tverdogo tela = In Proc.: Radiation Physics of Solids.* Moscow: GNU NII MPT, 2008, pp. 365—371. (In Russ.)
- 29. Surzhikov A. P. Radiation—thermal sintering of ferrite ceramics: Summary Diss. ... Dr. Sci. (Phys.—Math.). Blagoveshchensk, 1993, 36 p. (In Russ.)
- 30. Kostishin V. G., Andreyev V. G., Kaneva I. I., Panina L. V., Chitanov D. N., Yudanov N. A., Komlev A. S., Nikolaev A. N. Re-

- ceiving by the method of radiation and thermal agglomeration of Mg–Zn–ferrite with level of Ni–Zn–ferrite properties of brand 600HH.  $Proc.\ Southwest\ State\ University,\ 2013,\ no.\ 5,\ pp.\ 228—235.$  (In Russ.)
- 31. Kostishin V. G., Korovushkin V. V., Panin L. V., Komlev A. S., Yudanov N. A., Adamtsov A. Yu., Nikolaev A. N., Andreev V. G. Structure and properties of Mn–Zn ferrite of the ceramics received by the method of radiation and thermal agglomeration. *Proc. South–West State University. Series Technics and Technologies*, 2013, no. 2, pp. 53—59. (In Russ.)
- 32. Kostishyn V. G., Kozitov L. V., Korovushkin V. V., Andreev V. G., Chitanov D. N., Yudanov N. A., Morchenko A. T., Komlev A. S., Adamtsov A. Y., Nikolaev A. N. Getting brand 2000NN soft ferrite by radiation—thermal sintering from charge pre—ferritization and charge without ferritization. *Proc. South—West State University. Series Physics and Chemistry*, 2013, no. 2, pp. 8—18.
- 33. Kostishin V. G., Andreev V. G., Korovushkin V. V., Chitanov D. N., Yudanov N. A., Morchenko A. T., Komlev A. S., Adamtsov A. Yu., Nikolaev A. N. Preparation of 2000NN ferrite ceramics by a complete and a short radiation—enhanced thermal sintering process. *Inorg Mater.*, 2014, vol. 50, no. 12, pp. 1317—1323. DOI: 10.1134/S0020168514110089
- 34. Kostishin V. G., Andreev V. G., Panina L. V., Chitanov D. N., Yudanov N. A., Komlev A. S., Nikolaev A. N. Softmagnetic Mg–Zn ferrite ceramics comparable in performance to 600NN Ni–Zn ferrite: Fabrication by radiation–enhanced thermal sintering. *Inorg. Mater.*, 2014, vol. 50, no. 11, pp. 1174—1178. DOI: 10.1134/S0020168514110077
- 35. Kostishin V. G., Korovushkin V. V., Panina L. V., Andreev V. G., Komlev A. S., Yudanov N. A., Adamtsov A. Yu., Nikolaev A. N. Magnetic structure and properties of Mn–Zn ferrites prepared by radiation–enhanced thermal sintering. *Inorg. Mater.*, 2014, vol. 50, no. 12, pp. 1252—1256. DOI: 10.1134/S0020168514120115
- 36. Kiselev B. G., Kostishin V. G., Komlev A. S., Lomonosova N. V. Substantiation of economic advantages of technology of radiation—thermal agglomeration of ferrite ceramics. *Tsvetnye Metally*, 2015, vol. 2015, no. 4, pp. 7—11. DOI: 10.17580/tsm.2015.04.01
- 37. Kostishyn V. G., Komlev A. S., Korobeynikov M. V., Bryazgin A. A., Shvedunov V. I., Timofeev A. V., Mikhailenko M. A. Effect of a temperature mode of radiation—thermal sintering the structure and magnetic properties of Mn–Zn–ferrites. *J. Nano–Electron. Phys.*, 2015, vol. 7, no. 4, p. 04044(4pp). URL: http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/43251
- 38. Kostishyn V., Isaev I., Scherbakov S., Nalogin A., Belokon E., Bryazgin A. Obtaining anisotropic hexaferrites for the base layers of microstrip SHF devices by the radiation—thermal sintering. *Eastern—European Journal of Enterprise Technologies*, 2016, vol. 5, no. 8, pp. 32—39.
- 39. Isaev I. M. Radiation–thermal sintering in a beam of fast electrons of polycrystalline hexagonal ferrites  $BaFe_{12}O_{19}$  and  $BaFe_{12-x}(Al,Ni,Ti,Mn)_xO_{19}$  for permanent magnets and substrates of

- microstrip microwave devices: Summary Diss. ... Cand. Sci. (Eng.). Moscow, 2017, 31 p. (In Russ.)
- 40. Komlev A. S. Radiation—thermal sintering in a beam of fast electrons of polycrystalline ferrous spinels: Summary Diss. ... Cand. Sci. (Eng.). Moscow, 2018, 22 p. (In Russ.)
- 41. Kostishin V. G. Isaev I. M., Komlev A. S., Timofeev A. V., Shcherbakov S. V. et al. Features of the crystal structure and phase composition of anisotropic hexagonal ferrites  $BaFe_{12}O_{19}$  and  $BaFe_{9,5}Al_{2,5}O_{19}$ , obtained by the method of radiation–thermal sintering. Materialy KhKhIV Mezhdunarodnoi konferentsii "Elektromagnitnoe pole i materialy (fundamental'nye fizicheskie issledovaniya)" = Materials of the XXIV International conference "Electromagnetic field and materials (fundamental physical research)". Moscow, 2016, pp. 409—424. (In Russ.)
- 42. Naiden E. P., Minin R. V., Itin V. I., Zhuravlev V. A. Influence of radiation—thermal treatment on the phase composition and structural parameters of the SHS product based on W-type hexaferrite. *Russ Phys J.*, 2013, V. 56, no. 6, pp. 674—680. DOI: 10.1007/s11182-013-0084-7
- 43. Zhuravlev V. A., Naiden E. P., Minin R. V., Itin V. I., Suslyaev V. I., Korovin E. Yu. Radiation—thermal synthesis of W-type hexaferrites. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2015, vol. 81, pp. 012003. DOI: 10.1088/1757-899X/81/1/012003
- 44. Naiden E. P., Zhuravlev V. A., Minin R. V., Suslyaev V. I., Itin V. I., Korovin E. Yu. Structural and magnetic properties of SHS–produced multiphase W–type hexaferrites: Influence of radiation–thermal treatment. *Int. J. Self–Propag. High–Temp. Synth.*, 2015, vol. 24, no. 3, pp. 148—151. DOI: 10.3103/S1061386215030073
- 45. Komlev A. S., Isaev I. M., Kostishin V. G., Chitanov D. N., Timofeev A. V. Cell for radiation—thermal sintering. KNOW—HOW. Zaregistrirovano v Depozitarii nou—khau NITU «MISiS» № 81–219–2016 OIS ot 29 dekabrya 2016 g. = Registered in the NUST MISIS Know—How Depository No. 81–219–2016 OIS, December 29, 2016. (In Russ.)
- 46. Toraya H., Marumo F. Preferred orientation correction in powder patter–fitting. *Mineralogical Journal*, 1981, vol. 10, no. 5, pp. 211—221.
- 47. Database for fully identified inorganic crystal structures. (In Russ.). URL: https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/
- 48. Kaneva I. I., Kostishin V. G., Andreev V. G., Chitanov D. N., Nikolaev A. N., Kislyakova E.I. Obtaining Barium Hexaferrite Brand 7BI215 with Isotropic Properties. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2014, no. 3, pp. 183—188. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-183-188

# Acknowledgments

This work was partially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the agreement on the provision of subsidy No. 14.575.21.0030 dated June 27, 2014 (RFMEFI57514X0030).

Received October 23, 2017