

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Kauno technologijos universiteto gamtos mokslų srities kelrodis atsinaujinančios saulės energetikos srityje

Parengta vykdant projektą Nr.: 10-038-T-0200

Parama identifikuotiems startiniams MTEP projektams ir galimybių studijoms su institucijų kelrodžiais sėkmingam dalyvavimui Europos Sąjungos mokslinių tyrimų ir inovacijų programos „Europos horizontas“ kvietimuose skatinti



NAUJOS KARTOS
LIETUVA



Finansuoja
Europos Sąjunga
NextGenerationEU

Autoriai:

Dr. Deimantė Kriščiūnė

Prof. Dr. Tomas Tamulevičius

Prof. Dr. Vytautas Getautis

Dr. Marytė Daškevičienė (Projekto vadovė)

2025

Kaunas

Turinys

1. Įžanga	3
Santrumpos	4
2. Santrauka	6
3. Įvadas	8
4. Atsinaujinanti saulės energetika	9
4.1 Saulės elementų kartos ir tipai	10
4.1.1 Pirmosios kartos saulės elementai	11
4.1.2 Antrosios kartos saulės elementai	13
4.1.2.1 Amorfinio silicio saulės elementai	14
4.1.2.2 Kadmio telūrido saulės elementai	15
4.1.2.3 Vario indžio galio selenido saulės elementai	17
4.1.3 Trečiosios kartos saulės elementai	18
4.1.3.1 Dažikliais įjautrinti saulės elementai	19
4.1.3.2 Organiniai saulės elementai	21
4.1.3.3 Daugiasandūriai/tandeminiai saulės elementai	24
4.1.3.4 Kvantinių taškų saulės elementai	26
4.1.3.5 Perovskitiniai saulės elementai	29
4.2 Šviesos sugerties bei nuostolių valdymas saulės elementuose naudojant fotonines ir plazmonines nanostruktūras	70
4.2.1 Integruoti šviesos nuostolių valdymo sprendimai	72
4.2.1.1 Saulės elementų efektyvumo didinimas formuojant nanostruktūras	72
4.2.1.2 Saulės elementų efektyvumo didinimas įterpiant nanomedžiagas	78
4.2.2 Išoriniai (neintegruoti) šviesos nuostolių valdymo sprendimai	84
5. Apibendrinimas	87
Literatūra	89

1. Įžanga

Šis kelrodis yra parengtas Kauno technologijos universiteto (KTU) tyrėjų vykdant projektą “Kauno technologijos universiteto gamtos mokslų srities kelrodis atsinaujinančios saulės energetikos srityje” Nr.: 10-038-T-0200, kurį finansuoja programa “Parama identifikuotiems startiniams MTEP projektams ir galimybių studijoms su institucijų kelrodžiais sėkmingam dalyvavimui Europos Sąjungos mokslinių tyrimų ir inovacijų programos „Europos horizontas“ kvietimuose skatinti”.

Atsižvelgiant į KTU atsinaujinančios energetikos srityje vykdomų tyrimų apimtį, kokybę bei tyrėjų skaičių esama prielaidų Universitetui sėkmingai dalyvauti atitinkamuose “Europos horizontas” kvietimuose. Šiuo kelrodžiu siekėme apžvelgti naujausius mokslininkų pasiekimus atsinaujinančios energijos generavime ypatingą dėmesį skiriant saulės energetikai bei konkrečiai, perovskitinių saulės elementų silpnųjų bei stipriųjų analizei ir galimos pažangos bei tikimo proveržio paieškoms. Viliamasi, kad tai prisidės prie Universiteto sėkmės akseleravimo pritraukiant konkursines lėšas ir priešakinių tyrimų vykdymo ateityje.

Kelrodį parengė KTU tyrėjų komanda: dr. Deimantė Kriščiūnė (Cheminės technologijos fakultetas), prof. dr. Tomas Tamulevičius (Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas), prof. dr. Vytautas Getautis (Cheminės technologijos fakultetas), vadovaujant projekto vadovei dr. Marytei Daškevičienei (Cheminės technologijos fakultetas).

Santrumpos

μ_h – skylių dreifinis judris;

a-Si – amorfinis silicis;

AAL – alkilaminų ligandai;

ALD – atominis sluoksnių nusodinimas;

CdS – kadmio sulfidas;

CdTe – kadmio telūridas;

CIGS – vario indžio galio selenidas;

CIS – vario indžio selenidas;

CuSCN – vario tiociantas;

CVD – cheminis garų nusodinimas;

DM - N₂,N₂',N₇,N₇'-tetrakis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)-N₂,N₂',N₇,N₇'-tetrakis(4-metoksifenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2,2',7,7'-tetraaminas;

DSSC – dažikliais įjautrinti saulės elementai;

EA – etanolaminas;

ETL – elektronų pernašos sluoksnis;

ETM – elektronus pernešančios medžiagos;

F₂HCNQ – 3,6-difluor-2,5,7,7,8,8-eksaciankvindimetanas;

FA⁺ – formamidinio katijonas;

FDT – 20,7'-bis(bis(4-metoksifenil)amin)spiro[ciklopenta[2,1-b:3,4-b']ditiofen-4,9'-fluorenas];

FF – užpildymo faktorius;

FK209 – tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-tret-butilpiridin)kobalto (III) tris(bis(trifluormetilsulfonil)imididas);

FTO – fluoru legiruotas alavo oksidas;

HTL – skylių pernašos sluoksnis;

HTM – skyles pernešančios medžiagos;

INDD – infiltracinis difuzinis legiravimas;

J_{sc} – trumpojo jungimo srovės tankis;

J-V – srovė-įtampa;

LAD – Luiso rūgšties pagrindu susintetintas priedas;
Li-TFSi – ličio bis(trifluormetan)sulfonimidas;
LUMO – žemiausia neužimta molekulinė orbitalė;
MAI – metilamonio jodidas;
MJSC – daugiasandūriai/tandeminiai saulės elementai;
MPP – maksimalus galios taškas;
NDI – naftaleno diimidas;
OPV – organiniai saulės elementai;
P3HT – poli(3-heksiltiofenas);
PCBM – [6,6]-fenil- C_{61} -sviesto rūgšties metilesteris;
PCE – energijos konvertavimo efektyvumas;
PDI – perileno diimidas;
PDMS – polidimetilsiloksanas;
PEAI – feniletilamonio jodidas;
PEDOT:PSS – (poli(3,4-etilendioksitiofen)-poli(stirensulfonatas);
PL – fotoluminescencija;
PSC – perovskitiniai saulės elementai;
PTAA – poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)aminas];
PVD – fizikinis garų nusodinimas;
QD – kvantiniai taškai;
QDSC – kvantinių taškų saulės elementai;
SCLC – erdvinio krūvio ribotų srovių modelis;
SEM – skenuojančioji elektroninė mikroskopija;
tBP – 4-tret-butilpiridinas;
TCO – skaidrus laidus oksidas;
 T_g – stiklėjimo temperatūra;
 V_{oc} – atvirosios grandinės įtampa;
XRD – rentgeno spindulių difraktometrija.

2. Santrauka

Projektas „Kauno technologijos universiteto gamtos mokslų srities kelrodis atsinaujinančios saulės energetikos srityje“ parengtas kaip strateginis dokumentas, skirtas padėti pareiškėjui kryptingai planuoti dalyvavimą programos „Europos horizontas“ kvietimuose. Dokumentas išsamiai apžvelgia įvairias saulės energetikos kryptis. Aptariamos tradicinės (pvz., kristalinio silicio, amorfinio silicio, plonų sluoksnių) bei pažangios (organinių, tandeminių, kvantinių taškų ir perovskitinių) saulės elementų technologijos, įvertinant jų vystymosi tendencijas, efektyvumo ribas, komercializacijos galimybes bei su tuo susijusius technologinius ir aplinkosauginius iššūkius.

Itin didelis dėmesys skirtas išsamiai perovskitinių saulės elementų analizei, siekiant identifikuoti esminius kliuvinius jų integracijai į rinką – ilgaamžiškumo ir stabilumo problemos, švino ir kitų medžiagų toksiškumas, didelio masto gamybos iššūkiai bei standartizacijos stoka. Projekte išryškintos ir esminės galimybės, kurias suteikia šio tipo saulės elementai, tai: spartus efektyvumo augimas, mažos gamybos sąnaudos, lankstus pritaikomumas bei potencialas būti panaudotiems tiek kaip atskiriems įrenginiams, tiek tandeminių architektūrų struktūrose. Dokumente taip pat aptariamos technologinės pažangos kryptys (pvz., tarp sluoksnių optimizavimas, modulių sandarinimas, naujų skylių ir elektronų pernešančių medžiagų kūrimas, prietaisų mastelio didinimo metodikos), kurios leistų paminėtus iššūkius įveikti. Projekte analizuojamos ir pažangiausios sluoksnių nusodinimo technologijos (pvz., ritininis spausdinimas, garų fazės nusodinimas, rašalinė spauda, elektrocheminis nusodinimas), kurios leistų gaminti didelio ploto bei vienodo storio dangas.

Ypatingas dėmesys skiriamas ir pagrindiniams saulės energijos konvertavimo į elektros energiją nuostoliams, kurie susiję su per maža šviesos sugertimi, nepageidaujamais atspindžiais bei šviesos sklaida, suvaldyti. Sugertį aktyviajame šviesą sugeriančiame sluoksnyje galima padidinti parenkant naujas medžiagas, į tandemus apjungiant skirtingais draustinės juostos tarpais pasižyminčias puslaidininkines medžiagas. Šviesos nuostolius dėl atspindžių ir sklaidos galima sumažinti parenkant įvairios konfigūracijos periodines ir/ar atsitiktinės geometrijos, tačiau būdingų matmenų struktūras, kurios gali šiuos nuostolius mažinti riboje oras/saulės elementas arba būti integruotos jo viduje ir tikslingai atspindėti, sklaidyti šviesą atgal į aktyvųjį sugeriantį sluoksnį. Šią funkciją gali atlikti ir metalo nanodalelės, kuriose pasireiškia lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas. Ši specifinė sąveika efektyviai sugeria bei sklaido šviesą bei nanodalelėse sugeneruoti „karštieji“ krūvininkai gali būti efektyviai išnaudoti spektrinėse srityse, kur puslaidininkinė medžiaga silpnai sugeria spinduliuotę. Nanodalelės ne tik prisideda prie šviesos valdymo, tačiau ir gerina puslaidininkinių perovskitinių medžiagų sluoksnio kokybę kristalitų lygyje, kas ne ką mažiau svarbu siekiant fundamentinių galimybių ribų, kurias apsprendžia Shockley-Queisser riba. Be to, šiame projekte akcentuojama ir šilumos valdymo svarba – saulės elementus veikiant saulės spinduliuote jie yra linkę sušilti, nes IR spinduliuotės fotono energija paprastai yra per maža lyginant su draustinės juostos tarpu. Dėl to yra aktualu vystyti spektro dalijimui skirtus optinius filtrus, kurie leidžia naudingai sugeriamą spinduliuotę nukreipti į elektros energiją generuojančius saulės elementus, o šiluminę energiją į šilumokaičių elementus, kurie kaupia šiluminę energiją.

Šis kelrodis atliepia Europos Sąjungos žaliajo kurso strateginius siekius skatinti klimatui neutralios energetikos plėtrą ir atsinaujinančiųjų energijos šaltinių diegimą. Kryptingas darbas saulės energetikos srityje, ypač vystant pažangias perovskitinių saulės elementų technologijas ir jų pritaikymo galimybes, sudaro prielaidas aktyviam įsitraukimui į Europos mokslinių tyrimų ir inovacijų

erdvę bei pasirengimui programos „Europos horizontas“ kvietimams. Sistemiškas tyrimų potencialo stiprinimas, technologinių sprendimų testavimas ir jų integracija į tarptautinius tinklus leis kurti didelę pridėtinę vertę bei tiesiogiai prisidėti prie tvarios energetikos transformacijos Europoje.

3. Įvadas

Pasaulinė saulės fotovoltinių (PV) įrenginių pramonė per pastarąjį dešimtmetį patyrė precedento neturinčią transformaciją. Ypatingas lūžis įvyko 2018 metais, kuomet elektros energijos gamyba iš fotovoltinių sistemų tapo viena pigiausių, o kai kuriais atvejais – pigiausia elektros energijos išgavimo technologija pasaulyje.^[1] Atsižvelgiant į klimato kaitos mažinimo tikslus ir iškastinio kuro vartojimo mažinimo būtinybę, vis didesnis dėmesys skiriamas atsinaujinančiųjų energijos šaltinių diegimui, iš kurių saulės energetika užima vieną iš centrinių pozicijų. Daugelis ateities elektros gamybos scenarijų rodo, kad iki 2050 metų fotovoltinė energetika gali tapti pagrindiniu elektros energijos gamybos šaltiniu pasaulyje, o jos metinė instaliacijos apimtis turės išaugti daug kartų, kad būtų pasiekti Europos Sąjungos ir tarptautiniai klimato neutralumo tikslai.^[2,3]

Siekiant sisteminio perėjimo prie tvarios energetikos, būtina toliau vystyti pažangias saulės energijos konvertavimo technologijas. Natūrali saulės šviesa yra gausiausias ir labiausiai prieinamas energijos šaltinis Žemėje, tačiau efektyvus jos pavertimas į elektros energiją vis dar kelia mokslinių ir technologinių iššūkių. Saulės elementai turi būti ne tik našūs, bet ir ilgaamžiai, aplinkai nekenksmingi, ekonomiškai, lengvai perdirbami bei tinkami integracijai į įvairias architektūrines ar infrastruktūrines aplinkas. Nors rinkoje dominuojantys silicio pagrindo saulės elementai atitinka daugumą šių kriterijų, jų našumas artėja prie fundamentalios efektyvumo ribos. Dėl šios priežasties daug dėmesio skiriama naujų puslaidininkinių medžiagų paieškai, jų kokybės tobulinimui, integracijai į tandemines architektūros saulės elementus bei šviesos valdymo strategijoms, siekiant efektyvesnio energijos konvertavimo.

4. Atsinaujinanti saulės energetika

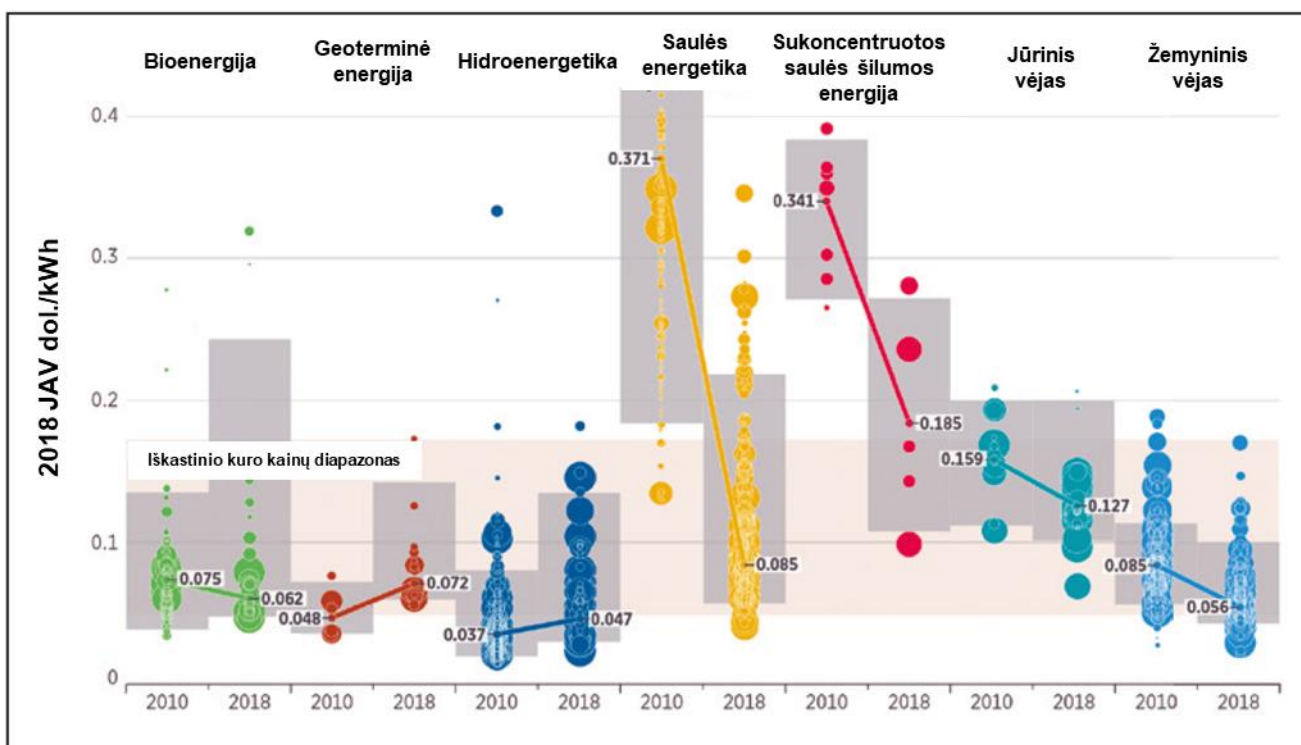
Saulės energija – tai viena iš perspektyviausių atsinaujinančių energijos rūšių, kurios naudojimas ne tik padeda mažinti iškastinio kuro vartojimą, bet ir prisideda prie klimato kaitos stabdymo. Kadangi ji yra ekologiška ir neteršia aplinkos, jos panaudojimas elektros energijos gamybai sulaukia vis didesnio mokslininkų susidomėjimo ir skatina aktyvius tyrimus šioje srityje.^[4,5] Tuo tarpu iškastinio kuro deginimas išskiria pavojingus teršalus, kurie ne tik kelia grėsmę aplinkai, bet ir spartina ozono sluoksnio nykimą. Saulės energija yra viena gausiausių gamtos suteikiamų energijos formų – ji yra nemokama, neišsenkanti ir pasižymi greičiausiu energijos išgavimu tarp kitų atsinaujinančių išteklių.^[6–8]

Saulės šviesos panaudojimas energijos gamybai turi galias istorines šaknis – dar senovės civilizacijos naudojo saulės energiją pastatų šildymui bei maisto ruošimui. Tačiau tik XIX a. viduryje prasidėjo spartus fotovoltinės technologijos vystymasis, leidęs saulės energiją efektyviai konvertuoti į elektros energiją. Saulės elementų istorija prasidėjo 1839 m., kai prancūzų fizikas Edmond Becquerel atrado fotovoltinį efektą.^[9] Eksperimentuodamas su elektrodais, panardintais į elektrolitą, jis pastebėjo, kad šviesos poveikis sukelia srovės stiprėjimą. Tai tapo pirmuoju eksperimentiniu įrodymu, kad šviesa gali būti paversta elektros energija. Vėliau, 1873 m., britų mokslininkas Willoughby Smith atrado, kad selenas pasižymi fotolaidinėmis savybėmis.^[10] Šis atradimas tapo pagrindu pirmiesiems puslaidininkiniams saulės elementams. 1883 m. Charles Fritts, remdamasis ankstesniais atradimais, sukūrė pirmąjį saulės elementą, naudodamas seleno plėvelę, padengtą aukso sluoksniu.^[11] Nors šio elemento energijos konvertavimo efektyvumas (PCE) siekė vos apie 1 %, tai buvo pirmas žingsnis link praktinio saulės energijos naudojimo. 1954 m. įvyko tikras lūžis saulės energetikoje, kai „Bell Laboratories“ suprato, kad puslaidininkinės medžiagos, tokios kaip silicis, yra efektyvesnės už seleną.^[12] Jiems pavyko sukurti saulės elementą, kurio efektyvumas siekė 6 %. Nors tai buvo pirmasis praktiškai pritaikomas įrenginys, galintis paversti saulės energiją į elektros energiją, jo gamybos kaštai buvo pernelyg dideli, todėl daugumai žmonių jis liko neįperkamas. 1960-aisiais saulės elementai pradėti naudoti kosmoso programose. Pirmasis dirbtinis Žemės palydovas, naudojęs saulės energiją, „Vanguard 1“ paleistas 1958 m.^[13] NASA ir kitos kosmoso agentūros aktyviai tyrinėjo šią technologiją, siekdamos ją pritaikyti palydovams ir kosminėms misijoms. Nuo 1970-ųjų saulės energijai tapus vis prieinamesnei ir efektyvesnei, saulės elementai buvo pradėti naudoti elektros gamybai, kuri tiekė energiją įspėjamiesiems žibintams ir signaliniams garsams geležinkelio pervažose, švyturiuose bei jūriniuose naftos ir dujų gręžiniuose. 1985 m. pasiektas naujas monokristalinių silicio saulės elementų efektyvumo rekordas – apie 20 %.^[14] Tuo pačiu metu pradėtos plėtoti alternatyvios technologijos, tokios kaip plonasluoksniai elementai.^[15] XXI a. pradžioje saulės elementų gamybos kaštai smarkiai sumažėjo, daugiausia dėl gamybos masto augimo ir naujų technologijų diegimo.

2018 m. lapkričio 28 d. Europos Komisija pristatė savo ilgalaikę strateginę viziją, kuria siekiama iki 2050 metų sukurti klestinčią, modernią ir klimatui neutralią ekonomiką. Ši strategija apima visišką Europos energetikos sektoriaus dekarbonizavimą, įgyvendinamą per plataus masto energetikos sistemos elektrifikavimą ir atrenkamųjų atsinaujinančių energijos šaltinių diegimą.^[16] Saulės fotovoltinė energetika šioje vizijoje numatyta kaip viena iš svarbiausių priemonių, padėsiančių pasiekti šį strateginį tikslą. Pasaulinė fotovoltinė rinka 2013–2023 m. laikotarpiu augo vidutiniškai 26 % metiniu tempu.^[17] Siekiant įgyvendinti strateginius klimato kaitos tikslus, šios rinkos tiek Europoje, tiek visame pasaulyje ir toliau augs – numatomas 10–30 % augimas kasmet iki 2030 metų.^[18] Kad būtų įmanoma įgyvendinti

tokio masto saulės energetikos plėtrą, reikės ne tik toliau tobulinti egzistuojančias PV technologijas, bet ir kurti naujas, patobulintas bei plačiai priimtas fotovoltines technologijas.

Suvienodintos elektros energijos sąnaudos (angl. *The Levelized Costs of Electricity – LCoE*) saulės fotovoltinėje energetikoje jau dabar yra konkurencingos, o kai kuriais atvejais – net pačios mažiausios, palyginti su kitais energijos išgavimo šaltiniais (**1 pav.**). Nuo 2010 iki 2018 metų pramoninio masto saulės fotovoltinių sistemų suvienodintos elektros energijos sąnaudos sumažėjo 77 % – tai yra didžiausias sąnaudų sumažėjimas tarp visų atsinaujinančių energijos šaltinių. Dėl tokio kainų sumažėjimo atsinaujinanti saulės energetika tapo žymiai prieinamesniu energijos šaltiniu pasauliniu mastu.

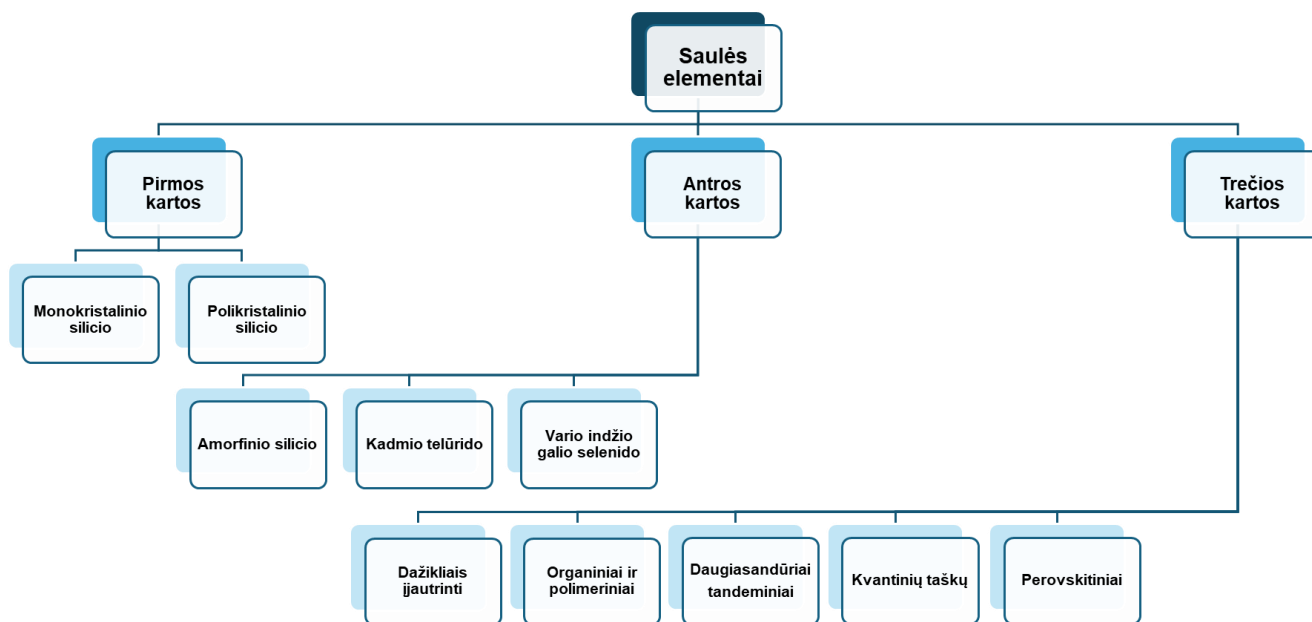


1 pav. Suvienodintų elektros energijos sąnaudų raida nuo 2010 iki 2018 metų

Nuo senovės civilizacijų, kurios naudojo saulės šilumą, iki šiuolaikinių visuomenių, aprūpinančių savo namus ir verslus saulės baterijomis – saulės energijos istorija atspindi žmonijos išradingumą ir nuolatinį siekį kurti tvarius sprendimus. Saulės technologijoms tobulėjant, saulės energija tampa dar svarbesniu veiksniumi, formuojant švaresnę ir tvaresnę ateitį. Todėl šis kelrodis, nagrinėjantis saulės elementų istoriją, naujausius pasiekimus, skirtingas jų kartas bei aptariantis įvairius veiksnius, turinčius įtakos saulės elementų efektyvumui, yra itin aktualus šiandien. Pagrindinis šios apžvalgos tikslas – ne tik palyginti skirtingas technologijas, bet ir atrasti naujas alternatyvas, kurios prisidėtų prie nuoseklaus saulės energetikos tobulėjimo.

4.1 Saulės elementų kartos ir tipai

Saulės elementai skirstomi į kelias kartas ir tipus, kurie iš esmės apibrėžiami pagal tris pagrindines kartas: pirma, antra ir trečia, kaip parodyta **2 pav.**



2 pav. Fotovoltinių elementų pasiskirstymas pagal kartas ir tipus

Pirmosios kartos saulės elementai – tai puslaidininkių plokštelių technologija, apimanti monokristalinius ir polikristalinius silicio elementus. Antrosios kartos saulės elementai, dar vadinami plonasluoksniais elementais, apima tokias technologijas kaip amorfinis silicis (a-Si), kadmio telūridas (CdTe) ir vario indžio galio selenidas (CIGS). Šios technologijos išsiskiria mažesne gamybos kaina ir lankstesnėmis pritaikymo galimybėmis. Trečiosios kartos saulės elementai yra naujos kartos technologijos, kurios vis dar aktyviai vystomos. Jos apima dažikliais jautrintus saulės elementus (DSSC), perovskitinius saulės elementus (PSC), organinius saulės elementus (OPV) ir daugiasandūrius/tandeminius saulės elementus (MJSC).^[19] Šios kartos inovacijos siekia padidinti efektyvumą ir sumažinti gamybos sąnaudas, atveriant naujas galimybes saulės energijos pritaikymui.

4.1.1 Pirmosios kartos saulės elementai

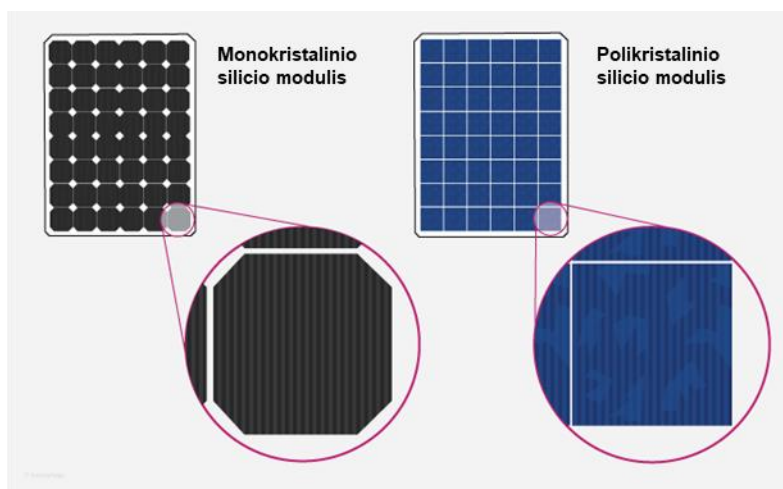
Pirmosios kartos saulės elementai yra silicio pagrindu pagamintos fotovoltinės plokštelės, kurios ilgą laiką dominavo saulės energetikos rinkoje dėl savo patikimumo ir aukšto efektyvumo. Pirmąjį praktiškai pritaikomą silicio saulės elementą 1953 m. sukūrė „Bell Laboratories“ mokslininkai.^[20] Pradiniai eksperimentiniai modeliai pasiekė 4,5 % efektyvumą, o jau 1954 m. buvo pagaminta patobulinta versija, kurios efektyvumas išaugo iki 6 %.^[21] Tai tapo reikšmingu žingsniu fotovoltinės energetikos srityje. Šie saulės elementai yra gaminami plokštelių technologijos pagrindu, t. y. jie išpjaustomi iš didelių silicio kristalų blokų ir apdorojami siekiant užtikrinti kuo didesnę saulės šviesos konversijos į elektros energiją efektyvumą. Dėl to pirmosios kartos saulės elementai išsiskiria aukštu našumu, kuris gali siekti nuo 10 % iki 24 %, priklausomai nuo technologinių sprendimų ir gamybos metodų.

Silicio saulės elementų veikimo principas grindžiamas p-n sandūros sukūrimu. Tam naudojamos dvi skirtingomis priemonėmis legiruotos puslaidininkinės medžiagos: n tipo sluoksnis, kuriame yra fosforu legiruotas silicis, suteikiantis papildomų elektronų, ir p tipo sluoksnis, legiruotas boru, kuris sukuria elektronų trūkumo vietas, vadinamas skylėmis. Kai saulės šviesa patenka ant saulės elemento

paviršiaus, fotonai suteikia pakankamai energijos, kad išmuštų elektronus iš silicio atomo. Šie elektronai pradeda judėti per p-n sandūrą, sukurdami elektros srovę. Prijungus metalinius kontaktus, susidaro uždara elektros grandinė ir pradeda gaminti elektros energija.^[22,23]

Pirmosios kartos saulės elementai skirstomi į dvi pagrindines kategorijas: monokristalinius silicio saulės elementus ir polikristalinius silicio saulės elementus (**3 pav.**). Monokristaliniai elementai gaminami iš vientiso silicio kristalo, kuris auginamas naudojant Czochralski metodą.^[24] Jie pasižymi aukščiausiu efektyvumu iš visų silicio pagrindu gaminamų elementų – paprastai nuo 18 % iki 24 %.^[25,26] Be to, šie elementai yra ilgaamžiai ir gali veikti daugiau nei 25 metus neprarasdami didelės dalies savo našumo. Vientisa kristalinė struktūra užtikrina efektyvesnį elektronų judėjimą, todėl šie elementai gerai veikia net esant nepalankioms sąlygoms, pavyzdžiui, prastam apšvietimui. Tačiau jų gamybos procesas yra sudėtingas ir reikalauja daug energijos, todėl monokristaliniai saulės elementai yra brangesni už kitų tipų elementus.^[27] Norint pagaminti aukšto efektyvumo fotovoltinius elementus ir modulius, būtini silicio kristalai su itin maža priemaišų koncentracija ir minimaliais kristalografiais defektais. Pavyzdžiui, vos 0,02 dalies per milijardą (angl. *ppb*) geležies atomų silicyje – tai atitinka maždaug 10^{12} atomų viename kubiniame centimetre – gali sumažinti monokristalinio silicio saulės elemento efektyvumą nuo 20 % iki maždaug 12 %, nes sužadinti elektronai praranda energiją, patekdami į su geležimi susijusius rekombinacijos centrus. Todėl reikalingas aukštos kokybės silicio žaliavos gryninimas, o vėlesnių gamybos procesų švaros lygis turi atitikti mikroelektronikos pramonės standartus.

Polikristaliniai silicio saulės elementai gaminami iš daugiakristalių silicio gabalėlių, kurių kristalai yra atsitiktinai išsidėstę. Jų gamyba yra paprastesnė ir pigesnė nei monokristalinių elementų, nes nereikia sudėtingo kristalų auginimo proceso.^[28] Dėl šios priežasties jų efektyvumas paprastai siekia 10 % – 18 %, ^[29,30] todėl jie yra šiek tiek mažiau efektyvūs nei monokristaliniai elementai. Netvarkinga kristalinė struktūra riboja elektronų judėjimą, todėl šie elementai gali prastai veikti esant aukštai temperatūrai.^[31]



3 pav. Monokristalinio ir polikristalinio silicio saulės moduliai^[32]

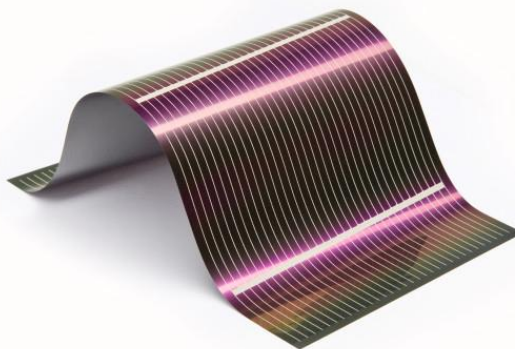
Dėl aukšto patikimumo ir ilgaamžiškumo pirmosios kartos saulės elementai yra plačiai naudojami įvairiose srityse. Jie taikomi gyvenamųjų namų saulės elektrinėse, tiek individualiems namams, tiek didesniems pastatams, taip pat pramoniniuose objektuose, siekiant sumažinti priklausomybę nuo tinklinio elektros tiekimo.^[33] Monokristaliniai saulės elementai yra ypač svarbūs

kosmoso technologijose – pirmieji palydovai naudojo būtent šiuos elementus dėl jų patikimumo ekstremaliomis sąlygomis.^[34] Be to, jie plačiai naudojami didelio masto saulės parkuose kaip pagrindinė technologija elektros gamybai iš saulės energijos.

Šiuo metu pirmosios kartos saulės elementai vis dar dominuoja rinkoje, ypač monokristaliniai silicio elementai, nes jie pasiekia didžiausią efektyvumą ir turi geriausią atsiperkamumo laikotarpį. Per pastarąjį dešimtmetį tiek monokristalinio, tiek polikristalinio silicio saulės elementų vidutinis efektyvumas kasmet padidėdavo maždaug 0,3–0,4 %. 2021 m. parduodamų modulių efektyvumas paprastai svyravo nuo 17,4 iki 22,7 %.^[35] Skaičiuojama, kad vidutinis efektyvumas daugiausiai gaminamoje technologijoje – monokristaliniuose PERC (angl. *Passivated Emitter and Rear Cell*) tipo saulės elementuose – siekė apie 20 %.^[36] Tačiau dėl aukštų gamybos sąnaudų ir ribotų technologinių patobulinimų jie pamažu užleidžia vietą antrosios ir trečiosios kartos saulės elementams. Ateityje tikimasi, kad monokristaliniai elementai bus toliau tobulinami naudojant PERC ir TOPCon (angl. *Tunnel Oxide Passivated Contact*) technologijas, kurios dar labiau padidins jų efektyvumą ir ilgaamžiškumą. Tuo tarpu polikristaliniai elementai pamažu praranda populiarumą, nes jų efektyvumas yra mažesnis nei monokristalinių, o gamybos sąnaudos nebekonkuruoja su kitomis technologijomis.

4.1.2 Antrosios kartos saulės elementai

Antrosios kartos saulės elementai, dar vadinami plonasluoksniais saulės elementais, buvo sukurti siekiant sumažinti pirmosios kartos technologijų gamybos kaštus ir suteikti lankstesnių pritaikymo galimybių (4 pav.).



4 pav. Plonasluoksniai saulės elementai^[37]

Pagrindinis šių elementų pranašumas – jų gebėjimas gaminti elektros energiją naudojant daug plonesnius aktyviuosius sluoksnius nei tradiciniuose silicio saulės elementuose. Dėl šios savybės jų gamybai sunaudojama mažiau medžiagų, o gamybos procesas tampa ekonomiškėsiu ir energetiškai efektyvesnis. Skirtingai nei pirmosios kartos saulės elementai, kurie yra gaminami iš kristalinio silicio plokštelių, plonasluoksniai elementai gaminami garinant arba cheminiu būdu nusodinant fotoaktyvias medžiagas ant pigių substratų, tokių kaip stiklas, plastikas ar metalas.^[38] Pastaraisiais metais buvo tiriama daugybė skirtingų medžiagų, siekiant jas pritaikyti šio tipo fotovoltiniuose elementuose, tarp jų – CdSe,^[39] CuO,^[40] Cu₂O,^[41] Zn₃P₂,^[42] Cd_{1-x}Hg_xTe,^[43] GaAs,^[44] CdTe,^[45] CIS^[46] ir CIGS.^[47] Tačiau iš visų šių medžiagų tik keletas – kadmio telūridas, vario indžio selenidas (CIS) ir vario indžio galio selenidas

– parodė pakankamą potencialą, kad galėtų būti laikomos realiomis monokristalinio silicio technologijos alternatyvomis, vertinant pagal gamybos kaštus, efektyvumą ir stabilumą.

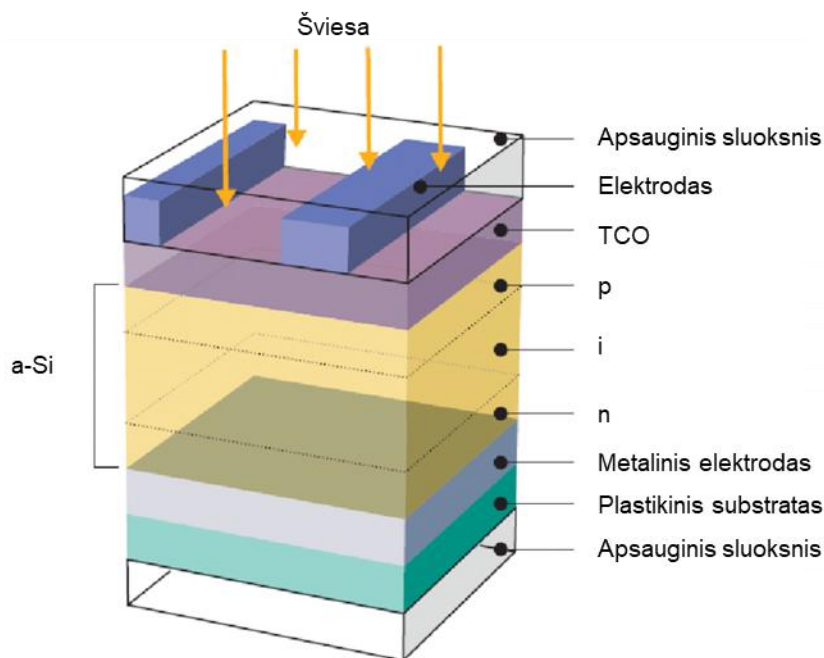
Plonasluoksniai saulės elementai yra sudaryti iš kelių sluoksnių, kurių bendras storis paprastai neviršija kelių mikrometrų.^[48] Pagrindinė jų struktūra susideda iš aktyviojo fotoaktyvaus sluoksnio, kuris generuoja elektros srovę, bei p ir n tipo puslaidininkinių sluoksnių, tarp kurių susidaro elektros krūvių atskyrimo laukas. Vienas iš pagrindinių plonasluoksnių elementų privalumų yra jų gebėjimas absorbuoti platesnį šviesos spektrą. Skirtingų medžiagų sluoksniai gali būti išdėstyti taip, kad efektyviai sugertų tiek trumpesnių, tiek ilgesnių bangų šviesą, o tai padidina bendrą prietaiso efektyvumą.^[38] Dėl šio sluoksniavimo principo galima pasiekti didesnę sugerties galią net ir esant silpnam apšvietimui, ar didesniai šviesos kritimo kampui. Reikalingas sugeriančio sluoksnio storis įrenginyje priklauso nuo naudojamos medžiagos absorbcijos koeficiento (α).^[49,50] Kuo šis koeficientas yra didesnis, tuo trumpesni kelių šviesa turi nukeliauti medžiagoje, kad būtų absorbuota. Kitaip tariant, didesnis absorbcijos koeficientas reiškia trumpesnį vadinamąjį efektyvų absorbcijos kelią, todėl tokiu atveju galima naudoti plonesnį medžiagos sluoksnį norimai šviesos absorbcijai pasiekti. Medžiagose, turinčiose labai aukštą absorbcijos koeficientą, tokiose kaip CuInSe₂ ir CdTe, net 90 % krantančių fotonų yra absorbuojami vos per mažiau nei 1 mikrometro storio sluoksnį. Tuo tarpu kristaliniam siliciui, kuris pasižymi gerokai mažesniu absorbcijos koeficientu, reikia dešimčių ar net šimtų mikrometrų storio, kad būtų pasiektas maksimalus fotrosrovės lygis.^[51]

Antrosios kartos saulės elementai apima kelias pagrindines kategorijas, kurios skiriasi naudojamomis medžiagomis ir efektyvumu: amorfinio silicio saulės elementai, kadmio telūrido saulės elementai, vario indžio galio selenido saulės elementai.

4.1.2.1 Amorfinio silicio saulės elementai

a-Si tipo saulės elementai yra bene labiausiai žinomi tarp plonasluoksnių technologijų, nes rinkoje jie egzistuoja jau daugiau nei 40 metų.^[52] Amorfinio silicio saulės elementai išsiskiria savo netvarkinga atomine struktūra, nes priešingai nei kristalinis silicis, amorfinis silicis neturi aiškos kristalinės gardelės. Dėl tokios struktūros amorfinis silicis turi skirtingas optines ir elektronines savybes lyginant su kristaliniu siliciu. Vienas iš amorfinio silicio lydinių yra amorfinis silicio karbidas (a-SiC), kuris sudarytas iš silicio ir anglies junginių.^[53] Taip pat egzistuoja vandeniliu praturtintas amorfinis silicio karbidas (a-Si_{1-x}C_x:H), kuris pagerina puslaidininkinės medžiagos savybes.^[54,55] Šie junginiai naudojami tam, kad pagerintų saulės elementų optinius ir elektrinius parametrus, suteikiant jiems platesnį šviesos sugerties spektrą. Amorfinio silicio saulės elementų sandara dažniausiai susideda iš kelių sluoksnių (**5 pav.**).^[56] Gamybos proceso metu užpakalinė dalis yra padengiama legiruotu silicio sluoksniu, kuris pagerina elektros krūvių judėjimą ir padidina bendrą saulės elemento efektyvumą. Dėl unikalių optinių savybių – amorfinis silicis yra žymiai geriau absorbuojantis šviesą, nes jo energijos juostos tarpas yra 1,7 eV, palyginti su 1,1 eV kristaliniame silicyje – amorfinio silicio saulės elementai geba efektyviau sugerti saulės šviesą nei įprasti kristalinio silicio saulės elementai. Tai reiškia, kad jie gali generuoti elektros energiją, net kai šviesos intensyvumas yra mažesnis arba kai šviesa krinta skirtingais kampais.^[57] Kitas amorfinio silicio pranašumas yra tas, kad jį legiruojant azotu arba anglimi, galima padidinti jo energijos juostos tarpą, o pridėjus germanio – šį tarpą galima sumažinti. Tai leidžia santykinai paprastai gaminti daugiasandūrius/tandeminius saulės elementus. Apskaičiuota, kad tokiu būdu būtų galima pasiekti iki 24 % efektyvumą, derinant amorfinį silicį su germanio lydiniais, kurie suteiktų maždaug 1,45 eV juostos

tarpa, ir su anglimi arba azotu, kad būtų gautas 2,0 eV tarpas – viską integruojant į dviejų terminalų struktūrą su trimis p-n sandūromis.^[58]



5 pav. Amorfinio silicio saulės elemento sandara^[56]

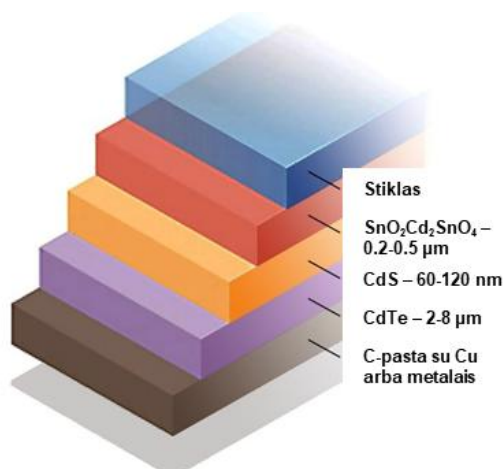
Nors amorfinio silicio saulės elementai yra pigesni ir lankstesni nei kristaliniai, jie turi ir tam tikrų trūkumų. Jų efektyvumas paprastai siekia 5–12 %, ^[59] o tai yra mažiau nei monokristalinių ar polikristalinių silicio elementų, kurių efektyvumas siekia 10–24 %. Be to, laikui bėgant amorfinio silicio elementų efektyvumas gali mažėti dėl vadinamojo Staebler-Wronski efekto, ^[60] kuris atsiranda dėl ilgalaikio saulės spinduliuotės poveikio, sukeliančio degradaciją ir mažėjantį našumą. Nepaisant šių iššūkių, amorfinio silicio saulės elementai yra plačiai naudojami įvairiose srityse, kur svarbus lankstumas ir maža kaina. Jie dažnai pritaikomi nešiojamuosiuose elektroniniuose įrenginiuose, tokiuose kaip skaičiuotuvai, laikrodžiai ir mažos saulės baterijos. Taip pat jie naudojami integruotuose saulės moduluose, įmontuojamuose į pastatų fasadus ar transporto priemones, kur tradicinių saulės panelių montavimas nėra praktiškas. ^[61,62]

4.1.2.2 Kadmio telūrido saulės elementai

CdTe fotovoltinių prietaisų veikimas paremtas plonu puslaidininkio sluoksniu iš kadmio telūrido, kuris yra sukurtas tam, kad sugertų saulės šviesą ir padėtų ją paversti elektra. CdTe pagrindu sukurti saulės elementai yra vienintelė plonasluoksnė technologija, kurios kaina yra mažesnė nei tradicinių kristalinio silicio saulės elementų daugiakilovatėse sistemose. ^[63] Pirmasis kadmio telūrido pagrindu sukurtas saulės elementas, kurio efektyvumas viršijo 10 %, buvo sukurtas „Kodak“ 1982 metais. ^[64] Nuo to laiko daugelis mokslinių grupių intensyviai dirbo tobulindami šio tipo elementus. Šiuo metu didžiausias CdTe elementų gamintojas yra „First Solar“, kuriam pavyko pasiekti didesnę nei 19 % modulių efektyvumą. ^[65] Ilgą laiką kadmio telūrido saulės elementų efektyvumo rekordas buvo išlikęs pastovus, tačiau visai neseniai pasiektas reikšmingas proveržis, kai konversijos efektyvumas viršijo 22 %. Nors atvirosios grandinės įtampa (V_{oc}) vis dar yra gerokai žemesnė nei teorinė riba, šis proveržis buvo

įmanomas dėl reikšmingo trumpojo jungimo srovės tankio (J_{sc}) padidėjimo, kuris viršijo 30 mA/cm^2 .^[66] Toks rezultatas buvo pasiektas taikant pažangius sprendimus p-n sandūros inžinerijoje, kuriuos galima išskirti į dvi esmines inovacijas, pakeitusias CdTe saulės elementų veikimą: $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ įvedimas, kuris leidžia laipsniškai keisti CdTe energijos juostos tarpą, pagerinant šviesos absorbciją ir krūvininkų atskyrimą; MgZnO sluoksnio įvedimas, kuris užtikrina didelį šviesos pralaidumą, padidindamas bendrą elemento efektyvumą. Šie patobulinimai žymi svarbų žingsnį į priekį CdTe technologijos vystymuisi ir jos konkurencingumo stiprinime tarp kitų pažangių saulės energijos panaudojimo technologijų. Kalbant apie saulės elementų rinką, CdTe saulės elementai 2013 m. pasaulinėje rinkoje sudarė apie 5 % visų parduodamų saulės modulių, o plonasluoksnių technologijų dalis bendrai siekė 56 %.^[67] Gana nemažą šio saulės elementų tipo paplitimą nulėmė optimalus jų energijos juostos tarpas (angl. *bandgap*), kuris yra apie 1,5 eV, kas leidžia optimaliai sugerti saulės šviesą ir efektyviai ją konvertuoti į elektros energiją. Kadmio telūrido saulės elementai pasižymi aukštu optiniu sugerties koeficientu, kuris reiškia, kad jie gali efektyviai sugerti šviesą net ir su labai plonu puslaidininkio sluoksniu. Be to, jie yra chemiškai stabilūs, todėl turi ilgaamžiškumo pranašumą prieš kai kurias kitas plonasluoksnes technologijas.^[68]

CdTe saulės elementų struktūra yra sudaryta iš kelių sluoksnių (**6 pav.**), kurie atlieka specifines funkcijas. Pagrindiniai sluoksniai yra kadmio sulfido (CdS) ir kadmio telūrido puslaidininkiniai sluoksniai, kurie sudaro p-n sandūrą, reikalingą elektriniams krūviams generuoti. Kadmio sulfidas veikia kaip pereinamasis sluoksnis, leidžiantis didžiąją dalį šviesos prasiskverbti iki pagrindinio CdTe sluoksnio, kuris atlieka fotovoltinės konversijos funkciją. Šių sluoksnių viršuje taip pat yra skaidrus laidusis oksido sluoksnis (TCO), kuris leidžia praeiti saulės šviesai ir kartu tarnauja kaip elektrinis kontaktas, nukreipiantis sugeneruotą elektros srovę į išorinę grandinę.^[69]



6 pav. Kadmio telūrido saulės elemento sandara^[70]

Kadangi kadmio telūrido saulės elementai priskiriami plonasluoksniams, šių elementų gamybai naudojamos specializuotos plėvelių nusodinimo technikos. Vienas iš dažniausiai naudojamų metodų yra elektrolitinio nusodinimo technika (angl. *electro-deposition*).^[71–73] Šio proceso metu plonos CdTe ir CdS plėvelės formuojamos apytiksliai 90°C temperatūroje.^[74] Reakcijoms vykdyti naudojamas vandeninis tirpalas, kuriame yra kadmio sulfato (CdSO_4) ir telūro oksido. Atliekant cheminę reakciją, susidaro kadmio telūrido sluoksnis, kuris yra pagrindinė fotoaktyvioji medžiaga.

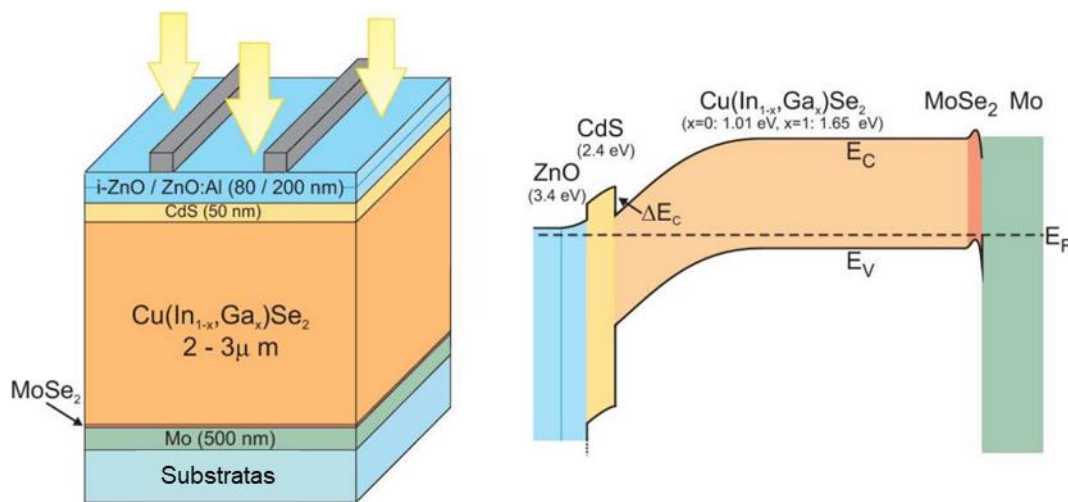
Nepaisant daugelio privalumų, CdTe saulės elementai turi ir tam tikrų trūkumų. Vienas pagrindinių iššūkių yra kadmio toksiškumas, kuris kelia aplinkosauginių problemų, susijusių su šių

elementų gamyba ir perdirbimu. Kadmis yra sunkiųjų metalų grupės elementas, galintis sukelti taršą, jei saulės elementai nėra tinkamai utilizuojami.^[75,76] Dėl to vyksta intensyvūs moksliniai tyrimai, siekiant sumažinti kadmio naudojimą arba sukurti saugesnius perdirbimo būdus.

4.1.2.3 Vario indžio galio selenido saulės elementai

CIGS saulės elementai yra viena iš efektyviausių plonasluoksnių fotovoltinių technologijų. Šie elementai gaminami naudojant keturis pagrindinius cheminius junginius: varį (Cu), indį (In), galį (Ga) ir seleną (Se). Jų cheminė formulė yra $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, kur x reikšmė gali svyruoti tarp 0 ir 1, priklausomai nuo to, kokiomis proporcijomis yra sumaišyti junginiai. Būtent šių elementų santykis nulemia CIGS prietaisų energijos juostos tarpą, kuris gali skirtis nuo 1,0 eV (grynas CuInSe_2) iki 1,7 eV (grynas CuGaSe_2). Dėl šio reguliuojamo energijos juostos tarpo vario indžio galio selenido saulės elementai yra efektyvūs plačiame saulės spinduliuotės spektre, todėl jie gali absorbuoti didesnę šviesos energijos kiekį ir pasiekti aukštesnę našumą nei kitos plonasluoksnės technologijos.^[77] Be to, vienfazį CIGS absorbuojantį sluoksnį yra lengviau pagaminti nei vienfazį CIS sluoksnį.^[78] Vario indžio galio selenidas yra perspektyvi šviesą sugerianti medžiaga, kuri pastaruoju metu sulaukė daug dėmesio, nes turi tiesioginę energijos juostos tarpą (apie 1,0–1,12 eV), aukštą šviesos sugerties koeficientą (apie 10^5 cm^{-1}) ir pasižymi mažesniu medžiagos sunaudojimu bei atliekų kiekiu gamybos metu.^[79–81]

CIGS saulės elementą sudaro penki sluoksniai (**7 pav.**), kurie dedami ant įvairių substratų, priklausomai nuo taikymo srities. Dažniausiai naudojamas substratas yra stiklas, tačiau taip pat naudojami polimerai, plienas ir aliuminis, kurie suteikia elementams lankstumo ir atsparumo mechaniniams pažeidimams.



7 pav. CIGS saulės elemento sandara (kairėje) ir energijos juostų diagrama (dešinėje)^[82]

Saulės šviesa į elementą patenka per TCO sluoksnį. Šis sluoksnis veikia ne tik kaip langas šviesai, bet ir kaip priekinis elektrodas, leidžiantis sugeneruotiems elektronams tekėti išorine elektros grandine. Po skaidraus laidaus oksido sluoksniu yra n tipo puslaidininkinis buferinis sluoksnis, paprastai iš CdS, kurio energijos juostos tarpas siekia apie 2,4 eV. Šis sluoksnis praleidžia žemesnės energijos šviesą (iki 2,4 eV) į pagrindinį absorbuojantį sluoksnį – CIGS puslaidininkį, kuriame absorbuojama dauguma saulės spindulių ir suformuojamos elektronų ir skylių poros. Tarp CIGS ir CdS sluoksnių susidaro p–n sandūra,

kurios viduje veikiantis elektrinis laukas atskiria krūvininkus: elektronai yra nukreipiami iš p tipo absorbuojančio sluoksnio į n tipo buferinį sluoksnį ir galiausiai surenkami priekinio elektrodo, o skylės – judėdamos priešinga kryptimi – pasiekia galinį kontaktą ir yra surenkamos p tipo elektrodo, taip sukuriant išorinę elektros grandinę tekančią elektros srovę.^[83] Tokia prietaiso struktūra leidžia sukurti lengvus ir lanksčius saulės elementus, kuriuos galima integruoti į įvairius paviršius, įskaitant pastatus, transporto priemones ar nešiojamuosius įrenginius.

Vario indžio galio selenido saulės elementų gamybos technologijos yra įvairios. Jų pasirinkimas priklauso nuo norimų galutinių savybių bei gamybos kaštų. Šie saulės elementai gali būti gaminami taikant plonųjų sluoksnių purškimo (angl. *sputtering*),^[84] garinimo,^[85,86] elektrocheminio nusodinimo,^[87] spausdinimo^[88] ir elektronų pluošto nusodinimo (angl. *electron beam deposition*)^[89] metodus. Kiekvienas iš šių metodų turi savo privalumų ir trūkumų, tačiau dažniausiai naudojamos vakuuminės nusodinimo technologijos, leidžiančios užtikrinti aukštą gaminio kokybę ir stabilumą.

Vienas iš pagrindinių CIGS saulės elementų privalumų yra aukštas jų efektyvumas, kuris laboratorinėmis sąlygomis jau pasiekė virš 23 %, ^[90] o komerciniuose prietaisuose šis rodiklis siekia 17–19 %.^[91–93] Šio tipo prietaisų našumas yra didesnis nei kitų plonasluoksnių technologijų, tokių kaip kadmio telūrido ar amorfinio silicio. Be to, CIGS elementai yra atsparesni degradacijai ir gali veikti ilgiau nei daugelis kitų plonasluoksnių alternatyvų. Jie taip pat pasižymi geresniu našumu esant silpnam apšvietimui arba aukštai temperatūrai, kas daro juos itin patraukliais įvairiose klimato zonose. Be taikymo žemėje, CIGS saulės elementai taip pat gali būti naudojami kosmoso technologijose, nes pasižymi dideliu atsparumu radiacijai.^[91]

Nepaisant visų privalumų, CIGS technologija turi ir keletą iššūkių. Viena iš pagrindinių problemų yra indžio ir galio kainos, kurios yra gana aukštos ir gali svyruoti dėl ribotų šių elementų išteklių. Be to, šių prietaisų gamybos procesai reikalauja specializuotų vakuuminio nusodinimo įrenginių, kurie padidina pradines investicijas į gamybą.^[94,95]

4.1.3 Trečiosios kartos saulės elementai

Trečiosios kartos fotovoltiniai saulės elementai turi didžiulį potencialą efektyviai generuoti elektros energiją ir atveria naujas galimybes saulės energetikoje. Šie naujos kartos fotovoltiniai elementai buvo sukurti tam, kad išspręstų pirmosios ir antrosios kartos saulės elementų problemas. Tradiciniai silicio saulės elementai yra brangūs dėl sudėtingų gamybos procesų, o plonasluoksniai elementai, nors ir pigesni, dažnai turi mažesnį efektyvumą ir ribotą ilgaamžiškumą. Trečiosios kartos saulės elementais siekiama užtikrinti didžiausią įmanomą efektyvumą naudojant pigesnes ir lengvai pagaminamas medžiagas. Vienas svarbiausių šių elementų tikslų yra gamybos kaštų mažinimas, pasitelkiant ekonomišką ir lengvai susintetinamą medžiagą, tokias kaip organiniai puslaidininkiai, hibridinės struktūros ir perovskitai. Taip pat siekiama padidinti energijos konversijos efektyvumą, leidžiant saulės elementams absorbuoti platesnį saulės spinduliuotės spektrą ir efektyviau paversti šviesą elektros energija.^[96,97]

Trečiosios kartos fotovoltiniai elementai dažniausiai yra skirstomi į penkis tipus: dažikliais įjautrinti saulės elementai (DSSC), organiniai ir polimeriniai saulės elementai, daugiasandūriai saulės elementai, kvantinių taškų saulės elementai (QDSC) ir perovskitiniai saulės elementai. Priklausomai nuo teksto autoriaus kvantinių taškų saulės elementai kartais yra priskiriami ketvirtajai kartai.^[98]



8 pav. Trečiosios kartos saulės elementų pavyzdžiai (perovskitiniai saulės elementai (kairėje), organiniai saulės elementai (dešinėje))^[99]

4.1.3.1 Dažikliais jautrinti saulės elementai

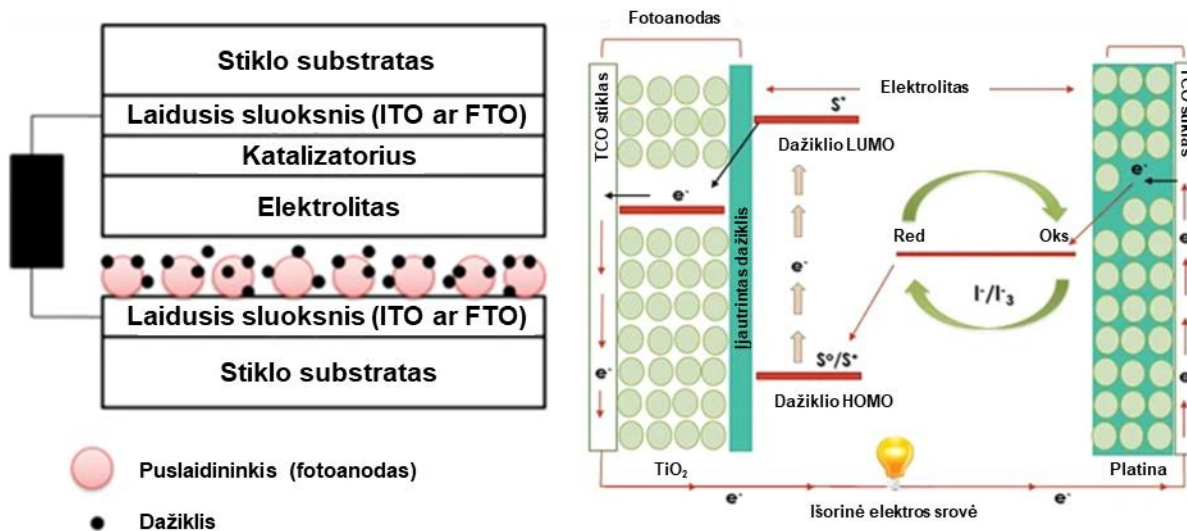
DSSC yra trečiosios kartos fotovoltinių prietaisų dalis, gebanti gana efektyviai paversti šviesą į elektros energiją. Šio tipo fotovoltiniai prietaisai veikia efektyviai net ir esant silpnam apšvietimui, pavyzdžiui, aušros ar sutemų metu, taip pat debesuotomis dienomis. Šie saulės elementai yra laikomi ekonomišku sprendimu dėl mažų gamybos sąnaudų. Jų pagrindinės sudedamosios dalys yra pigios ir prieinamos medžiagos bei natūralūs dažikliai, todėl jų gamyba yra ženkliai pigesnė nei tradicinių silicio saulės elementų.

Pirmoji dažikliais jautrinto saulės elemento versija, dar žinoma kaip Grecelio elementas, buvo išrasta 1988 m., kai ją kartu sukūrė Brian O'Regan ir Michael Grätzel Kalifornijos universitete Berklio mieste. Vėliau šis darbas buvo toliau plėtojamas tų pačių mokslininkų Šveicarijoje, Loanos federalinėje politechnikos mokykloje, kol 1991 m. buvo paskelbtas pirmasis didelio efektyvumo DSSC saulės elemento rezultatas.^[100] Šiuolaikiniai dažikliais jautrinti elementai turi specifinę struktūrą, kuri susideda iš porėto titano dioksido nanodalelių sluoksnio, padengto molekulinio dažikliu, atsakingu už saulės šviesos sugėrimą. TiO_2 veikia kaip puslaidininkis, kuris skatina elektronų pernašą, kai dažiklis sugeria fotonus ir sukelia krūvininkų judėjimą per saulės elemento struktūrą.^[101] Šis procesas primena natūralios fotosintezės mechanizmą, todėl DSSC dažnai vadinami „dirbtiniais lapais“.^[102]

Šių elementų veikimas gali būti aiškiai suprantamas remiantis schematiniu modeliu, pateiktu **9 pav.** DSSC veikimo mechanizmas yra toks: saulės šviesa (fotonai) sužadina dažiklio molekulę, kuri išskiria elektronus, jie yra absorbuojami į TiO_2 sluoksnį. Iš čia elektronai juda per puslaidininkinį sluoksnį link elektrodų, sukurdami elektros srovę. Prarasti elektronai grįžta į dažiklį per elektrodo sąveiką su elektrolitu, kuris užtikrina grandinės uždarymą ir leidžia procesui vykti nenutrūkstamai.^[103,104] Dažais jautrintame saulės elemente puslaidininkinė medžiaga naudojama tik kaip krūvininkų pernašos terpė, o pačius fotoelektronus generuoja atskiras šviesai jautrus dažiklis. Krūvininkų atskyrimas vyksta sąlyčio paviršiuose tarp dažiklio, puslaidininkio ir elektrolito. Kadangi dažiklių molekulės yra labai mažos (nanometrinio dydžio), norint sugerti pakankamai įeinančios šviesos, jų sluoksnis turi būti gerokai storesnis nei pačios molekulės, kad būtų užtikrinta pakankama šviesos absorbcija.

Natūralūs dažikliai, tokie kaip lapai, sėklos, žiedai ar vaisiai, gaunami iš augalų, turi natūralių šviesai jautrių medžiagų, kurios yra sudarytos iš pigmentų, tokių kaip antocianinai, karotenoidai, flavonoidai ir chlorofilas.^[105–107] Šie pigmentai sugeria šviesą ir inicijuoja chemines reakcijas, kurių metu

šviesai jautri medžiaga perneša krūvininkus į TiO_2 laidumo juostą. Sintetiniai dažikliai, naudojami DSSC elementuose, leidžia pasiekti didesnę efektyvumą ir ilgaamžiškumą, tačiau jų naudojimas gali lemti didesnę gamybos kainą ir gali būti susijęs su toksiškų medžiagų naudojimu.^[108]



9 pav. Dažikliais įjautrinto saulės elemento schematinis modelis (kairėje) ir veikimo principas (dešinėje)^[109]

Vienas iš būdų padidinti šio tipo saulės elementų efektyvumą yra sintetinių dažiklių naudojimas pasitelkiant bendro įjautrinimo (angl. *co-sensitization*) techniką. Šiam metodui naudojami du ar daugiau skirtingus šviesos bangos ilgius sugeriantys dažikliai, kurie kartu padengia platesnį saulės spektro diapazoną, taip leidžiant efektyviau panaudoti didesnę dalį įeinančios saulės šviesos.^[110] Iš neorganinių dažiklių plačiai naudojami sunkiųjų metalų kompleksai, gauti iš tokių metalų kaip rutenis (Ru), osmis (Os) ir iridis (Ir).^[111–114] 1993 m. Nazeeruddin ir bendraautoriai pristatė DSSC elementą, pagrįstą rutenio kompleksu, žinomu kaip N3/N719/N712 dažiklis (angl. *cis-di(thiocyanato)bis(2,2-bipyridine-4,4-dicarboxylate)ruthenium*).^[115] Naudojant šią sistemą, buvo pasiektas 10,3 % efektyvumas. Norint sumažinti dažikliais įjautrintų elementų gamybos kaštus, vis dažniau naudojami organiniai dažikliai, kurie, nors ir šiek tiek mažiau efektyvūs nei metalų kompleksai, yra pigesni ir aplinkai draugiškesni. Naudojant D149 indolo darinį kaip šviesai jautrų dažiklį buvo pasiektas 8 % efektyvumas.^[116] Tuo tarpu, kai kaip fotosensibilizatorius buvo panaudotas LD4 – cinko porfirino darinys, DSSC elemento efektyvumas pasiekė net 10,6 %.^[117] Vos prieš keletą metų pirmojo dažikliais įjautrinto saulės elemento atradėjas M. Grätzel paskelbė apie naują šio tipo prietaisų rekordą. Naujausiame tyrime jis su bendraautoriais pristato inovatyvų metodą, kuriuo siekiama pagerinti dažiklio molekulių išsidėstymą ir fotovoltinį našumą: ant TiO_2 paviršiaus iš anksto adsorbuojamas vienas hidroksamo rūgšties darinio sluoksnis. Toks paruošimas padeda optimizuoti dviejų naujai sukurtų, kartu adsorbuojamų dažiklių, gebančių efektyviai sugerti šviesą visame regimosios šviesos spektre, veikimą. Geriausiai veikę kartu įjautrinti saulės elementai pasiekė 15,2 % galios konversijos efektyvumą.^[118]

Vienas iš pagrindinių DSSC elementų privalumų yra tai, jog jie yra pusiau lankstūs, kas leidžia šiuos prietaisus integruoti į įvairios formos paviršius. Be to, jie yra pusiau skaidrūs, todėl gali būti naudojami kaip langai pastatuose ar kitose architektūrinėse sistemose. Šie elementai taip pat gaminami naudojant įprastą ritininio spausdinimo (angl. *roll-printing*)^[119] technologiją, kuri leidžia gaminti didelius jų kiekius žemomis sąnaudomis. Jų gamybai taip pat gali būti naudojamos ir kitos nedidelių sąnaudų

reikalaujančios technologijos kaip rašalinis purškimas (angl. *inkjet printing*)^[120] ar šilkografinis spausdinimas (angl. *screen printing*).^[121,122]

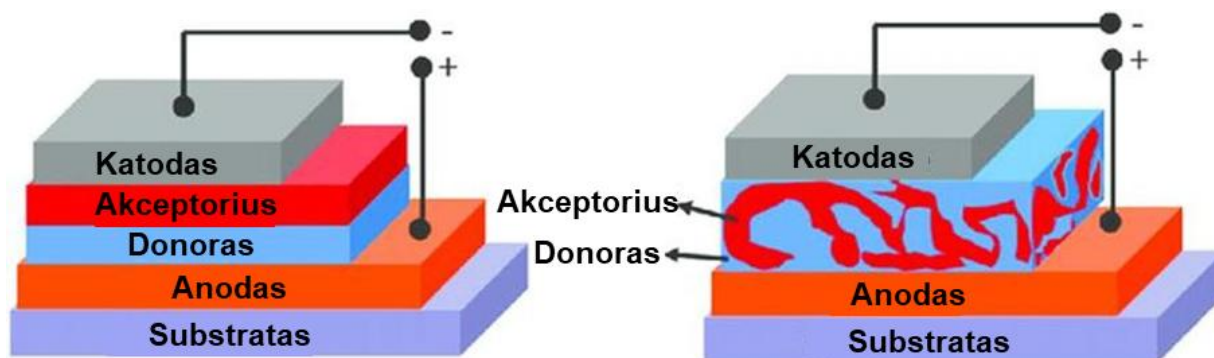
Nepaisant dažikliais įjautrintų saulės elementų pranašumų, jie vis dar turi tam tikrų trūkumų. Vienas iš pagrindinių yra tai, jog tokių prietaisų efektyvumas dažniausiai siekia 7–14 %, ^[123–125] todėl jie negali konkuruoti su tradiciniais silicio saulės elementais. Be to, daugelis šiuose elementuose naudojamų dažiklių yra jautrūs aplinkos veiksniams, tokiems kaip ilgalaikis UV spinduliuotės poveikis ar temperatūros svyravimai, todėl jų ilgaamžiškumas yra ribotas. Kitas dažikliais įjautrintų saulės elementų trūkumas yra skystos fazės elektrolito naudojimas, nes tokį įrenginį labai sunku visiškai hermetizuoti. Dėl to elementas ilgai gali išdžiūti ir tapti nebetinkamas naudoti.^[126] Todėl tyrėjai koncentruojasi į kietosios būsenos (angl. *solid-state*) DSSC saulės elementus, kurie būtų sudaryti iš nanostruktūrinio TiO₂ puslaidininkio, padengto dažikliu, ir kietosios terpės, kuri pakeistų skystąjį elektrolitą kaip krūvininkų pernešimo terpę. Tokie kietosios būsenos elementai jau buvo pagaminti, pavyzdžiui, naudojant vario jodidą (CuI) kaip elektrolito pakaitalą.^[127] Nors iš principo jie pasižymi geru stabilumu, jų efektyvumas yra mažesnis, ypač todėl, kad struktūroje neišvengiama tuščių ertmių susidarymo, o tai trukdo efektyviam krūvininkų pernešimui.

4.1.3.2 Organiniai saulės elementai

Pirmasis organinis saulės elementas buvo pagamintas Nobelio premijos laureato M. Calvin 1958 metais, kuomet jis atliko tyrimus su magnio ftalocianiniais (MgPc), matuodamas 200 mV fotovoltinę įtampą.^[128] Šis ankstyvasis darbas parodė, kad fotovoltinis efektas gali būti pastebėtas, jei apšviečiamas sluoksniuotas elementas, sudarytas iš mažą darbinę funkciją (angl. *work function*) turinčio metalo, organinio sluoksnio ir didelę darbinę funkciją turinčio metalo (arba laidaus stiklo). Organinių saulės elementų pagrindinis šviesą sugeriantis sluoksnis yra organinė puslaidininkinė medžiaga, todėl yra jie priskiriami organinių saulės elementų kategorijai. Organiniai saulės elementai pasižymi keliomis svarbiomis savybėmis: jie sujungia plastikų privalumus su puslaidininkinių savybėmis, turi aukštą optinės šviesos sugerties koeficientą, jų savybės gali būti gana lengvai reguliuojamos per lankstų sintezės procesą, o jų gamybos sąnaudos yra sąlyginai mažos.^[129,130]

Šių elementų veikimo principas skiriasi nuo tradicinių silicio pagrindu sukurtų saulės elementų – fotonams susidūrus su organine medžiaga, susidaro ne laisvieji elektronai, kaip silicio puslaidininkiuose, o eksitonai – sujungtos elektronų ir skylių poros. Kad įvyktų efektyvus elektros srovės generavimas, fotogeneruotas eksitonas skyla išsiskiriant skirtingo ženklo krūvininkams, o tai dažniausiai pasiekama naudojant donoro-akceptoriaus sluoksnių sistemą.^[131] Šie eksitonai vėliau pasklinda donorinės ir akceptorinės medžiagų sąsajoje. Kadangi organiniuose puslaidininkiuose eksitonų difuzijos kelias yra labai trumpas, būtina, kad puslaidininkio sluoksnis būtų itin plonas. Dėl šios priežasties kyla iššūkis – nors plonas sluoksnis leidžia efektyviai atskirti eksitonus, jis neužtikrina pakankamo kiekio saulės šviesos absorbcijos. Siekiant padidinti įeinančių fotonų absorbciją donorinės ir akceptorinės medžiagų sąsajoje, yra tiriami nanovielų ir nanovamzdelių pagrindu sukurti sprendimai, kurie leidžia padidinti paviršiaus plotą ir pagerinti eksitonų pernašą bei šviesos absorbciją.^[132–134]

Organinių saulės elementų gamybai gali būti taikomos dvi architektūros: dvisluoksnių (angl. *bilayer*) arba tūrio heterosandūros (angl. *bulk heterojunction*) struktūra (**10 pav.**). Tačiau dažniausiai pasirenkama būtent tūrio heterosandūros architektūra, nes organinės medžiagos pasižymi itin trumpu krūvininkų difuzijos keliu, o ši struktūra leidžia efektyviau generuoti ir pernešti krūvininkus.^[135,136]

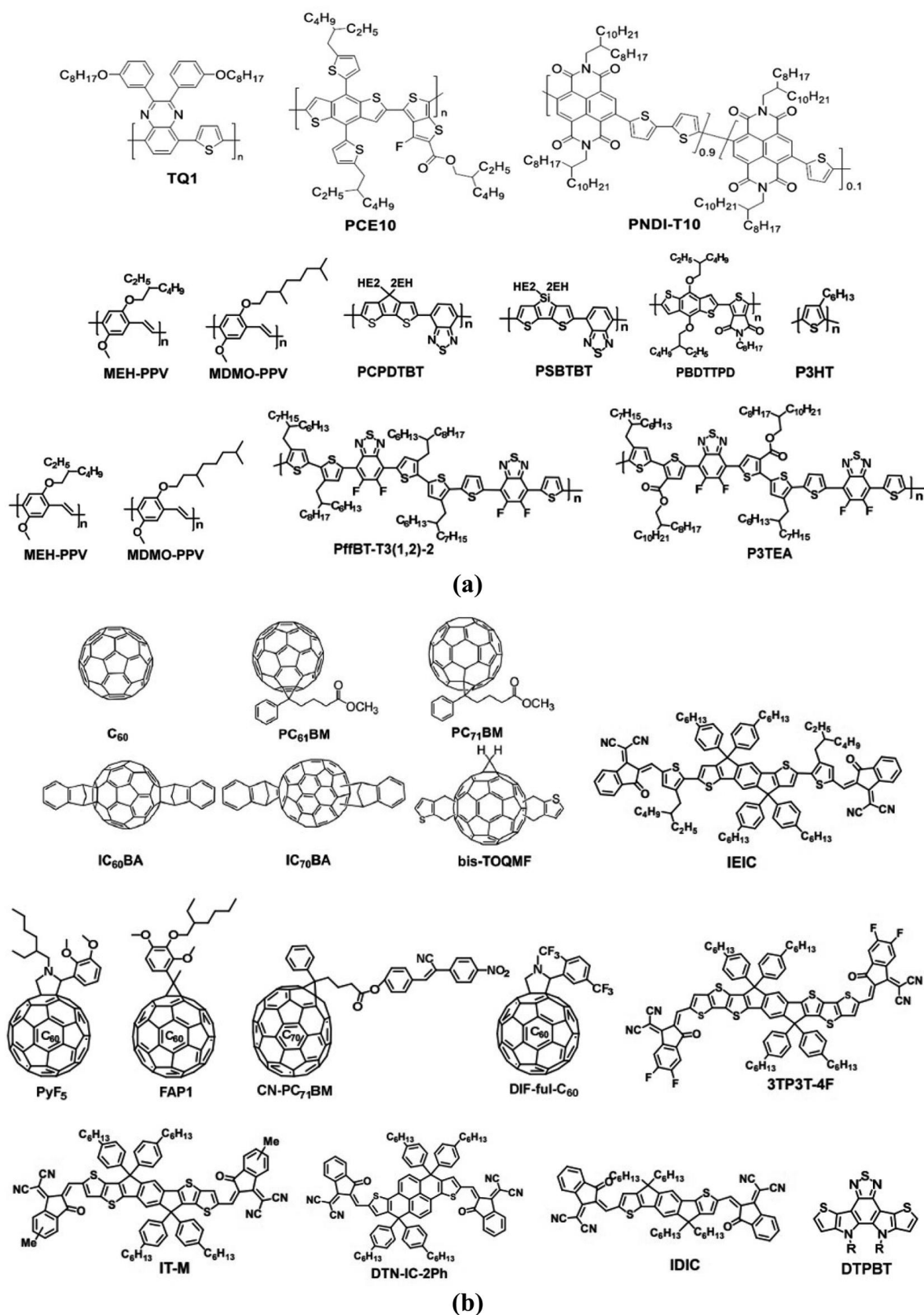


10 pav. Dvisluoksnių (kairėje) ir tūrio heterosandūros (dešinėje) architektūros organiniai saulės elementai^[137]

OPV pavyzdžiai apima įvairias organines molekules ir polimerus, kurie naudojami kaip puslaidininkiai. Vienas iš plačiausiai naudojamų polimerų yra P3HT (angl. *Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)*), kuris pasižymi geromis elektrinėmis savybėmis ir lankstumu.^[138] Kitas populiarus organinis puslaidininkis yra ftalocianinas, pasižymintis puikiu stabilumu, tiek p tipo, tiek n tipo puslaidininkinėmis savybėmis, aukštu žemiausios neužimtos molekulinės orbitalės (LUMO) energijos lygiu ir santykinai dideliu skylių judrumu, bei PCBM (angl. *Phenyl-C61-butyric acid methyl ester*), dažnai naudojamas kaip elektronų akseptorius organinių saulės elementų struktūrose.^[139,140] OPV prietaisuose kaip aktyvųjų sluoksnį naudojant ilgas polimerines grandines turinčius puslaidininkius gaunami ypač lankstūs ir lengvi saulės elementai, kurie gali būti gaminami naudojant ekonomiškus spausdinimo metodus, leidžiančius kurti plonas, lanksčias saulės elementų plėveles. P3HT, PCBM ir kitų donorinių (a) bei akceptorinių (b) molekulių cheminės struktūros pavaizduotos **11 pav.**

Konjuguotas polimeras turėtų būti suprojektuotas taip, kad turėtų žemą jonizacijos energiją, leidžiančią jam atiduoti elektronus, kai yra sužadinas šviesos. Priešingai, fullereno darinys turėtų pasižymėti dideliu elektronų giminingumu, kad galėtų priimti elektronus iš sužadinto polimero. Dėl šio proceso vyksta eksitonų išskaidymas, kurio metu susidaro laisvieji elektronai ir skylės, vėliau surenkami prie elektrodų, taip generuojant elektrinę srovę. Donorinių ir akceptorinių junginių pasirinkimas priklauso nuo tokių veiksnių kaip jų šviesos sugerties spektras, energijos lygiai, tirpumas, taip pat nuo siekiamo organinio fotovoltinio elemento efektyvumo ir stabilumo.^[141–143]

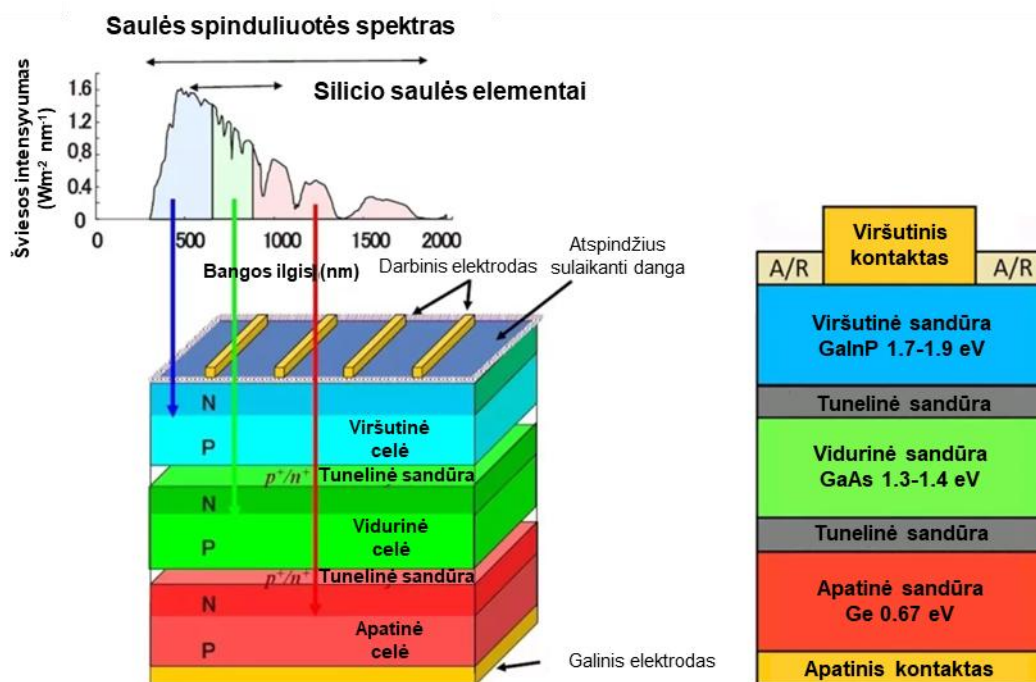
Didelis organinių ir polimerinių saulės elementų pranašumas yra jų gamybos paprastumas ir mažos sąnaudos, nes jie gali būti gaminami kambario temperatūroje naudojant purškimo ar ritininio spausdinimo technologijas. Taip pat jie yra lankstūs ir lengvi, todėl gali būti pritaikyti ant įvairių paviršių, pavyzdžiui, audinių, plastiko ar net popieriaus. Tačiau, palyginti su tradiciniais saulės elementais, organinių ir polimerinių saulės elementų efektyvumas vis dar nėra labai aukštas – paprastai siekia 10-19 %, ^[144–146] o jų ilgaamžiškumas yra ribotas dėl aplinkos veiksnių, tokių kaip deguonies ir drėgmės poveikis, kurie gali greitai suardyti organines medžiagas. Nepaisant esamų iššūkių, organiniai ir polimeriniai saulės elementai jau dabar randa pritaikymą nešiojamuosiuose įrenginiuose, išmaniojoje tekstilėje, lanksčiuose saulės moduluose ir net integruojami pastatuose.^[147,148]



11 pav. Organiniuose saulės elementuose dažniausiai naudojamos donorinės (a) ir akceptorinės (b) molekulės^[149]

4.1.3.3 Daugiasandūriai/tandeminiai saulės elementai

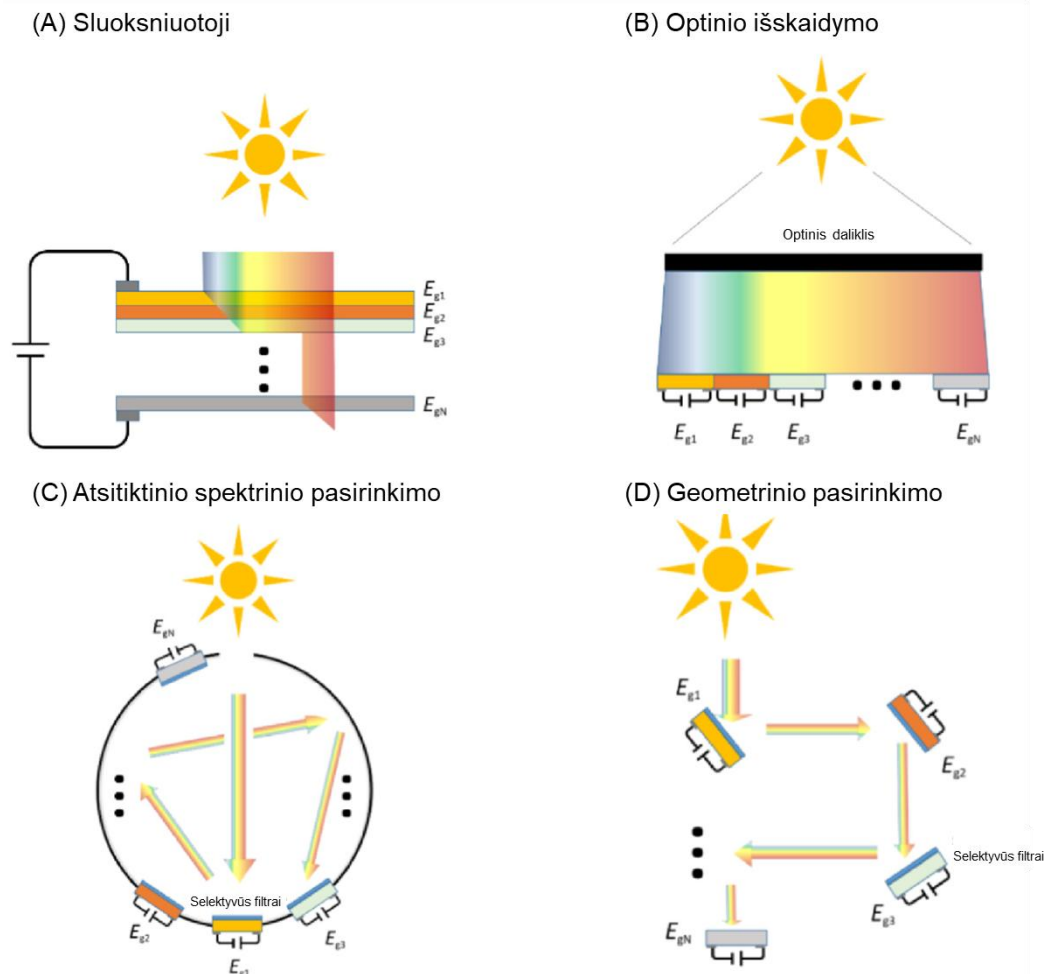
Šiuo metu daugiasandūrių arba tandeminių saulės elementų poreikis kyla iš siekio sukurti ne tik efektyvesnes, bet ir ekonomiškai prieinamesnes saulės energijos išgavimo technologijas. Daugiasandūriai saulės elementai yra sudaryti iš kelių p-n sandūrų, kurios yra sluoksniuojamos viena ant kitos (**12 pav.**). Kiekviena sandūra pagaminta iš skirtingų puslaidininkių medžiagų, kurios yra parenkamos taip, kad efektyviausiai sugertų skirtingų bangos ilgių saulės šviesą. Pagrindinis šios technologijos privalumas yra tai, kad skirtingi puslaidininkiai gali optimizuoti elektros srovės generavimą pagal skirtingas šviesos spektro dalis. Tai reiškia, kad daugiasandūriame saulės elemente kiekvienas sluoksnis veikia kaip atskiras energijos konversijos vienetas, efektyviausiai absorbuodamas tam tikrą saulės spinduliuotės dalį. Tokiu būdu bendras sistemos efektyvumas yra didesnis nei tradicinių vienasluoksnių saulės elementų.^[150]



12 pav. Daugiasandūrio saulės elemento sandara^[151]

Daugiasandūriai saulės elementai pagal saulės spinduliuotės spektro išskaidymą gali būti skirstomi į keturias rūšis (**13 pav.**). Pirmoji architektūros rūšis (**13A pav.**) vadinama sluoksniuotąja (angl. *stacking*). Šioje konfigūracijoje saulės elementai yra sluoksniuojami vienas ant kito pagal mažėjančio energijos juostos tarpo principą. Spektrinis šviesos skaidymas pasiekiamas per selektyvų šviesos sugėrimą puslaidininkiuose, todėl nereikia papildomų optinių komponentų. Tai yra dažniausiai naudojama tandeminių saulės elementų architektūra, kuriai pavyko pasiekti net virš 47 % efektyvumą naudojant koncentruotą šviesą^[152,153] ir virš 39 % be šviesos koncentravimo.^[152,154] Antroji architektūros rūšis vadinama optinio išskaidymo (angl. *optical splitting*) (**13B pav.**). Joje spektrinis šviesos atskyrimas įgyvendinamas naudojant optinius elementus, tokius kaip grotelės,^[155,156] prizmė^[157] arba holografiniai elementai.^[158,159] Šie komponentai erdviškai paskirsto baltą šviesą į atskirus bangos ilgius. Saulės elementai gali būti išdėstyti taip, kad kiekvienas jų gautų jam tinkamiausią spektro dalį. Toks optinis

išskaidymas leidžia atskirti įėjimo šviesos plotą nuo pačių saulės elementų plotą, o tai gali būti panaudota šviesos koncentravimui arba dekoncentravimui. Didžiausias užfiksuotas efektyvumas šiai konfigūracijai yra 42,7 %, pasiektas naudojant atskirai veikiančius saulės elementus.^[160]



13 pav. Skirtingi daugiasandūrių/tandeminių saulės elementų architektūros tipai^[161]

Trečioji architektūros rūšis vadinama atsitiktinio spektrinio pasirinkimo (**13C pav.**). Šviesa patenka į ertmės vidų pro mažą angą, o pats jos vidus yra padengtas stipriai atspindinčiu ir išsklaidančiu paviršiumi. Reikiamas spektras yra parenkamas naudojant atitinkamus juostos pralaidumo filtrus, kurie praleidžia tik tam tikram saulės elementui tinkamą šviesos dalį. Saulės elementai kartu su filtrais išdėstomi apskritimo forma. Šviesa pasiekia visus elementus po kelių išsklaidymų ir atspindžių. Šioje sistemoje saulės elementų dydis lemia šviesos koncentravimo ar dekoncentravimo laipsnį. Pagal teorinius skaičiavimus naudojant tokį išdėstymą galima pasiekti net 50% efektyvumą.^[162] Galiausiai, ketvirtoji architektūros rūšis yra vadinama geometrinio pasirinkimo (**13D pav.**). Šiame variante šviesa nukreipiama į skirtingus saulės elementus per kryptingą atspindį. Spektrinis atskyrimas vyksta taip pat kaip ir ankstesniame variante – prie kiekvieno saulės elemento, išskyrus paskutinįjį, dedami selektyvūs filtrai, kurie praleidžia tik tam tikrą šviesos spektro dalį. Didžiausias šio tipo architektūroje pasiektas efektyvumas buvo 34,3 %, išmatuotas lauko sąlygomis.^[163]

Palyginus su įprastais vienasluoksniais saulės elementais, pagamintais iš vienos puslaidininkinės medžiagos, kurie gali paversti maždaug 10–24 % saulės šviesos į elektros energiją, daugiasandūriai saulės elementai pasiekia net iki 47 % efektyvumą laboratorinėmis sąlygomis.^[164] Šie didelio našumo elementai yra ypač naudingi erdvėlaivių, palydovų ir aukšto efektyvumo reikalaujančių fotovoltinių sistemų atveju, kur svarbiausia yra maksimali energijos gamyba iš riboto ploto. Daugiasandūrių saulės elementų gamybai dažniausiai naudojamos tokios medžiagos kaip galio arsenidas (GaAs), indžio fosfidas (InP) ir germanis (Ge).^[165–169] Šios medžiagos pasižymi skirtingais energijos juostos tarpais, leidžiančiais absorbuoti skirtingų bangos ilgių šviesą.

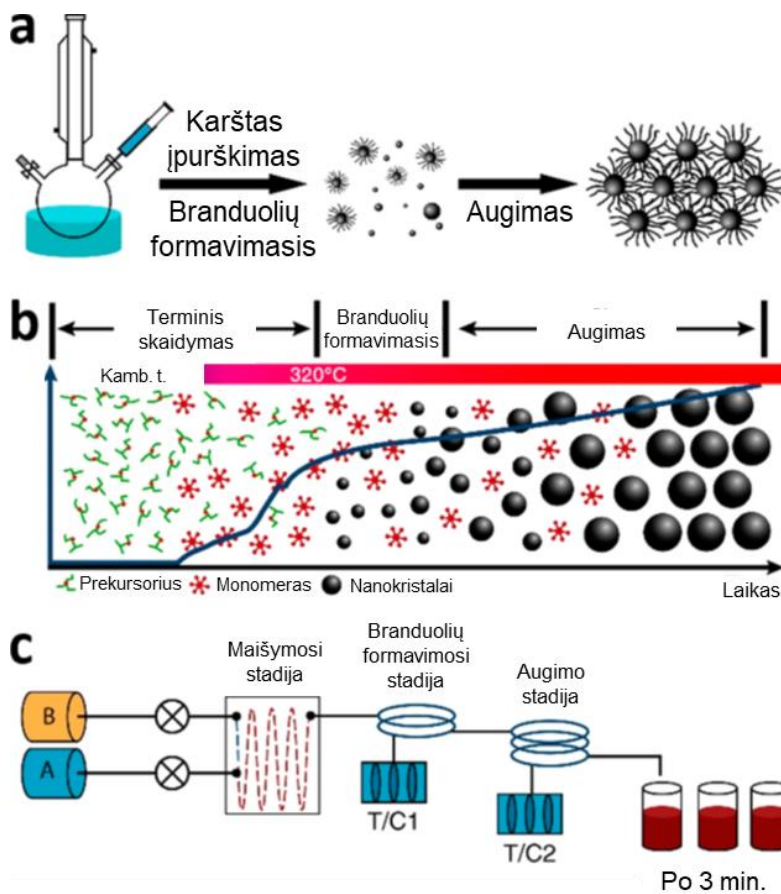
Pastaraisiais metais vykdomi intensyvūs tyrimai, siekiant sumažinti šių elementų gamybos kaštus ir padaryti juos prieinamesnius plačiajai rinkai. Viena iš svarbiausių tyrimų krypčių yra perovskitinių-silicio tandeminių saulės elementų kūrimas, kur viename elemente derinami perovskitai ir kristalinis silicis, siekiant padidinti bendrą konversijos efektyvumą ir sumažinti gamybos sąnaudas. Tokie sprendimai galėtų atverti kelią daugiasandūriams saulės elementams tapti pagrindine fotovoltinės energijos technologija ne tik kosmoso tyrimų srityje, bet ir kasdieniame naudojime.^[170–173] Nepaisant aukšto efektyvumo, daugiasandūrių saulės elementų pritaikymas vis dar ribojamas dėl jų aukštos kainos ir sudėtingų gamybos procesų.

4.1.3.4 Kvantinių taškų saulės elementai

Kvantinių taškų saulės elementai yra viena iš pažangiausių technologijų saulės energetikos srityje. Šios technologijos koncepcija, skirta padidinti saulės elementų efektyvumą, buvo pristatyta Burnham ir Duggan dar 1990 m.^[174] Vienas svarbiausių šių saulės elementų privalumų yra reguliuojamas energijos juostos tarpas. Keičiant kvantinių taškų dydį, galima valdyti juostos tarpą, nepriklausomai nuo naudojamos medžiagos. Tai reiškia, kad kvantiniai taškai gali būti optimizuoti skirtingų bangos ilgių šviesos sugėrimui, todėl jie yra itin efektyvūs plačiame saulės spektro diapazone.^[175] Dėl šios savybės jie dar vadinami dirbtiniais atomais, nes jų elektroninės savybės gali būti lengvai koreguojamos, keičiant jų dydį ir formą. Idealūs kvantiniai taškai, skirti naudoti saulės elementuose, turėtų turėti aukštesnę laidumo juostą, palyginti su puslaidininkiniu oksidu, kad būtų užtikrintas efektyvus elektronų pernešimas. Be to, jie turėtų pasižymėti plačia saulės spektro absorbcija ir būti atsparūs elektrolitams, karščiui bei šviesai, kad išliktų stabilūs ilgalaikio veikimo metu. Dėl šių priežasčių kadmio chalkogenidai (CdX, kur X = Te, Se arba S) yra plačiai naudojami kaip pagrindinė šviesą absorbuojanti medžiaga kvantinių taškų saulės elementuose. Jie išsiskiria aukšta fotoluminescencija (PL), paprastu gamybos procesu ir žemomis gamybos sąnaudomis, todėl yra itin tinkami šios srities technologiniams sprendimams. Skirtingai nei tradicinių saulės elementų, kurių energijos juostos tarpas yra fiksuotas, kvantinių taškų fotovoltiniai prietaisai leidžia lanksčiai pritaikyti medžiagą pagal norimus optinius ir elektroninius parametrus. Remiantis naujausiais tyrimais, kvantinių taškų saulės elementai jau viršijo 18 % efektyvumą.^[176]

Be jau minėtų privalumų koloidiniai kvantiniai taškai pasižymi paprastu sintezės ir paruošimo procesu. Būdami suspensijos pavidalu, jie yra lengvai apdorojami viso gamybos proceso metu, o sudėtingiausia jų gamybai reikalinga įranga dažniausiai būna tik traukos spinta. Vienodo dydžio koloidinių kvantinių taškų formavimas paprastai vyksta dviem etapais: greitu branduolių formavimu (angl. *nucleation*) ir po jo sekančiu lėtu augimu.^[177–179] Kvantinių taškų dydžio ir formos kontrolė sintezės metu gali būti pasiekta naudojant terminio skaidymo (angl. *thermal decomposition*) metodą, kuris yra nebrangus ir leidžia išgauti aukštos kokybės daleles.^[180,181] Branduolių formavimo ir augimo

etapų atskyrimas terminio skaidymo būdu gali būti įgyvendinamas dviem būdais: karšto įpurškimo metodu arba laipsniško kaitinimo metodu. Karšto įpurškimo metodo metu (žr. **14a pav.**) reakcijos prekursoriai greitai suleidžiami į karštą, aukštą virimo temperatūrą turintį paviršiaus aktyvų agentą. Šiame procese įpurškimo temperatūra yra labai svarbi, nes ji reguliuoja pirmtakų skaidymąsi. Po įpurškimo, dėl sukeltos persotinimo būsenos prasideda branduolių formavimasis (nukleacija). Tačiau todėl, kad įpurškiamas kambario temperatūros tirpalas sumažina bendrą reakcijos temperatūrą, nukleacija greitai sustabdoma, ir prasideda lėtas kvantinių taškų augimo etapas.

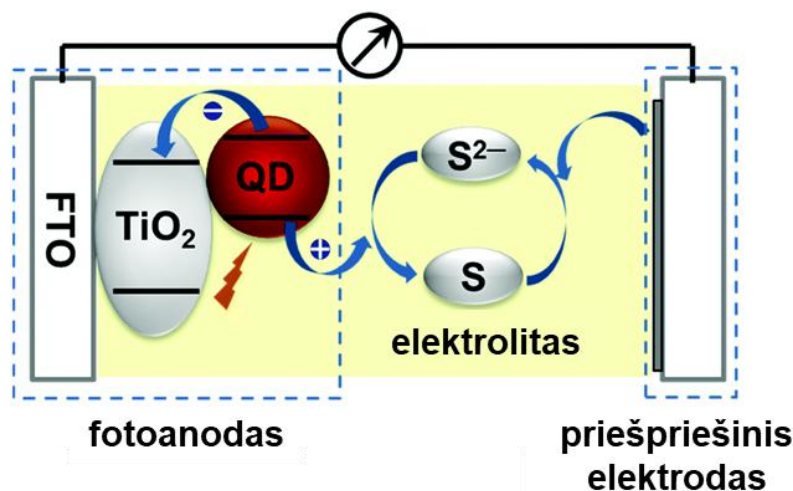


14 pav. Kvantinių taškų sintezės metodai: karšto įpurškimo (a), laipsniško kaitinimo (b), nepertraukiamo srauto (c)^[182]

Tuo tarpu laipsniško kaitinimo metodo atveju (žr. **14b pav.**), dviejų etapų procesas pasiekiamas tolygiai kaitinant prekursorių ir ligandų mišinį.^[183] Šis metodas taip pat leidžia kontroliuoti dalelių dydį ir vienodumą, todėl yra plačiai naudojamas kvantinių taškų sintezėje. Nepertraukiamo srauto sintezės (angl. *flow synthesis*) metodas (žr. **14c pav.**) turi daugybę pranašumų, palyginti su tradiciniais mažų partijų metodais. Tarp jų – geresnė reakcijos parametrų kontrolė, efektyvesnis reagentų ir tirpiklių susimaišymas, procesų paprastumas, galimybė lengvai didinti gamybos mastą bei galimybė atlikti analizę realiuoju laiku. Be to, šis metodas suteikia galimybę visiškai automatizuoti sintezės procesą. Neseniai atliktas tyrimas parodė, kokią poveikį gali turėti dviejų temperatūrų zonų srautinis reaktorius (žr. **14c pav.**).^[184] Toks reaktorius leidžia atskirti branduolių susiformavimo (nukleacijos) ir augimo etapus, o tai leidžia tiksliau valdyti procesą ir gauti siauresnį kvantinių taškų dydžio pasiskirstymą. Nors

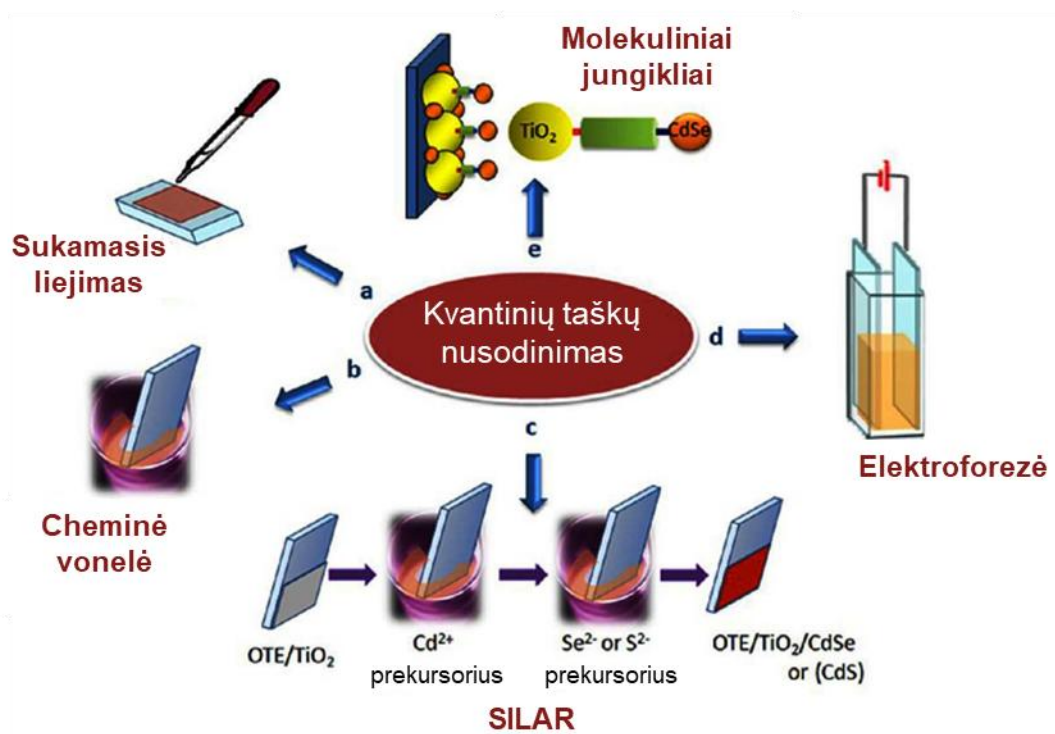
kvantiniai taškai paprastai sintetinami mažomis partijomis, ši technologija atveria galimybes masinei jų gamybai ir yra perspektyvi tiek moksliniams tyrimams, tiek pramoniniam pritaikymui.

QDSC sandara yra pagrįsta tradicinių dažikliais įjautrintų saulės elementų architektūra, tačiau vietoj organinių dažų šviesai sugerti naudojami puslaidininkiniai kvantiniai taškai. Tipinė šio tipo fotovoltinio elemento struktūra, parodyta **15 pav.**, susideda iš kvantiniais taškais įjautrinto fotoanodo, priešpriešinio elektrodo ir elektrolito sluoksnio. Veikiant saulės šviesai, kvantiniai taškai absorbuoja saulės energiją, dėl ko valentinėje juostoje esantys elektronai yra sužadinami ir pereina į laidumo juostą, sukurdami elektronų ir skylių poras. Tuomet elektronai iš kvantinių taškų laidumo juostos greitai pernešami į metalo oksido (dažniausiai TiO_2) elektronų akceptoriaus laidumo juostą. Toliau elektronai keliauja per mezoskopinį TiO_2 sluoksnį, pasiekia skaidrų laidaus oksido substratą, o iš ten per išorinę elektros grandinę pasiekia priešpriešinį elektrodą, kur elektros srovė gali būti panaudojama. Šis mechanizmas leidžia kvantinių taškų saulės elementams efektyviai konvertuoti šviesą į elektros energiją, išnaudojant daugkartinius elektronų pernešimo ir regeneracijos procesus, kurie užtikrina stabilų krūvininkų srautą sistemoje.^[185]



15 pav. Kvantinių taškų saulės elemento sandara ir veikimo mechanizmas^[186]

Be gana aukšto efektyvumo ir reguliuojamo energijos juostos tarpo, kvantinių taškų saulės elementai pasižymi ir kitais privalumais – jie gali būti lengvai nusodinami ant TiO_2 paviršiaus kambario temperatūroje, pasitelkiant įvairius tirpiklio pagrindu vykdomus metodus. Tarp jų – nuoseklus joninių sluoksnių adsorbcijos ir reakcijos metodas (SILAR),^[187] cheminės vonelės nusodinimo technika (CBD),^[188] paviršiaus padengimas per molekulinis jungiklius, sujungiant optimizuotus kvantinius taškus su TiO_2 ,^[189] sukamasis liejimas (angl. *spin-coating*),^[190] elektrolitinis nusodinimas (angl. *electrodeposition*)^[191] ir elektroforezinis nusodinimas (angl. *electrophoretic deposition*) (žr. **16 pav.**).^[192] Šie metodai yra paprasti, efektyvūs ir tinkami didelio masto gamybai, todėl jie ženkliai sumažina energijos sąnaudas saulės elementų gamybos metu ir atveria galimybes technologijos pritaikymui pramoniniu mastu. Šios technologijos leidžia sukurti lengvus, lanksčius ir didelio našumo saulės elementus, kuriuos galima pritaikyti ne tik tradiciniams saulės moduliams, bet ir ant nešiojamų įrenginių, išmaniųjų paviršių ar net tekstilės gaminių.



16 pav. Įvairūs kvantinių taškų sluoksnio formavimo metodai^[193]

Nepaisant daugybės privalumų, kvantinių taškų fotovoltinių prietaisų komercializaciją vis dar riboja keli iššūkiai. Viena didžiausių problemų yra stabilumas ir ilgaamžiškumas, nes kvantiniai taškai gali degraduoti veikiami drėgmės ar intensyvios UV spinduliuotės. Be to, kai kurios naudojamos medžiagos, tokios kaip kadmio pagrindu sukurti kvantiniai taškai, kelia aplinkosaugos iššūkių dėl savo toksiškumo.^[194,195] Todėl mokslininkai aktyviai dirba ieškodami ekologiškesnių alternatyvų, tokių kaip švino ar kadmio neturintys kvantiniai taškai, kurie išlaikytų aukštą efektyvumą, bet būtų draugiškesni aplinkai.

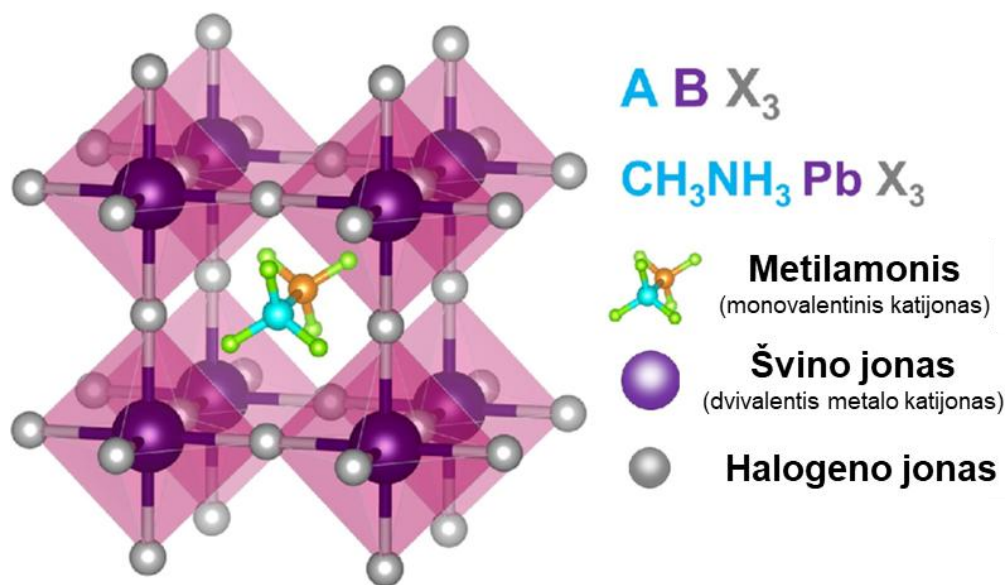
4.1.3.5 Perovskitiniai saulės elementai

Hibridiniai perovskitai yra nebrangių puslaidininkinių medžiagų klasė, kuri pastarąjį dvidešimtmetį tapo itin aktyvių mokslinių tyrimų objektu. Hibridiniai halogenidų perovskitų puslaidininkiai pasižymi ilga krūvininkų gyvavimo trukme, greitu elektronų ir skylių atskyrimu bei ilgu difuzijos keliu. Be to, jie demonstruoja itin aukštą fotoluminescencijos kvantinį našumą bei platų šviesos sugėrimo spektrą. Šios savybės rodo, kad perovskitiniai puslaidininkiai turi didelį potencialą fotovoltiniuose prietaisuose. Būtent tai ir lemia, kad daug mokslinių tyrimų šiuo metu yra sutelkta į perovskitų potencialo išnaudojimą, siekiant juos paversti nauju proveržiu saulės energetikoje.

4.1.3.5.1 Organiniai-neorganiniai hibridiniai perovskitai: struktūra, savybės, istorija

Perovskitas – tai kalcio titanato mineralas, kurio cheminė formulė CaTiO_3 . Jis pirmą kartą buvo aptiktas 1839 m. Uralo kalnuose vokiečių mineralogo Gustavo Rose, o pavadintas rusų mineralogo Levo Perovskio garbei. Tačiau terminas „perovskito struktūra“ mokslinėje literatūroje dažniau taikomas junginiams, turintiems bendrą ABX_3 tipo kristalinę gardelę, būdingą šiam mineralui, kur A ir B pozicijas

užima skirtingo dydžio katijonai, o X – anijonas, dažniausiai deguonis. Dėl didelės sudėties įvairovės perovskitai pasižymi plačiu unikalių fizikinių savybių spektru, įskaitant didžiulę magneto varžą, feroelektringumą, krūvininkų nukreipimą ir kitas. Šios savybės perovskitus paverčia itin patraukliais tyrimų objektais tiek fundamentiniuose fizikiniuose tyrimuose, tiek taikomiose medžiagų mokslo srityse.^[196,197] Organiniai-neorganiniai perovskitai išsiskiria tuo, kad oksido tipo perovskituose esantis deguonies anijonas yra pakeičiamas halogenidu – dažniausiai jodidu (I^-), chloridu (Cl^-) arba bromidu (Br^-). Tokiose struktūrose A poziciją paprastai užima vienvaleintis organinis arba neorganinis katijonas (A^+), o B poziciją – divalentis metalo katijonas (B^{2+}), kuris subalansuoja neigiamą krūvį turintį halogeno anijoną. Vienas iš labiausiai paplitusių šios klasės junginių yra hibridinis organinis–neorganinis halogenido perovskitas – $CH_3NH_3PbI_3$, kur A vietą užima metilamonio ($CH_3NH_3^+$) molekulė, o B vietą – švinas (Pb^{2+}) (**17 pav.**).^[198] Kaip ir perovskitai savo sudėtyje turintys deguonies, taip ir halogenido perovskitai privalo atitikti tam tikrus struktūrinius geometrijos kriterijus, vadinamus tolerancijos faktoriais, kad būtų išlaikyta norima kristalinė simetrija. Tinkamas šių faktorių laikymasis lemia perovskito fazės stabilumą, gardelės simetriją ir galimą medžiagos funkcionalumą tiek fotovoltiniuose įrenginiuose, tiek kitose technologinėse srityse.



17 pav. Organinio-neorganinio švino halogenido pagrindu sukurto perovskito kristalinė struktūra, atitinkanti bendrąją cheminę formulę ABX_3 ^[199]

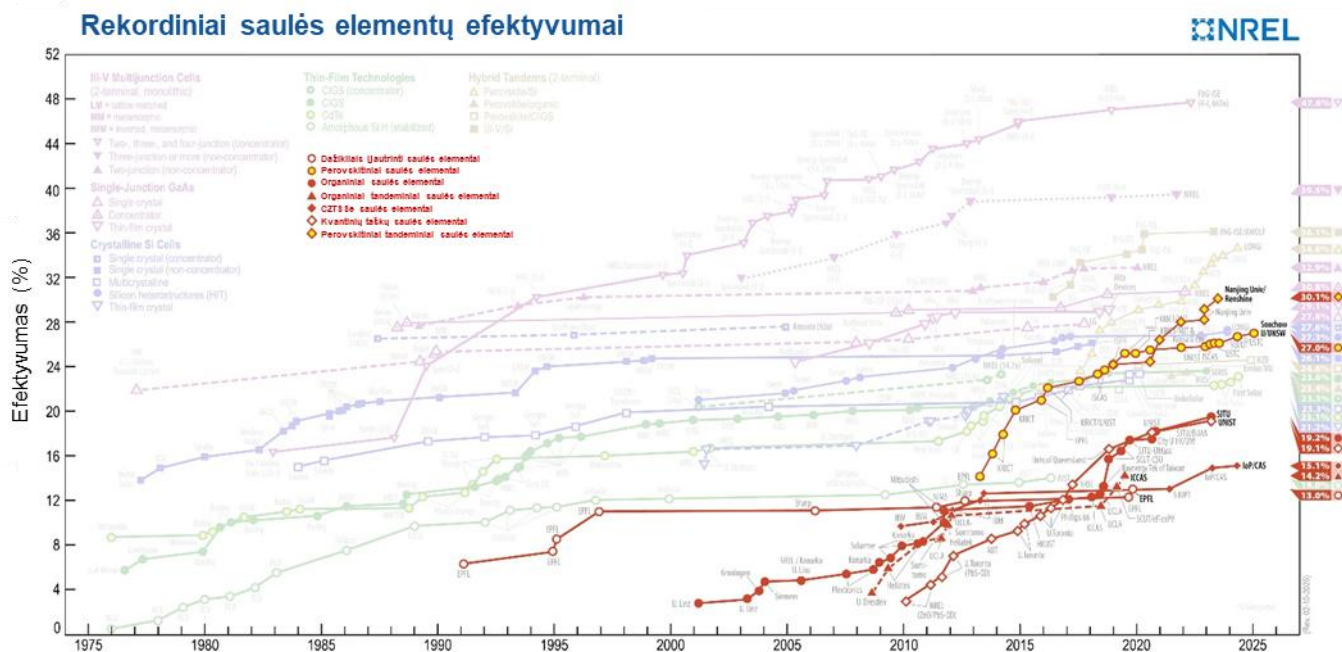
Perovskitinių saulės elementų išskirtinumą iš esmės įtakoja puikios optoelektroninės hibridinių perovskitų savybės. Iš kurių labiausiai išsiskiria aukštas šviesos sugerties koeficientas ($1,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ prie 550 nm bangos ilgio), leidžiantis maksimaliai išnaudoti šviesos spektrą net ir esant plonam aktyviajam sluoksniui, ilgas krūvininkų gyvavimo laikas bei didelis jų difuzijos kelias ($CH_3NH_3PbI_3$ medžiagoje jis siekia apie 100 nm, o mišraus halogenido junginiuose, tokiuose kaip $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$, net iki 1 μm). Tokios savybės leidžia efektyviai surinkti fotoaktyviai sugeneruotus krūvininkus ir taip padidinti įrenginio našumą. Be to, perovskitų energijos juostos tarpas gali būti valdomas cheminės sudėties modifikacijomis, o tai suteikia galimybę optimizuoti struktūrą itin efektyvioms homogeninėms ar heterogeninėms daugiasandūrėms architektūroms.^[200] Švino perovskitams taip pat būdinga ir didesnė

elektronų bei skylių judrio vertė kristalinėje būsenoje.^[201,202] O dar svarbiau yra tai, kad jie pasižymi silpnai susietais eksitonais, kurių surišimo energija (angl. *holding energy*) yra labai maža. Šis reiškinys leidžia efektyviai generuoti laisvuosius krūvininkus perovskito kristale, net esant labai mažai vidinei varančiajai jėgai.^[203] Be jau minėtų privalumų, organiniai švino halogenido perovskitai pasižymi ir itin aukštu struktūriniu stabilumu bei keliais praktiškai svarbiais aspektais – šios medžiagos gali būti apdorojamos žemoje temperatūroje, o aktyvių perovskito sluoksnių suformavimui galima naudoti paprastus tirpalų pagrindu pagrįstus metodus arba garinimo technologijas tiek ant standžių, tiek ant lanksčių substratų, todėl jos yra tinkamos ekonomiškai efektyviems gamybos procesams.^[204–207] Visų šių parametrų visuma lemia, kad organometaliniai halogenido perovskitai yra vieni pažangiausių ir daugiausiai žadančių junginių, skirtų aukšto efektyvumo, žemų sąnaudų ir lanksčių fotovoltinių įrenginių kūrimui.

Pastaraisiais dešimtmečiais perovskitai tapo plataus tarptautinio dėmesio objektu kaip galimos revoliucinės medžiagos naujos kartos įrenginių kūrimui. Tačiau didžiausia susidomėjimo banga kilo 2009 m., kai švino halogenido perovskitas pirmą kartą buvo aprašytas mokslinėje literatūroje, kaip šviesai jautri medžiaga, ir panaudotas saulės elementuose. T. Miyasaka ir bendraautoriai publikavo darbą, kuriame metilamonio švino jodidas ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ – MAPbI_3) ir metilamonio švino bromidas ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ – MAPbBr_3) buvo panaudoti kaip organinius dažiklius pakeitę sensibilizatoriai dažikliais įjautrintuose saulės elementuose. Su šiais prietaisais atitinkamai buvo pasiektas 3,8 % ir 3,1 % efektyvumas.^[208] 2012 metais H. Snaith su kolegomis iš Oksfordo universiteto sukūrė perovskitinių saulės elementų konstrukciją, kuriai pavyko pasiekti šiek tiek daugiau nei 10 % efektyvumą, vertinamą pagal tai, kiek efektyviai saulės elementas konvertuoja šviesą į elektros srovę.^[209] Šis rezultatas tapo svarbiu lūžio tašku, paskatinusiu itin intensyvų susidomėjimą perovskitų taikymu fotovoltinėse technologijose. Vėlesniais metais šių prietaisų efektyvumo ir stabilumo rodikliai toliau gerėjo, daugiausia dėl aktyvių tyrimų, orientuotų į mišrių halogenidų perovskitų sudėtis, kontaktinių sluoksnių optimizavimą, naujų įrenginių architektūrų kūrimą bei nusodinimo technologijų tobulinimą. Jau apie 2014 m. pabaigą buvo pranešta apie perovskitinius saulės elementus, pasiekusius 20 % efektyvumą, taip priartėjant prie tradicinių silicio technologijų lygio. Šioje srityje išskirtinį indėlį taip pat įnešė profesorius M. Grätzel vadovaujamos laboratorijos EPFL institute, kurios ne kartą yra pasiekusios ir patvirtinusios pasaulinius rekordus PSC efektyvumo srityje, prisidėdamos prie šios technologijos formavimosi kaip vienos pažangiausių ateities fotovoltinių sprendimų. Šių saulės elementų efektyvumo raida nuo jų atsiradimo iki šiandienos yra pavaizduota **18 pav.**, lyginant ją su kitų trečiosios kartos saulės elementų vystymusi.

Perovskitinių saulės elementų efektyvumas ir toliau sparčiai auga, o šiandien 10 % našumas laboratorinėmis sąlygomis jau laikomas gana kukliu rezultatu. Dabartinėse laboratorijose efektyvumo reikšmės viršijančios 24 % yra tapusios standartinėmis, o 30 % slenkstis jau yra ne kartą peržengtas. Toks lygis leidžia PSC konkuruoti su silicio pagrindu gaminamais saulės elementais, kurie vis dar išlieka dominuojančia pramonine fotovoltine technologija. Svarbu pažymėti, kad silicio saulės elementai naudojami jau daugiau nei 60 metų, ir manoma, jog jų technologinis tobulėjimas priartėjo prie praktinio efektyvumo ribos. Tuo tarpu perovskitinės technologijos vis dar yra pradiniam vystymosi etape, tačiau rodo nepaprastą pažangą, o jų teorinis ir praktinis potencialas toliau didėja, tiek efektyvumo, tiek funkcionalumo požiūriu. Ši tendencija rodo, kad perovskitiniai saulės elementai gali tapti ne tik viena konkurencingiausių, bet ir ateityje dominuojančia technologija tarp visų trečiosios kartos fotovoltinių

prietaisų. Tyrimai šioje srityje vyksta maksimaliais tempais, o rezultatai leidžia tikėtis tolesnių proveržių tiek fundamentiniuose, tiek taikomuosiuose tyrimuose.



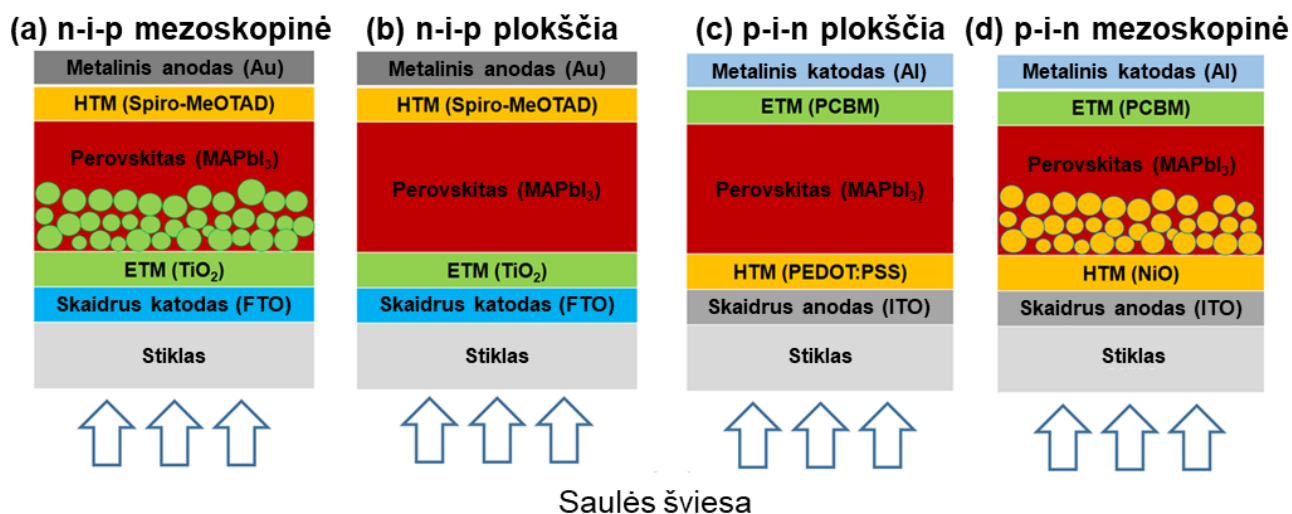
18 pav. Trečiosios kartos saulės elementų efektyvumo raida nuo 1991 m. iki šių dienų^[210]

4.1.3.5.2 Architektūra ir veikimo mechanizmas

Hibridiniai švino halogenido perovskitai pasižymi išskirtine savybe vienu metu atlikti šviesos absorbcijos funkciją tiek n tipo, tiek p tipo krūvininkų pernašai.^[211] Ši ambipolinė krūvininkų pernaša suteikia didžiulį dizaino lankstumą konstruojant perovskitinius saulės elementus. Dažniausiai naudojama įrenginio architektūra susideda iš penkių sluoksnių, kuriuose galima taikyti įvairias medžiagų kombinacijas: skaidrus elektrodas, n tipo puslaidininkinis elektronus pernešančių medžiagų (ETM) sluoksnis, fotoaktyvusis perovskito sluoksnis, p tipo puslaidininkinis skyles pernešančių medžiagų (HTM) sluoksnis bei metalinis galinis elektrodas. Priklausomai nuo n tipo sluoksnio struktūros, PSC įrenginiai dažniausiai klasifikuojami į mezoskopinės arba plokščios heterosandūros.^[212,213] Abi šios architektūros gali būti skirstomos į dar dvi kategorijas, kurios skiriasi pagal selektyviųjų kontaktinių sluoksnių (n tipo ir p tipo) išdėstymą struktūroje. Tokiu būdu fotovoltiniai įrenginiai gali būti laikomi turintys n-i-p (standartinę) arba p-i-n (invertuotą) sandarą, kurioje perovskitas veikia kaip vidinis puslaidininkis, o šviesa į sistemą patenka per n tipo arba p tipo sluoksnį.^[214,215] Šios dvi konfigūracijos leidžia realizuoti net keturias skirtingas PSC architektūras (19 pav.).

Plokščioje struktūroje perovskitinis sluoksnis yra suformuojamas kaip vientisa plėvelė, tuo tarpu mezoskopinėje struktūroje naudojama porėta atraminė matrica, į kurią įsiskverbia perovskito medžiaga. Mezoskopinėse PSC struktūrose kaip elektronus pernešantis sluoksnis arba kaip perovskito sluoksnio atraminė matrica gali būti naudojamos įvairios medžiagos, tokios kaip titano dioksidas, cinko oksidas, aliuminio oksidas ar cirkonio oksidas.^[216,217] Iš jų plačiausiai taikomas ir labiausiai ištirtas yra būtent TiO_2 . Vis dėlto tiek titano dioksido, tiek ir kitų atraminių medžiagų matricų suformavimui reikalinga labai aukšta temperatūra, paprastai viršijanti $400\text{ }^\circ\text{C}$.^[218] Tokios sąlygos ne tik padidina gamybos kaštus,

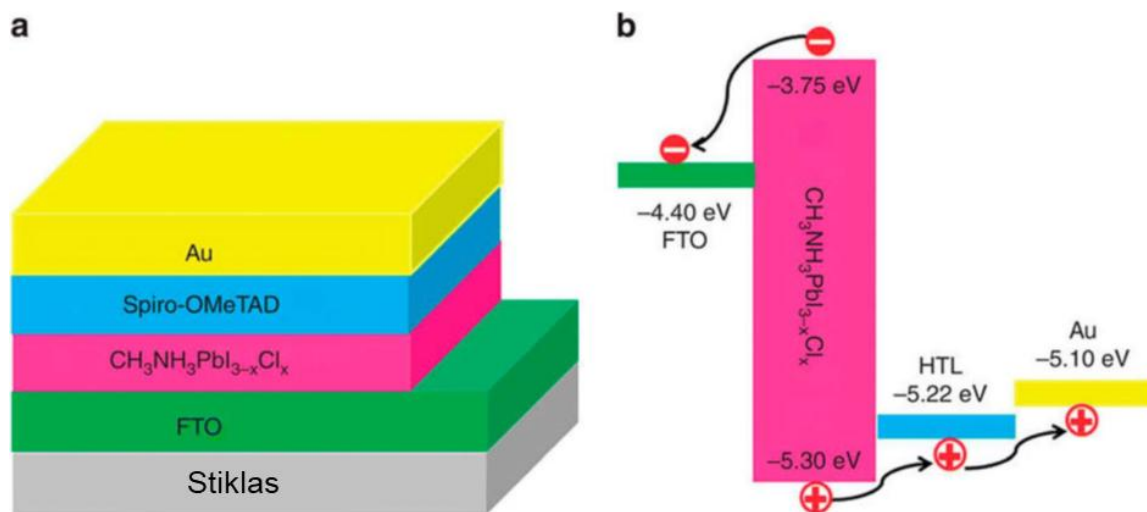
bet ir apriboja galimų medžiagų pasirinkimą, ypač kai siekiama suderinamumo su lanksčiais arba šilumai jautriais pagrindais. Ankstyvieji perovskitų tyrimai buvo pradėti mokslininkų, dirbančių su DSSC, kuriems buvo įprasta naudoti mezoskopines architektūras. Vis dėlto, tobulėjant plonasluoksnių medžiagų apdorojimo technologijoms, tyrimų dėmesys reikšmingai pasislinko plokščios architektūros link. Pastarosios pasižymi struktūriniu paprastumu, todėl tyrimų ir optimizacijos pastangos vis labiau koncentruojamos į dvi pagrindines kryptis: tinkamų elektronų ir skylių pernašos sluoksnių (ETL/HTL) medžiagų parinkimą ir sąsajų inžineriją; aukštos kokybės plėvelių nusodinimo technologijų kūrimą ir tobulinimą. Plokščios konfigūracijos prietaisai sulaukė didelio mokslininkų dėmesio, nes jie pasižymi didesniu universalumu optimizuojant įrenginio parametrus, palengvina daugiasandūrių struktūrų formavimą, taip pat suteikia potencialią galimybę mažinti masinės gamybos kaštus. Be to, tokiuose įrenginiuose yra lengviau tirti fundamentinius fotofizikinius reiškinius, todėl plokščios struktūros laikomos viena perspektyviausių PSC vystymo krypčių.



19 pav. Perovskitinių saulės elementų architektūros tipai: n-i-p mezoskopinė (a), n-i-p plokščia (b), p-i-n plokščia (c), p-i-n mezoskopinė (d)^[219]

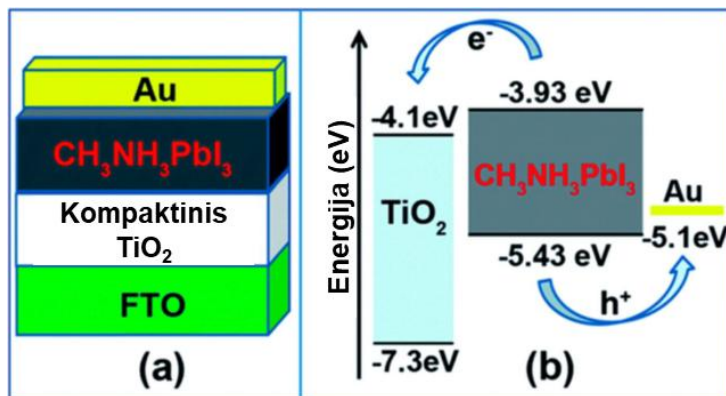
Atsižvelgiant į tai, jog perovskitai veikia kaip ambipoliniai puslaidininkiai, yra sukurta ir įrenginių konfigūracijų, kuriose naudojamas tik vienas iš selektyviųjų kontaktų – t. y. be ETM arba be HTM.^[220,221] Klasikinėse PSC architektūrose dažnai yra būtinas tankus metalo oksido sluoksnis, dengiantis skaidrųjį laidųjį oksidą, nes jis padeda pasiekti aukštą V_{OC} ir pagerina bendrą įrenginio našumą. Vis dėlto L. Huang ir bendraautoriai pasiūlė alternatyvų paviršiaus modifikavimo metodą – ant indžio-alavo oksido paviršiaus buvo panaudotas cezio druskos tirpalas, kuris padėjo optimizuoti energijos lygmenų suderinamumą sandūroje ir leido pasiekti 15,1 % efektyvumą.^[222] Atliekant kitus tyrimus buvo sukurti įrenginiai, visiškai neturintys kompaktinio ETL, juose perovskito sluoksnis buvo tiesiogiai nusodintas ant ITO paviršiaus naudojant nuoseklaus sluoksnių nusodinimo metodą. Tokia konfigūracija pasiekė 13,5 % efektyvumą, o tai parodė, kad elektronų pernašos sluoksnio buvimas nėra būtina sąlyga sąlyginai geram įrenginio našumui pasiekti.^[223] W. Ke ir bendraautoriai taip pat teigė, kad TiO₂ gali būti netinkama medžiaga elektronų pernešančiam sluoksniui, kadangi jiems pavyko sukonstruoti efektyvų PSC be ETL, kuris buvo nusodintas tiesiai ant fluoru legiruoto alavo oksidu (FTO)

padengto stiklo vieno žingsnio metodu, nenaudojant jokių skylių blokavimo sluoksnių, ir pasiekė 14,14 % PCE.^[224] Šios, tankaus ETL neturinčios, plokščios PSC struktūros pavyzdys pateiktas **20 paveiksle**.



20 pav. Perovskitinio saulės elemento, neturinčio elektronų pernešančio sluoksnio, struktūrinis modelis (a) ir prietaiso energetinių lygmenų išsidėstymas (b)^[224]

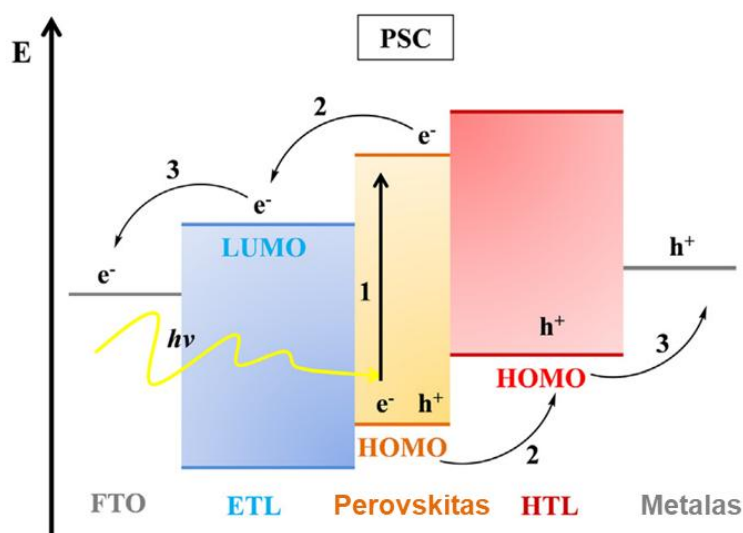
Nors yra sukurta daugybė skirtingų skylių pernešančių medžiagų, įskaitant neorganinius junginius, polimerus bei organines mažamolekules medžiagas, vis dėlto PSC koncepcija be HTM sluoksnio vis labiau vertinama dėl paprastesnės konstrukcijos. Šios struktūros svarba išaugo dėl to, kad pažangiausi skylių pernešančių medžiagų sluoksniai pasižymi geru efektyvumu, tačiau reikšmingai padidina bendrą įrenginių gamybos kainą. Kaip jau buvo minėta, pats perovskitas pasižymi puikomis puslaidininkinėmis savybėmis – įskaitant ambipolinę krūvininkų pernašą ir ilgą jų gyvavimo laiką, – kas leidžia eliminuoti būtinybę naudoti HTL.^[225] Pirmieji šio tipo sprendimai buvo pasiūlyti L. Etgar ir bendraautorių, kurie pademonstravo sėkmingą HTM sluoksnio neturinčio mezoskopinio PSC sukūrimą, kurio veikimo metu pats MAPbI₃ perovskitas veikė tiek kaip skylių pernašos terpė, tiek kaip šviesą sugerianti medžiaga.^[226] Šis tyrimas parodė, kad perovskito sluoksnio kokybė turi esminės reikšmės įrenginio veikimui, ypač HTM sluoksnio neturinčiose struktūrose. Paprasčiausia skylių pernešančių medžiagų neturinti PSC sandara pateikiama **21 paveiksle**.



21 pav. Perovskitinio saulės elemento, neturinčio skylių pernešančio sluoksnio, struktūrinis modelis (a) ir prietaiso energetinių lygmenų išsidėstymas (b)^[227]

Įvairios tokio tipo konstrukcijos leidžia geriau suprasti krūvininkų pernašos medžiagų, taip pat krūvininkų surinkimo sluoksnių (anodo ir katodo) pasirinkimo svarbą ir jų tarpusavio sąveiką bendrame įrenginio veikimo kontekste. Vis dėlto tokios architektūros paprastai nesugeba pasiekti labai aukšto konversijos efektyvumo, todėl dauguma tyrėjų sutaria, kad tiek elektronų, tiek skylių selektyvūs kontaktai yra esminiai norint pasiekti aukštą PSC našumą.

Organinių saulės elementų ir dažikliais įjautrintų saulės elementų veikimo principai padeda geriau suprasti ir PSC veikimo mechanizmą. Schematinis perovskitinių saulės elementų veikimo mechanizmas pateiktas **22 pav.** PSC technologijoje naudojamos šviesą absorbuojančios perovskitinės struktūros, kurios iš dalies panašios į DSSC šviesos surinkimui naudojamą dažiklio ir puslaidininkio kompleksą. Tiek PSC, tiek DSSC struktūrose fotovoltinis efektas grindžiamas panašiais etapais, kuriuos galima suskirstyti į tris pagrindines stadijas: fotonų sugertis ir laisvųjų krūvininkų generavimas – perovskito sluoksnis sugeria saulės spinduliuotę, o tai lemia elektronų ir skylių porų susidarymą (1); krūvininkų pernaša – sužadinti krūvininkai (elektronai ir skylės) pernešami atitinkamais sluoksniais į kontaktines zonas (2); krūvininkų surinkimas – galutiniame etape krūvininkai yra surenkami per elektrodus ir nukreipiami į išorinę grandinę, kur jie generuoja elektros srovę (3).



22 pav. Perovskitinių saulės elementų veikimo mechanizmas^[228]

Kai saulės šviesa pasiekia perovskitinį saulės elementą, perovskitas sugeria fotonus, dėl ko šiame sluoksnyje susidaro eksitonai – sužadintos elektronų ir skylių poros. Eksitonų skilimas į laisvuosius krūvininkus įvyksta sąsajoje tarp perovskito sluoksnio ir krūvininkų pernašos sluoksnių. Kai elektronas atsiskiria nuo skylės, jis yra perduodamas į elektronų pernašos sluoksnį ir toliau keliauja link anodo, kuris dažniausiai yra pagamintas iš stiklo padengto fluoru legiruotu alavo oksidu. Tuo pat metu skylė (teigiamas krūvis) yra perduodama į skylių pernašos sluoksnį ir toliau juda link katodo, kuris įprastai yra tam tikras metalas. Elektronai ir skylės yra surenkami atskirai: vieni – per darbinį elektrodą, kiti – per priešpriešinį elektrodą, ir tuomet perduodami į išorinę elektros grandinę, kur jų judėjimas generuoja elektros srovę.^[229,230] Be pageidaujamų krūvininkų pernašos procesų, PSC taip pat vyksta ir nepageidaujami krūvininkų perdavimo reiškiniai, tokie kaip atgalinė krūvininkų perdavimo rekombinacija trijose sandūrose – tarp ETM, perovskito ir HTM sluoksnių. Šiems procesams taip pat

priskiriama ir nespinduliuojamoji rekombinacija, kuri reikšmingai mažina įrenginio efektyvumą.^[231] Manoma, kad šių nepageidaujamų rekombinacijos ir krūvininkų grąžinimo procesų kinetika daro lemiamą įtaką bendram fotovoltinės konversijos efektyvumui, todėl jų supratimas ir valdymas yra esminis kuriant našius perovskitinius saulės elementus.

4.1.3.5.3 Medžiagų pasirinkimas ir sluoksnių inžinerija

Tinkamas medžiagų parinkimas ir sluoksnių inžinerija yra vieni svarbiausių veiksnių, lemiančių perovskitinių saulės elementų efektyvumą, stabilumą ir ilgaamžiškumą. Kiekvienas iš įrenginio sluoksnių – tiek elektronų pernašos, tiek skylių pernašos, tiek pats perovskito sugeriamasis sluoksnis – atlieka specifines funkcijas ir turi būti suderintas ne tik tarpusavyje, bet ir su likusia architektūra. Efektyvus krūvininkų generavimas, selektyvus jų atskyrimas ir minimalios rekombinacijos nuostoliai ties sąsajomis yra įmanomi tik tada, kai medžiagų energetiniai lygmenys yra tinkamai suderinti, o paviršinės bei tūrinės savybės optimizuotos. Be to, sąsajų tarp sluoksnių inžinerija – pasyvavimo metodai, defektų valdymas, priedų panaudojimas – tampa vis reikšmingesne tyrimų kryptimi, leidžiančia ne tik pagerinti įrenginių charakteristikas, bet ir padidinti jų stabilumą ilgalaikio eksploatavimo sąlygomis. Šiame poskyryje bus išsamiai nagrinėjamos pagrindinės PSC sudedamosios dalys, naudojamos medžiagos, jų savybės bei sąsajų modifikavimo strategijos, padedančios užtikrinti efektyvią ir patikimą įrenginio veiklą.

4.1.3.5.3.1 Darbinis elektrodas

Tinkamai parinktos elektrodo medžiagos yra būtinos norint užtikrinti efektyvų krūvininkų judėjimą per skirtingus PSC sluoksnius – tam reikalingas gerai suderintas darbinės funkcijos lygis tarp kontakto ir gretimos medžiagos. Nors pagrindinė darbinio elektrodo paskirtis yra surinkti elektronus iš elektronų pernešančio sluoksnio, jo elektrinės, optinės ir cheminės savybės taip pat daro reikšmingą įtaką bendrai įrenginio veiklai ir turi būti nuodugniai įvertintos. Viena svarbiausių elektrodų savybių – savitoji varža – tiesiogiai veikia tokius parametrus kaip nuosekliosios varžos vertė, užpildymo faktorius (FF) ir prietaiso efektyvumas. Be techninių parametrų, būtina atsižvelgti ir į elektrodų medžiagų kainą bei prieinamumą. Elektrodų atspindžio savybės ir jų gebėjimas skatinti šviesos pagavimą (angl. *light trapping*) taip pat laikomi svarbiais veiksniais, darančiais įtaką šviesos sugerties efektyvumui aktyviajame sluoksnyje. Ne mažiau svarbus yra elektrodų stabilumas – būtent tinkamas elektrodų medžiagų parinkimas dažnai siejamas su bendra PSC ilgaamžiškumo problema. Tokie reiškiniai kaip medžiagų difuzija iš elektrodų į gilesnius sluoksnius, jų atsparumas drėgmei bei deguoniui, geras sukibimas su kitais sluoksniais ir korozijos atsparumas turi būti kruopščiai vertinami. Be to, optimalus elektrodų pasirinkimas priklauso ir nuo konkrečių ETL ar HTL naudojamų medžiagų savybių bei suderinamumo. Sąsajos sluoksniai tarp elektrodo ir puslaidininkinių sluoksnių taip pat atlieka lemiamą vaidmenį efektyviai veikiant tiek ant stiklo, tiek ant lanksčių substratų gaminamiems PSC.^[232] Perovskitiniuose saulės elementuose kaip darbinis elektrodas paprastai naudojamas skaidrus laidus oksidas, dažniausiai tai būna fluoru legiruotas alavo oksidas ($\text{SnO}_2\cdot\text{F}$) arba indžiu legiruotas alavo oksidas ($\text{In}_2\text{O}_5\text{Sn}$). Šie sluoksniai dažniausiai yra nusodinami ant stiklo arba plastikinio substrato, siekiant užtikrinti gerą elektrinį laidumą bei mechaninį stabilumą. Tarp šių medžiagų FTO laikomas ypač perspektyviu pasirinkimu, nes pasižymi aukštu atsparumu aplinkos poveikiui, cheminiu inertiškumu, geru mechaniniu tvirtumu, atsparumu aukštai temperatūrai, didele atsparumo dilimui tolerancija, aukštu skaidrumu, mažu šviesos atspindžiu ir sugertimi, taip pat maža paviršiaus varža. Be to, FTO yra

ekonomiškesnė alternatyva palyginti su ITO, o tai dar labiau didina jo patrauklumą didesnės apimties fotovoltinių įrenginių gamyboje.^[233]

4.1.3.5.3.2 Elektronus pernešančios medžiagos

Elektronų pernašos sluoksniai atlieka esminį vaidmenį perovskitiniuose saulės elementuose, nes jie yra atsakingi už fotogeneruotų elektronų išgavimą ir pernešimą. Pagrindinė ETL funkcija yra perkelti fotoelektronus iš perovskito sluoksnio į skaidraus laidaus oksido sluoksnį, tuo pat metu veikiant ir kaip skylių barjerui, taip stabdant jų judėjimą priešinga kryptimi. Vienas svarbiausių krūvininkų pernašos trukdžių – nepageidaujama elektronų ir skylių rekombinacija, kuri dažnai vyksta pernašos metu ir lemia krūvininkų praradimą. Tokie procesai apima: elektronų (e^-) rekombinaciją ETL su skylėmis (h^+) perovskito sluoksnyje, e^- rekombinaciją iš perovskito su h^+ skylių pernašos sluoksnyje, ar net tiesioginę e^- ir h^+ rekombinaciją HTL sluoksnyje. Todėl viena iš svarbiausių PSC optimizavimo strategijų yra efektyvios krūvininkų pernašos skatinimas ir rekombinacijos slopinimas, o ETL čia atlieka itin reikšmingą vaidmenį – būtent dėl šios funkcijos jis dažnai vadinamas blokavimo sluoksniu. Be to, tinkamai parinktas ETL ne tik mažina tamsinę srovę (angl. *dark current*) bei nuosekliają varžą, bet ir skatina tolygią perovskito sluoksnio kristalizaciją, o tai yra būtina norint pasiekti aukštą įrenginio kokybę.^[234] Taigi, atidus ETL medžiagos, turinčios aukštą elektronų judrumą, pasirinkimas yra būtina sąlyga siekiant maksimalaus prietaiso fotovoltinio našumo.

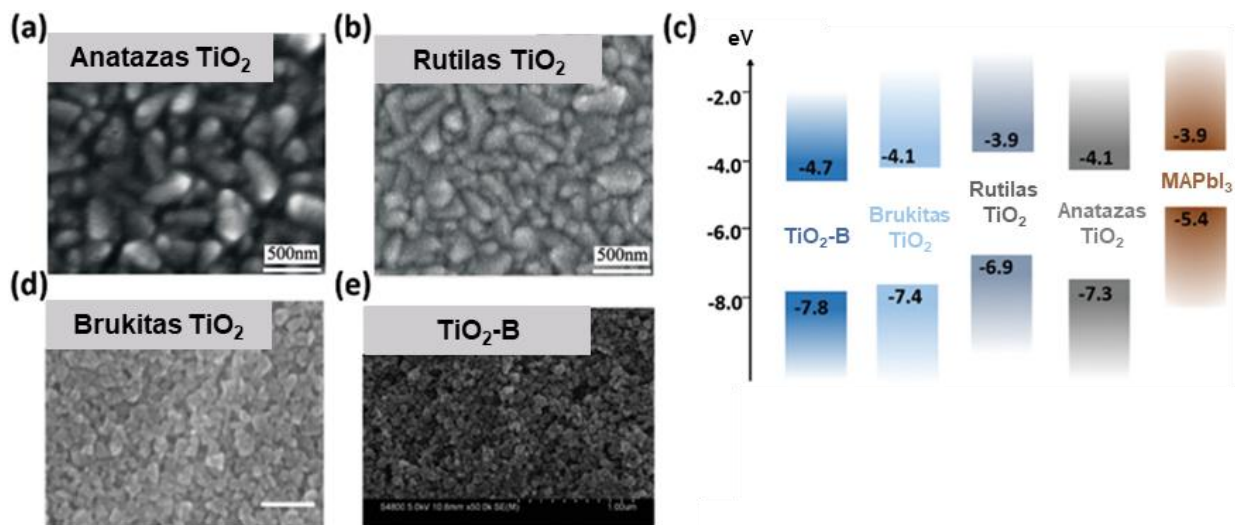
4.1.3.5.3.2.1 Neorganinės elektronus pernešančios medžiagos

- Titano dioksidas

Titano dioksidas yra viena iš daugiausiai tirtų elektronų pernašos medžiagų perovskitiniuose saulės elementuose, o plačiam jo taikymui kelią atvėrė ankstyvas ir platus šios medžiagos panaudojimas dažikliais įjautrintuose saulės elementuose.^[235] Be to, TiO_2 dažnai naudojamas kaip fotoanodas įvairiose fotoelektrocheminėse sistemose, ypač vandens skaidymo reakcijoje, kur jis formuojamas skirtingų nanostruktūrų pavidalu – nanodalelėmis, nanolapeliais, nanovamzdeliais ar nanostrypais.^[236] Perovskitiniuose įrenginiuose TiO_2 dažniausiai nusodinamas kaip kompaktiškas plėvelės sluoksnis plokščiose architektūrose, arba kartu su papildomu išdegtų nanodalelių sluoksniu mezoskopinėse struktūrose. Ši medžiaga pasižymi plačiu energijos juostos tarpu ir tinkamu laidumo juostos (CB) lygiu, kurie yra būtini reikalavimai efektyviam ETL veikimui PSC struktūroje.^[237] Egzistuoja keturios pagrindinės TiO_2 kristalinės fazės: anatazas (tetragoninė), rutilas (tetragoninė), brukitas (ortorombinė) ir TiO_2 -B (monoklininė).^[238,239] Visos šios struktūrinės formos buvo sėkmingai pritaikytos PSC architektūrose, o mokslininkų pastangos nuosekliai nukreiptos į šių medžiagų panaudojimo optimizavimą, siekiant pagerinti tiek įrenginių efektyvumą, tiek jų ilgaamžiškumą.

Anatazo fazės TiO_2 yra plačiausiai naudojama elektronų pernašos medžiaga PSC. Kompaktiškas TiO_2 sluoksnis dažniausiai formuojamas naudojant aerosolinio purškimo pirolizę arba sukamojo liejimo metodu nusodinant titano pagrindu paruoštus tirpalus, tokius kaip titano diizopropoksido bis(acetilacetonato) tirpalas ar titano izopropoksidas. Tuo tarpu mezoskopinis TiO_2 sluoksnis paprastai gaminamas tik sukamojo liejimo būdu, naudojant komerciškai prieinamą TiO_2 pastą etanolyje.^[240–242] Naudojant anatazo fazės TiO_2 , PSC įrenginiai pasiekė virš 24 % efektyvumą.^[243] Rutilo fazės TiO_2 , kaip ETL sluoksnis, formuojamas apjungiant cheminės vonelės nusodinimą ir aukštatemperatūrį išdegimą. Tokia struktūra pasižymi pagerinta sąsajos kokybe, užtikrinančia efektyvesnį krūvininkų išgavimą ir

mažesnę rekombinaciją. PSC įrenginiai, pagrįsti rutilo fazės TiO_2 , pademonstravo aukštą PCE, kai kuriuose tyrimuose pasiekusį iki 20,9 %.^[244] Nauja šios fazės titano dioksido ETM modifikacija buvo sukurta naudojant preciziškai optimizuotą TiCl_4 tirpalą, kuris leido suformuoti trumpų nanovielų ir nanogėlių kompozitinę struktūrą. Ši sudėtinė rutilo fazė veikia kaip atspindintis „skėtis“, suteikiantis trumpus, tiesioginius elektronų pernašos kelius bei užtikrinantis daugiau nei 20 % PCE PSC įrenginiuose.^[245] Brukito fazės TiO_2 nanodalelės mezoskopinei matricai ir elektronų surinkimui pirmą kartą PSC architektūrose buvo pritaikytos T. Miyasaka ir kolegų. Šios fazės TiO_2 buvo gautas be aukštatemperatūrio išdegimo ($<150^\circ\text{C}$) – naudojant rišiklio neturinčią pastą. Tokiu būdu buvo pasiektas didelis paviršiaus padengimas su stambiais perovskito kristalų grūdeliais, o įrenginiai su brukitu veikė be registruotos srovės–įtampos ($J-V$) histerezės, pasiekdami iki 14,3 % efektyvumą.^[246] TiO_2 -B nanodalelės perovskitiniuose elementuose pirmą kartą kaip mezoskopinis ETL buvo pritaikytos M. Wei ir bendraautorių. Ši TiO_2 fazė turi palankų energijos lygmenį, kuris skatina sparčią elektronų pernašą ir efektyviai slopina krūvininkų rekombinaciją – būtent tai ir buvo pagrindinis veiksnys, leidęs pasiekti 18,83 % prietaiso efektyvumą.^[247] Visų keturių TiO_2 fazių skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) vaizdai ir energetiniai lygmenys apibendrinti **23 paveiksle**.



23 pav. Skirtingų fazių TiO_2 SEM vaizdai: a) anatazo fazė, b) rutilo fazė, d) brukito fazė, e) TiO_2 -B fazė; ir jų energetiniai lygmenys (c)

Perovskitiniuose saulės elementuose titano dioksido sluoksnių formavimui sukurta daugybė technologinių metodų, tarp jų: sukamasis liejimas,^[248] purškiamoji pirolizė,^[249] cheminis nusodinimas vonelėje (CBD),^[250,251] atominis sluoksnių nusodinimas (ALD),^[252,253] elektrocheminis nusodinimas^[254] bei magnetroninis nusodinimas.^[255] Sukamasis liejimas yra vienas paprasčiausių būdų TiO_2 sluoksniams formuoti, tačiau jis nėra tinkamas didelės apimties gamybai dėl riboto proceso pakartojamumo ir paviršiaus vienodumo. Priešingai, ALD technologija leidžia preciziškai reguliuoti sluoksnio storį, gali būti vykdoma žemoje temperatūroje ir yra suderinama su lankščiais substratais.^[256] Magnetroninis nusodinimas – tai universalus nusodinimo metodas, leidžiantis formuoti vienalyčius, skaidrius ir tolygius ETM sluoksnius.^[257] Tuo tarpu CBD metodas, nors ir tinkamas didesnio masto TiO_2 sluoksnių sintezei, pasižymi sudėtingu sluoksnio storio kontrolės procesu, dėl kurio sumažėja eksperimentinis atsikartojamumas.^[258]

Nepaisant pranešimų apie išpūdingą PSC našumą naudojant titano dioksidą, jis turi keletą esminių trūkumų, įskaitant žemą tūrinį elektronų mobilumą ($<1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), santykinai aukštą apdorojimo temperatūrą ir didelį fotokatalitinį aktyvumą, kuris ilgainiui neigiamai veikia įrenginių stabilumą. Todėl būtina tolesnė TiO_2 sluoksnių optimizacija, siekiant įveikti šiuos apribojimus. Iki šiol pasiūlytos strategijos ir jų rezultatai apibendrinami toliau. Nepaisant to, kad TiO_2 sluoksnio formavimui reikalinga aukšta temperatūra, ši medžiaga buvo sėkmingai pritaikyta monolitiniuose perovskito–silicio tandeminiuose saulės elementuose,^[259,260] kuriuose naudojamos vienalytės sandūros (angl. *homojunction*) silicio celės, galinčios atlaikyti didesnę nei 400°C temperatūrą, reikalingą porėtojo TiO_2 ETL suformavimui. Tačiau TiO_2 nėra tinkamas naudoti kartu su įvairiatarpės sandūros (angl. *heterojunction*) silicio saulės elementų struktūromis, nes šios turi temperatūros ribą ($\sim 250^\circ\text{C}$), kad būtų išsaugoti pasyvuojantys amorfinio silicio sluoksniai, kurie yra būtini jų elektriniam veiksmingumui palaikyti.

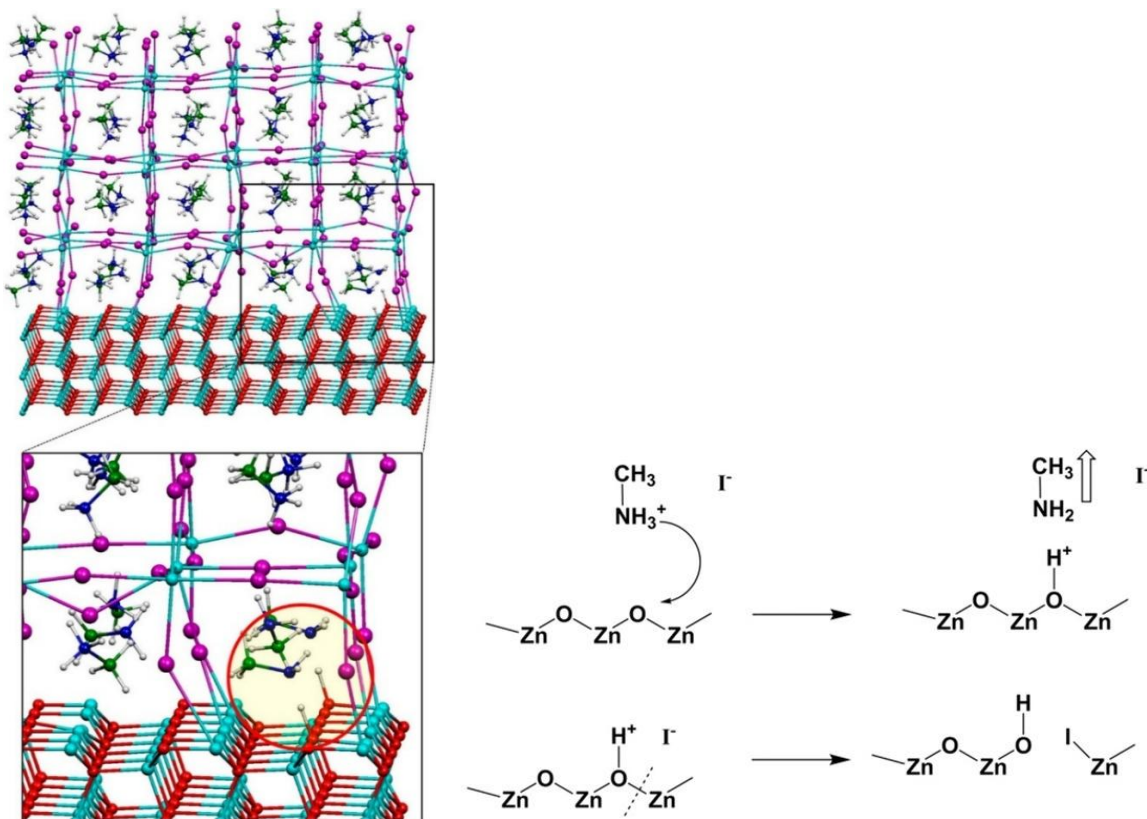
- Cinko oksidas

Nors titano dioksidas yra vienas dažniausiai pasirenkamų elektronų pernašos sluoksnių perovskitiniuose saulės elementuose, jo apdorojimui dažniausiai būtinas aukštos temperatūros išdegimo procesas, kuris ne tik padidina bendras gamybos sąnaudas, bet ir apriboja jo pritaikomumą lankstiesiems plastiko pagrindo substratams. Tuo tarpu cinko oksidas (ZnO), kuris yra metalo oksido pagrindu veikianti medžiaga, tampa potencialiai perspektyvia alternatyva TiO_2 . Vienas svarbiausių ZnO privalumų yra tai, jog jo nanostruktūros gali būti apdorojamos kambario temperatūroje, kas leidžia išvengti terminių apribojimų ir atveria galimybes naudoti šią medžiagą lankstiesiems ir žemos temperatūros substratams.^[261–263] Palyginus su TiO_2 , ZnO turi panašų laidumo juostos minimumą ($\sim -4,3 \text{ eV}$) ir plačią draudžiamąją juostą ($>3 \text{ eV}$), tačiau pasižymi didesniu elektronų judrumu, kuris gali siekti iki $300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ kristaluose ir viršyti $1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ploname sluoksnyje.^[264] PSC dažniausiai naudojama ZnO kristalinė forma yra heksagoninė viurcito gardelė. Vertikaliai orientuoti ZnO nanostrypai dažniausiai būna vienkristaliai, todėl jie sudaro palankias sąlygas greitai krūvininkų pernašai link skaidraus laidžiojo oksido sluoksnio. Svarbu pažymėti, kad cinko oksidas turi struktūrinį suderinamumą (per viurcito gardelę) su žemėje gausia aliuminio cinko oksido (AZO) medžiaga, kurioje ZnO legiruotas $2\% \text{ Al}^{3+}$ jonų. Ši medžiaga gali būti naudojama kaip laidus TCO sluoksnis, tirpikliams bei drėgmei atsparus buferinis sluoksnis, rekombinacijos barjeras ar viršutinis kontaktas perovskitinių tandeminių elementų architektūrose.^[265,266]

Nepaisant palankių cinko oksido savybių, šios medžiagos taikymas kaip ETL perovskitiniuose saulės elementuose tebėra rečiau aprašytas ir mažiau paplitęs nei titano dioksidas. Tai gali būti siejama su dviem pagrindiniais veiksniais: nepakankamu terminiu stabilumu, kuris apriboja efektyvų perovskito atkaitinimą, ir istoriškai žemesniu įrenginių efektyvumu.^[267,268] Vis dėlto, iš anksto susintetintų ZnO nanodalelių pagrindu suformuoti sluoksniai parodė, kad jie gali veikti kaip efektyvus ETL p-i-n tipo įrenginiuose, pasižymintys netgi geresniu stabilumu nei organiniai ETL.^[269] Visgi, terminio atkaitinimo procesas išlieka esminiu nestabilumo veiksniu ZnO /perovskito sąsajoje, ir yra vienas svarbiausių aspektų, ribojančių šios medžiagos praktinį pritaikomumą PSC architektūrose.

Cinko oksidas taip pat pasižymi ir aukštu izoelektriniu tašku ($\text{pH} > 8,7$), o tai reiškia, kad jo paviršius yra bazinio pobūdžio. Toks paviršius yra pakankamai reaktyvus, kad ištrauktų protonus iš rūgštinio metilamonio (MA^+) katijono, skatindamas perovskito degradaciją (**24 pav.**).^[270] Be to, dažniausiai naudojami sintezės metodai nulemia ZnO nanodalelių formavimąsi, kuomet jos dažnai yra

paveiktos paviršiaus hidroksi grupių ir kitų priemaišų, mažinančių medžiagos cheminį stabilumą. Kokybiniai tyrimai rodo, kad įrenginiai, kuriuose ZnO sluoksniai nusodinti purškimo arba atominių sluoksnių nusodinimo (ALD) metodais, t. y. be minėtų paviršiaus priemaišų, pasižymi gerokai didesniu stabilumu bei atsparumu aukštoms išdegimo temperatūroms, kas padeda ženkliai sumažinti defektų skaičių.^[271] Nors tai ir yra reikšmingas atradimas bei perspektyvi dangų formavimo kryptis, tačiau ankstyvieji duomenys rodo, kad net ir patobulintos ZnO struktūros stabilumu vis dar nusileidžia alavo oksido (SnO₂) pagrindu veikiančioms architektūroms.^[272,273]

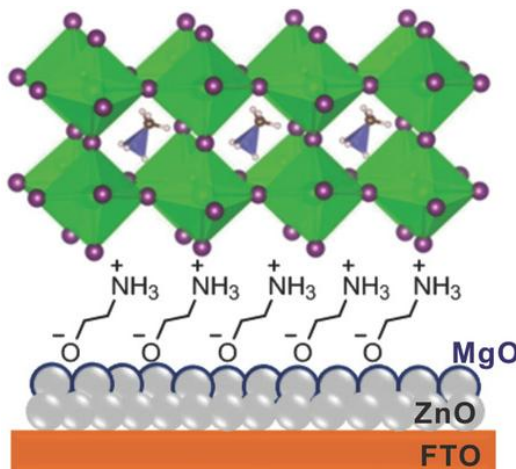


24 pav. Geometrinė ZnO/MAPbI₃ sąsajos schema (kairėje) ir schematinė cinko oksido ir perovskito sąveika bei degradacija (dešinėje)^[270,274]

T. L. Kelly tyrimai parodė pirmuosius reikšmingus rezultatus, kai ZnO buvo panaudotas plokščios struktūros PSC, pasiekdamas 15,7 % efektyvumą, o ant lankstaus polietileno tereftalato (PET) substrato – virš 10 %.^[275] Netrukus po to buvo pranešta apie puikius rezultatus naudojant p-i-n tipo architektūrą, kurioje pasiektas 16,1 % efektyvumas, o 90 % šio našumo išliko net po 60 dienų laikymo aplinkos sąlygomis.^[276] Nepaisant to, kad ZnO turi potencialą veikti kaip efektyvus elektronų pernašos sluoksnis, vertikalčiai orientuotų ZnO nanostrypų taikymas kol kas pasižymėjo ribota sėkme. Visgi X. Lu ir kolegės pranešė apie maksimalų 20 % viršijantį efektyvumą, kuris buvo pasiektas modifikavus ZnO su PbX₂ (X = I⁻, Cl⁻, CH₃COO⁻), tokiu būdu pagerinant energetinių lygmenų išsidėstymą bei palengvinant krūvių ištraukimą bei sumažinant jų rekombinaciją.^[277]

Siekiant vienu metu pagerinti įrenginių, kuriuose kaip elektronų pernašos sluoksnis naudojamas ZnO, stabilumą ir našumą, sąsajos modifikavimo ir paviršiaus pasyvavimo strategijos pasirodė esančios veiksmingos. N. Zheng ir kolegės kovalentiniu ryšiu prijungė protonuotą etanolaminą (EA) prie magnio

oksidu (MgO) padengto ZnO (**25 pav.**). Tokia ZnO paviršiaus modifikacija padidino jo paviršiaus dipolį, pagerino elektronų injekcijos dinamiką ir leido pasiekti 21,1 % efektyvumą be $J-V$ histerezės.^[278] Paprasčiausios cheminės mainų reakcijos taip pat leido pasiekti Cl^- paviršiaus pasyvaciją ($\text{ZnO}-\text{Cl}$)^[279] ir S^{2-} pasyvaciją ($\text{ZnO}-\text{ZnS}$),^[280] kurios atitinkamai padėjo prietaisams pasiekti daugiau nei 20 % efektyvumą. Be to, ZnS paviršiuje esanti siera koordinaciniu ryšiu jungiasi su švinu kaip Luiso rūgštis, užtikrindama puikų atsparumą UV spinduliutei. Papildomos paviršiaus modifikacijos, tokios kaip plonų Nb_2O_5 dangų naudojimas, padeda stabilizuoti cheminį nestabilumą,^[281] o grafeno tarpsluoksniai veikia kaip fiziniai protonų perdavimo barjerai, tuo pačiu didindami įrenginio efektyvumą iki 21 %.^[282]



25 pav. Schematinė plokščios architektūros PSC modifikuoto ZnO-MgO-EA⁺ iliustracija^[278]

Pateikti metodai grindžiami ZnO paviršiaus modifikavimu, siekiant suderinamumo su perovskitu. H. Snaith ir kolegų parodė, kad MA^+ jonų neturintys perovskitai ant ZnO pagrindo pasižymi pagerintu stabilumu, nes formamidinio katijonas (FA^+) yra mažiau rūgštis nei metilamonio ($\text{p}K_a = 11,5$ palyginti su 10,0 (MA)).^[283] Šiam stebėjimui patvirtinti buvo panaudoti spalviniai mėlynieji Meissenheimer kompleksai,^[284] susidarę per amino grupių ir dinitrotolueno sąveiką, siekiant nustatyti, ar ZnO pagrindu veikiančiose sistemose dėl protonų ekstrakcijos susidaro laisvos aminogrupės. Tyrimo autoriai nustatė, kad FA^+ pagrindu suformuotuose perovskituose šių laisvų aminų kiekis buvo reikšmingai mažesnis. Galiausiai, be MA^+ jonų sudaryti $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ perovskitai, nusodinti ant ZnO sluoksnio, pasiekė 21,1 % efektyvumą, taip atverdami naujas galimybes ZnO taikymui PSC technologijoje.

Verta pažymėti, kad nors ZnO taikymas bei PSC įrenginių našumo rodikliai iki šiol buvo rečiau aprašyti ir taikyti nei kitų ETM, visgi, dėl palankių šios medžiagos savybių bei augančio dėmesio MA^+ jonų neturinčioms perovskitų struktūroms, galima tikėtis, kad artimiausiu metu ZnO sulauks platesnio pritaikymo ir taps išsamiau tiriamas tiek dėl pačios medžiagos savybių, tiek dėl geresnių įrenginių charakteristikų.

- Alavo (IV) oksidas

Alavo oksidas (SnO_2) yra dar viena perspektyvi medžiaga, taikoma kaip elektronų pernašos sluoksnis PSC. Tetragoninę rutilo kristalinę gardelę turintis SnO_2 , išsiskiria kaip itin daug žadantis ETM pasirinkimas dėl kelių svarbių priežasčių: palankios laidumo juostos, tinkamos elektronų pernašai, padėties; aukšto tūrinio elektronų mobilumo, siekiančio iki $240 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; veikiant saulės spinduliutei

pasireiškiančio mažesnio UV fotokatalitinio aktyvumo, kurį galima paaiškinti platesne draustine juosta nei titano dioksido; santykinai žemos apdorojimo temperatūros, leidžiančios pritaikyti šią medžiagą lankstesnėmis gamybos sąlygomis; aukšto alavo oksido sluoksnių optinio praleidimo faktoriaus, leidžiančio efektyviai perduoti šviesą link aktyviojo perovskito sluoksnio.^[285,286]

Literatūroje aprašyta daugybė metodikų, skirtų SnO_2 elektronų pernašos sluoksniui perovskitiniuose saulės elementuose formuoti. Y. Yan ir bendraautoriai naudodami kambario temperatūroje paruoštą $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prekursorių, kuris vėliau buvo termiškai apdorotas 180°C temperatūroje, sukūrė žemos temperatūros tirpalo metodu gaminamą SnO_2 ETL. Šiuo būdu pagaminti įrenginiai pasiekė 17,21 % efektyvumą, kurį lėmė nanokristalinės SnO_2 plėvelės savybės.^[287] J. P. Correa-Baena ir kolegų pasiūlytas kombinuotas metodas, kuriame derinamas $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ prekursoriaus sukamojo liejimo būdas su $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tirpalo cheminiu nusodinimu vonelėje, dar labiau sustiprino susidomėjimą šiuo alternatyviu plačios draustinės juostos oksido sluoksniu. Jų tyrimas parodė, kad SnO_2 , kaip ETL, užtikrina didelį ir stabilų PCE, artimą 21 %, ir pasiekė reikšmingą V_{oc} , siekiančią 1,21 V.^[288] A. Hagfeldt ir bendraautorių atliktas tyrimas pristatė žemos temperatūros ($<120^\circ\text{C}$) atominį sluoksnių nusodinimo metodą, skirtą PSC gamybai kaip ETL panaudojant SnO_2 . Šis tyrimas buvo pirmasis, pateikęs duomenis apie SnO_2 sluoksnį, pasiekiantį energetinę konfigūraciją be barjerų, dėl ko beveik visiškai išvengta histerezės ir pasiektas daugiau kaip 18 % PCE bei aukšta atvirosios grandinės įtampa – iki 1,19 V.^[289] Tuo tarpu H. Shin ir kolegos nustatė, kad ALD alavo oksido plėvelės, po aukštatemperatūrinio grūdinimo (300°C), pasižymi didele laidumo nutekėjimo kelių koncentracija, o tai mažina skylių blokavimo gebą. Tai atskleidžia, kad žemos temperatūros grūdinimas yra būtinas norint užtikrinti aukštą PSC našumą.^[290] Dėl savo santykinai žemos apdorojimo temperatūros pranašumo bei puikių paviršiaus padengimo ir konformiškumo savybių, ALD nusodintas SnO_2 taip pat plačiai taikomas perovskito–silicio^[291,292] bei perovskito–perovskito^[293,294] tandeminių saulės elementų struktūrose. ALD metodu nusodintas alavo oksidas taip pat veikia kaip buferinis sluoksnis, mažinantis nusodinimo pažeidimus, atsirandančius formuojant viršutinius TCO sluoksnius, reikalingus skaidriam priekiniam kontaktui tandeminiuose įrenginiuose. Tačiau dažnai tarp perovskito ir SnO_2 sluoksnių įterpiamas plonas fullereno (C_{60} arba PCBM) sluoksnis, kuris pagerina elektronų pernašą per sąsają ir mažina defektų kiekį.^[295] Šie tyrimai parodo ALD metodo, kaip didelio masto nusodinimo technologijos, tinkamos alavo oksido kaip ETL formavimui PSC struktūrose, potencialą.

Pastaraisiais metais M. K. Nazeeruddin ir bendraautoriai pritaikė naują, acetilacetono junginiu pagrįstą nekolidinį SnO_2 prekursorių, skirtą mezoskopiniam alavo oksidui suformuoti. Jie nustatė, kad halogenidų liekanos sluoksnyje atlieka itin svarbų vaidmenį SnO_2 formavimo terminio patvarumo užtikrinimui, tai taip pat teigiamai atsiliepia paviršiaus pasyvavimo savybėms, kurios sustiprina skylių blokavimo gebą.^[296]

Nors alavo oksidas jau yra plačiai pripažintas mokslo bendruomenėje ir vis dažniau taikomas kaip standartinis elektronų pernašos sluoksnis PSC, vis dar išlieka daugybė klausimų, reikalaujančių išsamesnių tyrimų. Vienas iš jų – būtinybė geriau suprasti chlorido jonų (Cl^-) likučių, atsirandančių naudojant $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ arba $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ prekursorius, poveikį. Taip pat svarbu atsižvelgti į SnO_2 plėvelių, pagamintų iš Sn(II) ir Sn(IV) druskų prekursorių, savybių skirtumus. Šiuo metu aukštatemperatūrinis alavo oksido padengimas ant FTO substratų yra apsunkintas dėl fluoro jonų migracijos ir toliau sekančio per didelio SnO_2 legiravimo. Šis reiškinys ypač aktualus toms įrenginiams architektūroms, kuriose naudojamas mezoskopinis SnO_2 , kadangi tokio tipo nanokristaliniam elektrodui būtinas papildomas kaitinimo etapas.^[297]

Kadangi neorganinės elektronų pernašos medžiagos dažniausiai naudojamos n-i-p tipo perovskitiniuose saulės elementuose, jos pasižymi didesniu atsparumu karščiui ir ilgaamžiškumu, bei siūlo įvairius sintezės metodus ir sluoksnių formavimo galimybes. Todėl ateities tyrimai turėtų būti orientuoti į esamų neorganinių ETM tobulinimą tokiose srityse kaip legiravimas, priedų inžinerija, sandūros modifikavimas ir funkcinių dvisluoksnių kūrimas. Taip pat reikėtų skirti dėmesio naujų, egzotiškų neorganinių ETM paieškai – tokių, kurios pasižymi dideliu optiniu pralaidumu, tinkamu energetinių lygmenų suderinamumu su perovskito sluoksniu ir pakankamu elektronų judrumu efektyviai elektronų pernašai užtikrinti, siekiant pagaminti efektyvius PSC. Be to, atsižvelgiant į galutinį tikslą – technologijos komercializaciją, ETM turėtų būti sudarytos iš pigių, lengvai prieinamų ir netoksiškų elementų ar junginių, iš kurių būtų galima nesudėtingai suformuoti sluoksnius, taikant įvairius formavimo metodus.

Pavyzdžiui, lankstiems prietaisams patrauklesni būtų žemos temperatūros tirpalais pagrįsti sluoksnių formavimo metodai, o perovskito-silicio tandeminių elementų atveju gali būti reikalingos sudėtingesnės formavimo technologijos, tokios kaip atominis sluoksnių nusodinimas. Galiausiai, atsižvelgiant į ilgalaikį stabilumą, neorganinės ETM turėtų būti atsparios ilgalaikiam aplinkos poveikiui bei atlikti drėgmei atsparaus sluoksnio ir metalų jonų difuzijos barjero funkcijas perovskitiniuose saulės elementuose.

4.1.3.5.3.2.2 Organinės elektronus pernešančios medžiagos

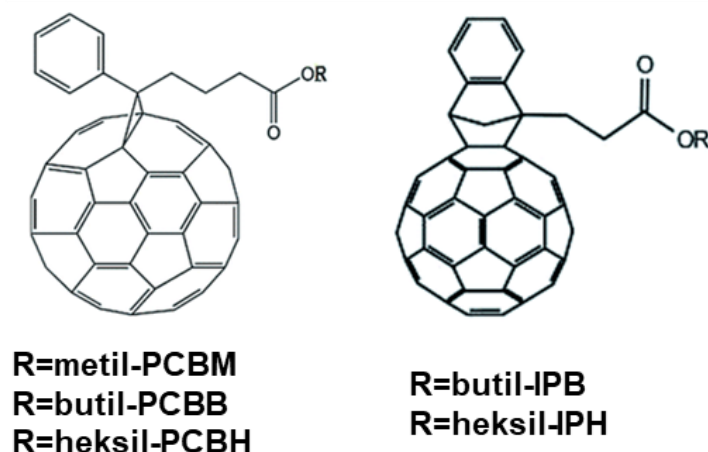
- Fulerenas ir jo dariniai

Fulerenai, įskaitant C_{60} , C_{70} ir PCBM, plačiai naudojami kaip elektronų pernašos medžiagos p-i-n tipo perovskitiniuose saulės elementuose. PCBM pasižymi išskirtinėmis elektronų akceptoriaus savybėmis, veikdamas kaip Luiso rūgštis, todėl efektyviai pasyvuoja perovskitą. Šis poveikis daugiausia siejamas su PCBM gebėjimu formuoti stabilius kompleksus su nevisiškai koordinuotais halogenidais. Naudojant PCBM kaip ETM, įdiegus patobulintus prietaisų gamybos metodus, p-i-n tipo įrenginio PCE žymiai padidėjo – nuo 3,9 % iki 20,9 %.^[298,299] PCBM pagrindu veikiančiuose PSC pastebimos halogenidų nekovalentinės sąveikos gali slopinti halogenido jonų migraciją iš perovskito sluoksnio. Tokios sąveikos padidina elektronų judėjimo greitį ETM sluoksniuose. Vienas iš esminių iššūkių, trukdančių komercinei šių fotovoltinių prietaisų plėtrai, yra histerezės reiškinys, kurio atsiradimui įtakos turi keli veiksniai, įskaitant jonų migraciją, perovskito sluoksnio ferolelektrines savybes bei vidinius ir paviršinius krūvininkų spąstus, susidarančius perovskito paviršiuje.^[300]

J. Huang ir jo kolegos pirmieji pademonstravo PCBM gebėjimą slopinti saulės elementų histerezę pasyvuojant krūvininkų spąstų vietas. Savo rezultatus jie patvirtino naudodami PL spektroskopijos matavimus tiek perovskito paviršiuje, tiek jo viduje. Be to, tyrėjai nustatė, kad PCBM terminis apdorojimas daro reikšmingą įtaką p-i-n tipo PSC veikimui – po terminio apdorojimo padidėjo trumpojo jungimo srovės tankis ir užpildymo faktorius.^[301] Pirmąjį tūrio heterosandūros p-i-n tipo PSC struktūros pavyzdį pateikė C. H. Chiang ir C. G. Wu, taikydami dviejų žingsnių metodą. Pirmame etape buvo pagamintas hibridinis PbI_2 sluoksnis, kuriame yra PCBM, jis pasižymėjo tolygesne morfologija nei grynas PbI_2 sluoksnis. Antrajame etape ant šio sluoksnio buvo nusodintas metilamonio jodidas (MAI). Gautas tūrio heterosandūros perovskito sluoksnis pasižymėjo itin lygia struktūra, o suformuotas saulės elementas demonstravo aukštą FF ir nepasižymėjo histereze. PCBM užpildė tuštumas perovskito sluoksnyje, taip sudarydamas sąlygas subalansuotam elektronų ir skylių judėjimui, o tai lemia padidėjusį

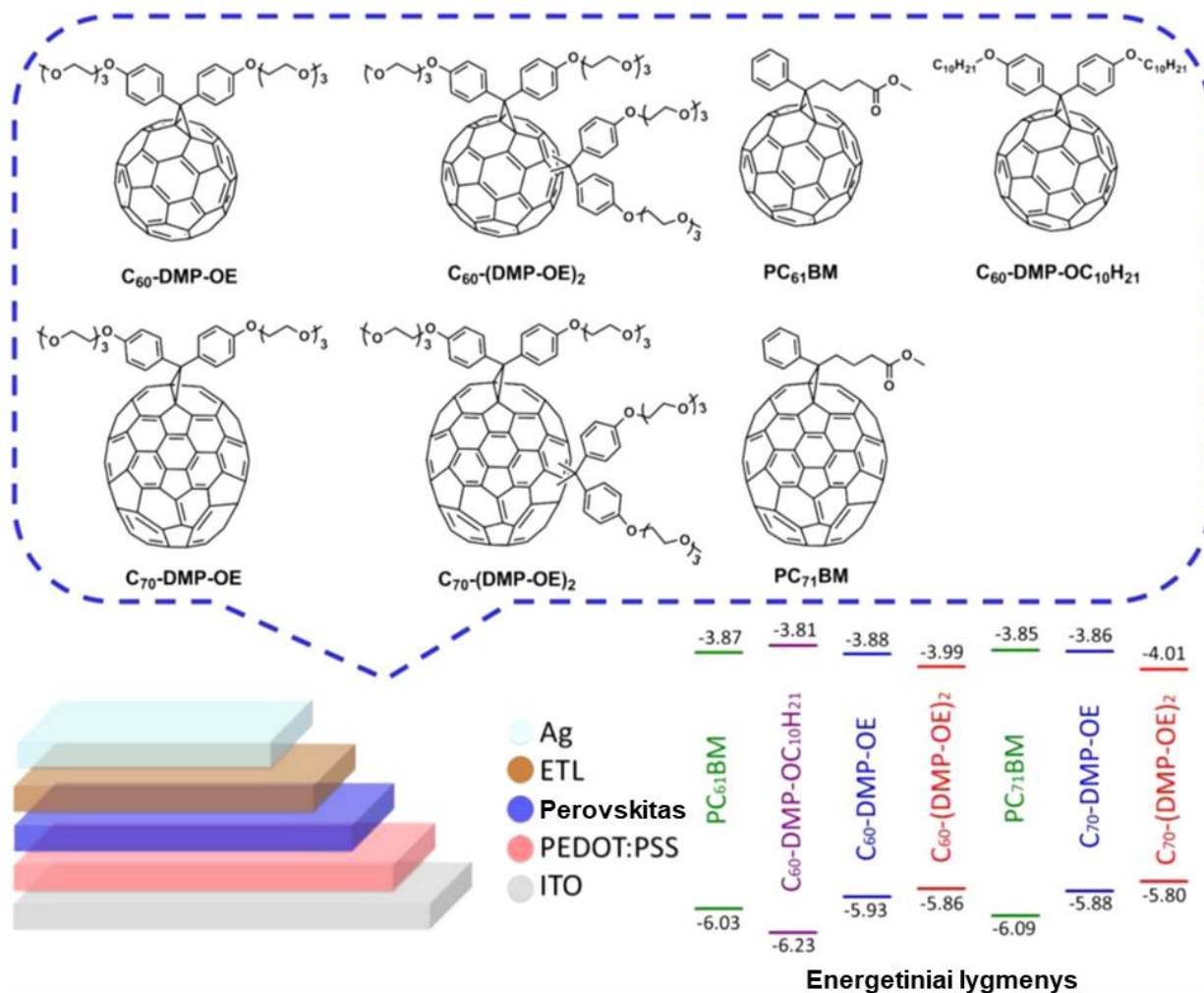
užpildymo faktorių bei atviros grandinės įtampą.^[302] L. S. Zheng ir jo kolegos išsprendė greitos fullereno kristalizacijos problemą naudodami mišrų $C_{60}:C_{70}$ (santykiu 1:1) derinį. Prietaiso, paremto $C_{60}:C_{70}$, PCE buvo padidintas iki 14,04 % palyginti su įrenginiu, kuriame naudotas tik PCBM (13,74 %). Pagrindinis šio efektyvumo padidėjimo veiksnys buvo didesnis $C_{60}:C_{70}$ mišinį sudarančių molekulių judrumas.^[303]

Ribotas PCBM tirpumas aromatinuose tirpikliuose aplinkos sąlygomis gali trukdyti pasiekti reikiamą sluoksnio storį fotovoltinėse sistemose. Tačiau šio fullereno darinio tirpumą galima pagerinti taikant tam tikras struktūrines modifikacijas. H. Bolink ir jo bendradarbiai naudojo įvairius fullereno darinius – PCBM, PCBH, PCBB, IPB ir IPH (**26 pav.**) – kaip sluoksnius, atsakingus už elektronų pernašą ir skylių blokavimą PSC. Saulės elementai, sukurti naudojant metil-PCBM, pasižymėjo pagerėjusia sluoksnio morfologija, dėl ko padidėjo ir bendras įrenginio našumas. Tuo tarpu IPB ir IPH pagrindu sukurti prietaisai demonstravo padidėjusį srovės tankį, atviros grandinės įtampą bei efektyvumą, kas siejama su sumažėjusiu krūvininkų rekombinacijos greičiu.^[304] Todėl galima daryti išvadą, kad atidžiai parinktas tinkamas fullereno darinys yra itin svarbus siekiant pagerinti fotovoltinį atsaką.



26 pav. n-tipo fullereno darinių cheminės struktūros: PCBM, PCBB, PCBH, IPB, IPH^[304]

Y. Cao ir bendraautoriai susintetino fullereno darinius – C_{60} -DPM-OE, C_{60} -(DPM-OE)₂, C_{70} -DPM-OE ir C_{70} -(DPM-OE)₂ (**27 pav.**), kurie buvo gauti sujungus difenilmetanofullereno fenilo grupes su oligoeterio grandinėėmis. Vėliau šie dariniai buvo panaudoti kaip ETL plokščios heterosandūros PSC. Prietaisai, kuriuose naudoti C_{60}/C_{70} -DPM-OE junginiai, pasiekė 16 % efektyvumą. Nustatyta, kad šių sintetinių fullereno darinių pagrindu sukurti prietaisai pasižymėjo net 23 % geresniu efektyvumu, palyginti su $PC_{71}BM$ pagrindu sukurtais analogais. Toks pagerėjimas gali būti siejamas su dviem veiksniais: metalo katodo darbinės funkcijos sumažėjimu bei perovskito sluoksnio pasyvavimu, kurį paskatino elektronais turtingos oligoetilenos grandinės, esančios C_{60}/C_{70} -DPM-OE junginiuose. Sandūros srityse organinių grandinių įvairovė leido modifikuoti medžiagos savybes – tokius parametrus kaip energetiniai lygmenys, krūvininkų judrumas ir paviršiaus energija.^[305]



27 pav. Fulereno darinių su oligoeterių grandinėėmis cheminės struktūros, jų energetinių lygmenų išsidėstymas ir naudoto prietaiso schematinė sandara^[305]

Vis dėlto, fulerenu pagrįsti ETM sluoksniai pasižymi tam tikrais esminiais trūkumais. Dėl įvairių švino ir alavo halogenidų perovskitų, naudojamų perovskitiniuose saulės elementuose, jų laidumo juostos vertė labai varijuoja – nuo $-3,36$ eV (MASnCl_3) iki $-4,74$ eV (FAPbI_3).^[306] Tačiau fulereno pagrindu susintetintų medžiagų LUMO vertės reguliavimas yra įmanomas tik siaurame intervale, kadangi sąveika tarp fulereno karkaso ir jo pakaitų yra ribota.^[307] Tai savo ruožtu riboja galimas perovskito aktyviojo sluoksnio ir ETM derinių kombinacijas. Be to, fulerenai pasižymi santykinai prastu morfologiniu stabilumu dėl silpnų tarpmolekulinių sąveikų kieto kūno fazėje, o tai neigiamai veikia šių prietaisų stabilumą. Galiausiai, aukšta fulereno darinių sintezės ir gryninimo kaina tebėra viena iš pagrindinių kliūčių jų komercinio taikymo plėtrai.^[308,309]

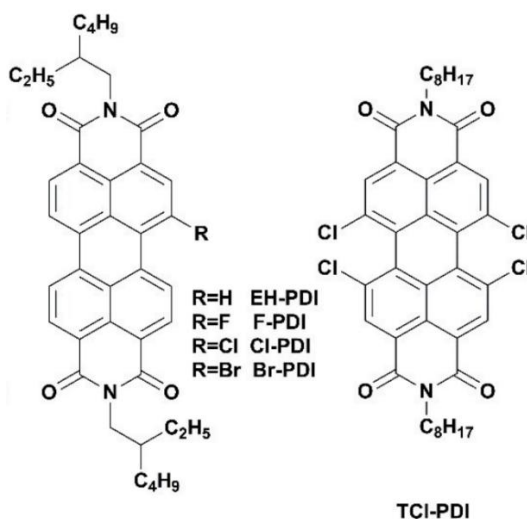
4.1.3.5.3.2.3 Kitos organinės medžiagos

- Rileno diimidai

Rileno molekulė savo galinėse padėtyse turi dvi diimidines grupes. Rileno diimidai, pasižymintys konjuguota plokščia struktūra, išsiskiria reikšmingu cheminiu ir terminiu stabilumu, o taip pat suteikia

pranašumą dėl nebrangios ir nesudėtingos gamybos. Be to, rileno diimidai turi dar vieną svarbią savybę – juose yra keletas lengvai modifikuoti jų struktūrą leidžiančių funkcionalizuotų vietų reakcijoms. PDI (perileno diimidai) ir NDI (naftaleno diimidai) priklauso n-tipo rileno diimidų klasei, kuri pasižymi reguliuojamomis optoelektrinėmis savybėmis.^[310,311]

C. T. Chen su bendraautoriais atliko monohalogenintų perileno diimidų H-PDI, F-PDI ir Br-PDI (28 pav.) sintezę. Šios medžiagos vėliau buvo panaudotos kaip elektronų pernašos sluoksniai PSC. Įrenginys, kuriame Br-PDI buvo derinamas su ZnO nanodalelėmis kaip katodo buferiniu sluoksniu, parodė 10,5 % efektyvumą, o palyginimui, analogiškas įrenginys su PC₆₁BM/ZnO pasiekė 11,1 % efektyvumą. Įrenginiai, kuriuose kaip ETL buvo naudojami F-PDI ir H-PDI, pasižymėjo prastesniu fotovoltiniu atsaku palyginti su Br-PDI pagrindu veikiančiais prietaisais. Prastas šių įrenginių efektyvumas gali būti siejamas su mažesniu F-PDI tirpumu, lėmusiu nekokybišką plėvelės susidarymą, bei ribotu H-PDI elektronų judrumu ir laidumu. Priešingai, Br-PDI demonstravo geresnes plėvelės morfologijos ir krūvininkų pernašos savybes, dėl ko šis darinys pasirodė esąs efektyvesnis ETL pasirinkimas.^[312]

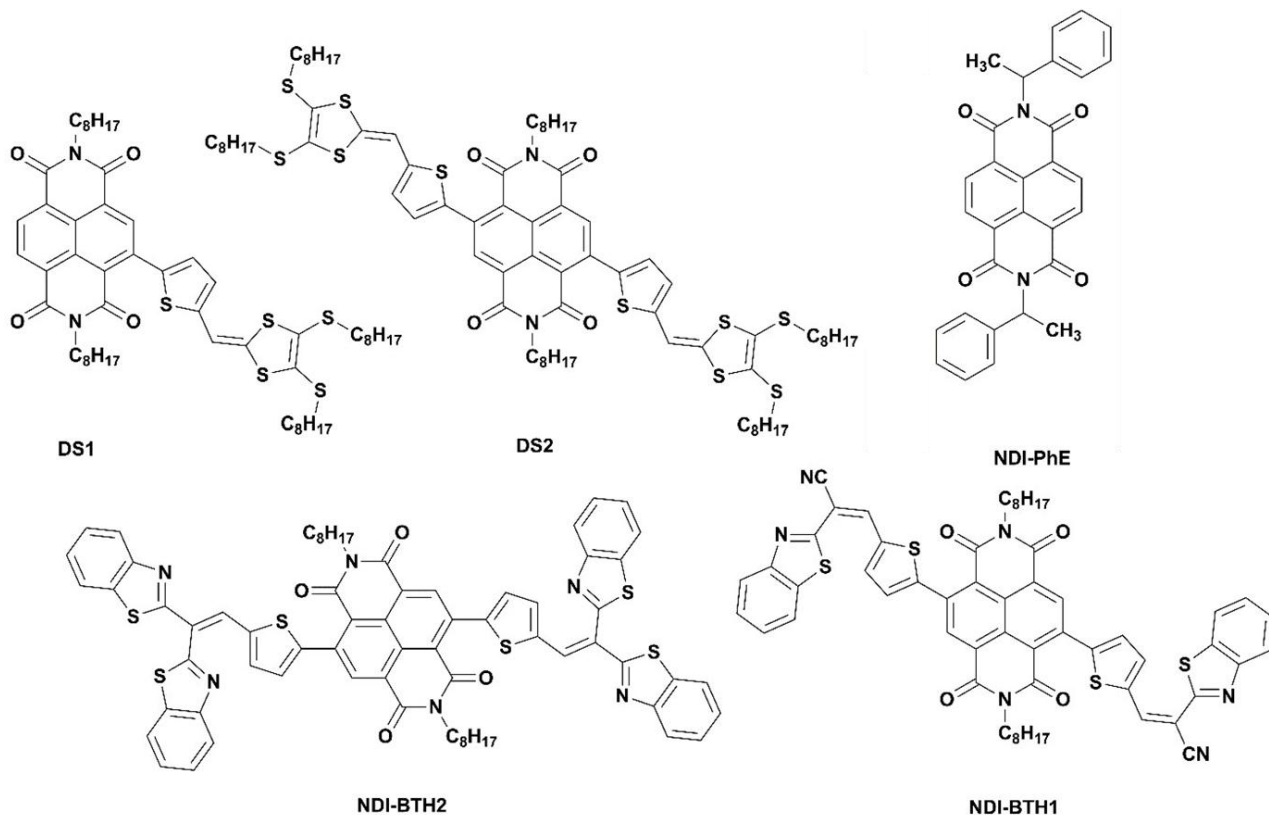


28 pav. Įvairius halogenų pakaitus turinčios PDI cheminės struktūros^[313]

Q. Ling su bendraautoriais plokščios architektūros PSC gamybai kaip ETM panaudojo TCI-PDI (28 pav.). Įrenginys, kuriame naudotas TCI-PDI, pasiekė 14,73 % PCE, o tai buvo aukštesnis rezultatas nei c-TiO₂ pagrindu veikiančio įrenginio, kurio našumas siekė 12,78 %. Šis veikimo pagerėjimas siejamas su sumažėjusia rekombinacija, kuri buvo pasiekta dėl geresnio energetinių lygmenų suderinimo TCI-PDI ir perovskito sandūroje.^[314]

Naftaleno diimidai yra perileno diimidų analogai, kuriuose perileno branduolys pakeistas naftaleno branduoliu. NDI fotoelektrinės savybės pasižymi dideliu panašumu į PDI savybes. Dėl platesnės draudžiamosios juostos, palyginti su PDI, NDI laikomi labiau tinkamais elektronų pernašos sluoksniais n-i-p tipo perovskitiniuose įrenginiuose. Daugelis NDI savybių, įskaitant stabilumą, tirpumą ir krūvininkų pernašą, gali būti pagerintos modifikuojant jų π - π sąveiką naudojant ekonomiškus sintezės metodus. Analogiškai monomerinių NDI tarpmolekulinė sąveika gali būti koreguojama įvedant N-pakaitus arba šoninius pakaitus. Perovskito sluoksnio defektų pasyvavimas NDI struktūrose gali būti pasiekiamas įterpiant tokius heteroatomus kaip deguonis (O), siera (S) ar azotas (N).^[315,316]

Atsižvelgdami į sieros atomų pasyvinamąjį poveikį, Q. Zhang ir kt. susintetino du naujus ditiafulvenilo pagrindu sukurtus naftalendiimidų darinius (DS1 ir DS2, **29 pav.**). Lyginant pastaruosius tarpusavyje, su DS1, DS2 turėjo dvi tiofeno grupes ir daugiau sieros atomų, todėl galėjo efektyviau pasyvuoti nekoordinuotus švino defektus perovskito paviršiuje. Dėl šios priežasties DS2 pagrindu veikiančių perovskitinių saulės elementų našumas pasiekė 11,4 % ir buvo artimas PCBM pagrindu veikiančių prietaisų efektyvumui (13,5 %).^[317]



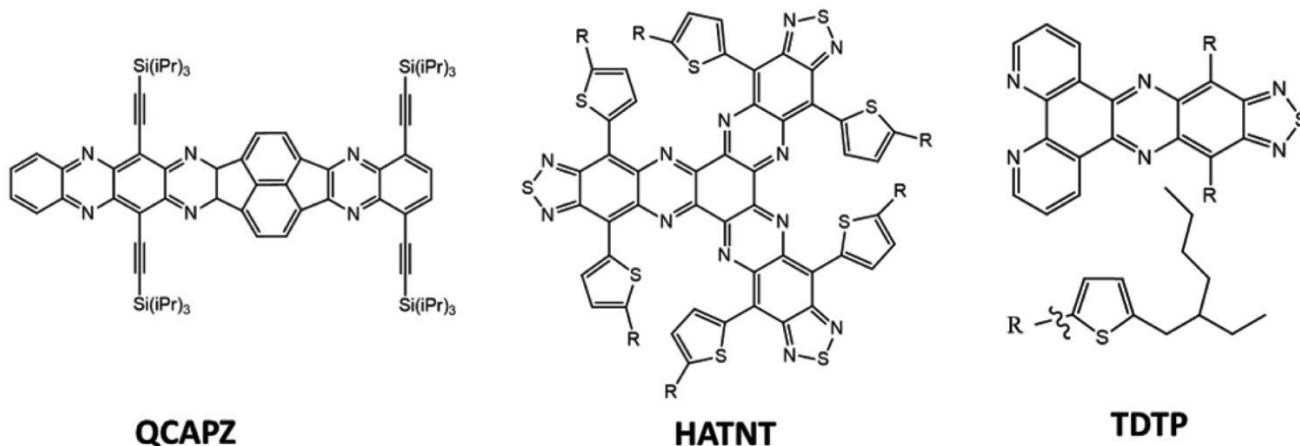
29 pav. Įvairių NDI pagrindu susintetintų elektronus pernešančių medžiagų cheminės struktūros^[317–319]

Remiantis šia strategija, autoriai sukūrė dar du benzthiazolio pagrindu modifikuotus NDI darinius NDI-BTH1 ir NDI-BTH2, kurių struktūrinės formulės pavaizduotos **29 pav.** NDI-BTH2, turintis keturis benzthiazolio pakaitus, pasižymėjo didesniu elektronų mobilumu ir stipresniu pasyvavimu, todėl šio junginio pagrindu sukurti PSC pasiekė didesnę našumą – 15,4 %. Šis darbas parodė, kad benzthiazoliu modifikuotų NDI junginių taikymas yra perspektyvi kryptis siekiant pagerinti perovskitinių saulės elementų efektyvumą.^[318] O-P. Kwon ir bendraautorių pasiūlyta molekulių projektavimo metodika, paremta homochiralinių asimetriškos formos grupių taikymu NDI-PhE (**29 pav.**) sintezei, parodė reikšmingus pranašumus. Autoriai įrodė, kad toks požiūris užtikrina aukštą NDI-PhE tirpumą įvairiuose organiniuose tirpikliuose. Be to, pagerintos ir kitos susintetintos medžiagos savybės – plėvelių formavimo geba bei krūvininkų pernašos charakteristikos – leido sukonstruoti įrenginiui pasiekti maksimalią efektyvumo reikšmę – 20,5 %. Palyginimui, PCBM pagrindu veikiančių analogiškų įrenginių PCE siekė 20,2 %.^[320]

- Azaceno dariniai

Azaceno dariniai pastaruoju metu sulaukė gana didelio dėmesio dėl jų taikymo organinės elektronikos srityje, įskaitant n-tipo lauko tranzistorius, organinius bei perovskitinius saulės elementus. Tokį susidomėjimą nulėmė puikios šių junginių krūvio pernašos savybės.^[321] Dėl natūralaus elektronų trūkumo pirazinai, esantys azaceno struktūroje, įtakoja gerą n-tipo elektronų pernašą. Vis dėlto gana aukštas LUMO energetinis lygmuo ir prastos tirpumo savybės riboja šių junginių panaudojimą PSC.^[322] Siekiant spręsti šias problemas azaceno darinių optimizavimui skirti dabartiniai tyrimai daugiausia orientuoti į įvairių sieros turinčių pakaitų įvedimą.

Q. Zhang ir bendraautoriai sėkmingai susintetino azaceno darinį, žinomą kaip QCAPZ, ir įtraukė šią medžiagą į invertuotą perovskitinių saulės elementų struktūrą. Naudojant QCAPZ, pavyko pasiekti 10,26 % PCE.^[323] Vėliau tie patys bendraautoriai panaudojo n-tipo sieros turintį azaceno darinį, vadinamą TDTP, invertuotuose plokščios sandaros PSC. Prietaisas, kuriame buvo įtrauktas TDTP, parodė 18,2 % efektyvumą, tuo tarpu prietaiso, paremto PCBM, PCE siekė 17 %. Šio tyrimo metu užfiksuotas pagerėjęs našumas buvo siejamas su stipresne TDTP ir perovskito paviršiaus sąveika.^[324] Įrodžius sieros ir švino (S–Pb) sąveikos svarbą bei sieros gebėjimą pasyvuoti perovskito sluoksnio paviršiaus defektus, buvo susintetintas dar vienas naujas azaceno darinys HATNT, kurio judris siekia net $1,73 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dėl gerai suderintų LUMO ir HOMO energetinių lygmenų su perovskito sluoksnio laidumo ir valentinėmis juostomis, prietaisai, kuriuose HATNT buvo naudojamas kaip ETL, pasiekė 18,2 % efektyvumą ir nerodė jokios histerezės.^[325] Tekste aprašytų azaceno darinių cheminės formulės yra pavaizduotos **30 paveiksle**.



30 pav. Azaceno darinių, naudojamų kaip ETL, cheminės struktūros^[326]

Nors perovskitiniai saulės elementai su organiniais elektronų pernašos sluoksniais jau pasiekė gana aukštą efektyvumą, vis dar yra reikalinga įdėti daug pastangų siekiant užtikrinti jų pramoninę, plataus masto gamybą. Labai svarbu sukurti paprastas naujų efektyvių organinių ETM sintezės metodikas, kurios sumažintų PSC gamybos sąnaudas ir palengvintų jų komercializaciją. Taip pat būtina koreguoti organinių elektronų pernašos medžiagų LUMO ir HOMO energetinius lygmenis, siekiant sumažinti atviros grandinės įtampos nuostolius bei optimizuoti elektronų ekstrakciją iš perovskito sluoksnio, kas galėtų dar labiau priartinti prietaisų fotovoltinius parametrus prie teoriškai apskaičiuotų ribų. Organiniai ETL turėtų pasižymėti aukštu elektronų judrumu ir dideliu atsparumu šilumai, drėgmei

bei šviesai. Be to, organinės elektronų pernašos medžiagos turėtų būti pajėgios pasyvuoti antisaitinius defektus (PbI_3^-) perovskito sluoksnio paviršiuje.

4.1.3.5.3.3 Šviesą absorbuojantis perovskito sluoksnis

Pradiniame perovskitinių saulės elementų vystymosi etape dėl jų paprastumo buvo plačiai tyrinėjamos ABX_3 sudėties perovskitų struktūros su vienu A, B ir X jonų tipu (pavyzdžiui, MAPbI_3 , FAPbI_3 , CsPbI_3). Vis dėlto šie perovskitai neparodė aukščiausių efektyvumo ir stabilumo rezultatų PSC.^[327] Pavyzdžiui, MAPbI_3 yra viena iš plačiausiai ištirtų paprastų vieno A katijono perovskito sudėčių, tačiau naudojant šią struktūrą sudėtinga pasiekti PCE, viršijantį 21 %.^[328,329] Kita vertus, dėl higroskopiško ir lakiosiomis savybėmis pasižyminčio MA^+ katijono ši sudėtis linkusi negrįžtamai irti ir pereiti į kitą fazę veikiant aplinkos sąlygoms, tokioms kaip drėgmė, deguonis, šiluma ir šviesa, o tai riboja ilgalaikį MAPbI_3 pagrįstų PSC veikimą ir terminį stabilumą.^[330,331] Atsižvelgiant į šias problemas, FA^+ arba Cs^+ katijonai buvo naudojami kaip alternatyva MA^+ katijonui MAPbI_3 struktūroje, sukuriant FAPbI_3 ir CsPbI_3 junginius, kurie pagerino saulės elementų veikimo temperatūros ribas iki daugiau nei 80 °C.^[332,333] Be šiluminio stabilumo, FAPbI_3 ir CsPbI_3 pasižymi atitinkamai 1,48 eV ir 1,73 eV pločio draudžiamosiomis juostomis, todėl jie yra puikūs kandidatai būti panaudoti vienos sandūros ir tandeminiuose saulės elementuose.^[334] Vis dėlto, pagrindiniu iššūkiu išlieka fazės nestabilumas, nes juodoji perovskito fazė šiuose junginiuose kambario temperatūroje pereina į nefotoreaktyvią geltonąją fazę.^[335,336]

Dalinis A pozicijos katijono pakeitimas MAPbI_3 , FAPbI_3 ar CsPbI_3 plėvelėse buvo plačiai taikomas siekiant suvaldyti fazės stabilumą, atsparumą drėgmei ir šilumai taip pat norint sureguliuoti jų optines savybes.^[337–339] Nors tiek gryno MA, tiek FA pagrindu sudarytos perovskitų kompozicijos yra jautrios aplinkos poveikiui, dvigubi A katijono perovskitai, tai yra MA^+ ir FA^+ mišinio pagrindu suformuoti junginiai, parodė didelį potencialą kristalinės gardelės stabilizavimui.^[340,341] Šiuo aspektu M. Grätzel ir bendraautoriams pavyko pasiekti grynos juodosios fazės dvigubo katijono perovskito kompoziciją, naudojant nuoseklaus nusodinimo metodą, kai PbI_2 plėvelės buvo mirkomos FA^+ ir MA^+ katijonų mišinio tirpale.^[342] Optimizuota dvigubo katijono perovskito kompozicija $\text{MA}_{0.6}\text{FA}_{0.4}\text{PbI}_3$ pasiekė 14,9 % PCE, kuris yra gerokai didesnis nei grynų MAPbI_3 ir FAPbI_3 pagrindu sukurtų saulės elementų, kurių PCE buvo, atitinkamai, 12,5 % ir 11,0 %. Kita vertus, M. K. Nazeeruddin ir bendra autoriai parodė, kad įtraukus 10 % FA^+ katijonų (didesnių už MA^+), pagerėjo MAPbI_3 perovskito kristališkumas ir kompozicijos vientisumas, o tai lėmė pagerėjusį prietaiso efektyvumą, kuris viršijo 20 %.^[343] Kaip jau minėta, MA katijonas dėl savo lakiųjų savybių gali nesunkiai pasišalinti iš $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ kristalinės struktūros, kas nulemia prastą jų foto- ir terminį stabilumą, tuo tarpu grynai neorganiniai, cezio pagrindu sukurti perovskitai pasižymi puikiu terminiu stabilumu.^[344] Be to, mažesnis cezio jonų spindulys (1,81 Å), palyginti su MA (2,70 Å) ir FA (2,79 Å) jonais, leidžia slopinti geltonosios fazės susidarymą mišrių katijonų perovskitų plėvelėse. Be fazės stabilumo $(\text{Cs})_x(\text{FA})_{1-x}\text{PbI}_3$ kompozicijos taip pat pasižymi geresniu terminiu ir fotostabilumu, kurį lemia kuboktaedrinės A pozicijos sumažėjimas dėl mažo Cs^+ dydžio, dėl ko sustiprėja cezio sąveika su jodo atomais $[\text{PbI}_6]^{4-}$ oktaedruose bei sumažėja gardelės matmenys. Šiuo aspektu N. G. Park ir bendra autoriai parodė, kad pakeitus 10 % FA^+ jonų Cs^+ jonais gryno FAPbI_3 sudėtyje, t. y. $\text{FA}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{PbI}_3$, pasiekiamas mažesnis fotodegradacijos laipsnis nuolatinio apšvietimo sąlygomis bei geresnis atsparumas drėgmei esant pastoviam 85 % santykiniam drėgnumui.^[342]

Nepaisant FA/MA perovskito pasiekto aukšto fotovoltinio našumo, išgauti FA/MA perovskitą be jokių geltonosios fazės pėdsakų vis dar išlieka sudėtinga užduotis.^[342,345,346] Todėl naujų kompozicijų kūrimas, leidžiantis pasiekti gryną juodąją fazę dvigubų katijonų sistemose, nepakenkiant kitiems parametrams, yra itin svarbus tolesnei perovskitinių saulės elementų plėtrai. Siekdami išspręsti šią problemą, M. Grätzel ir bendraautorai pasiūlė įtraukti trečiąjį katijoną – cezį – į FA/MA sistemą. Įvedus nedidelį kiekį Cs (5–15 %) į FA/MA perovskitą, išnyksta fotoneaktyvi heksagoninė δ fazė ir kubinė PbI_2 fazė. Trigubo katijono perovskito sluoksniai parodė geresnį terminį stabilumą ir didesnę rezultatų atsikartojamumą PCE atžvilgiu, palyginti su dvigubo katijono analogais, o tai yra itin svarbu tolesnei ekonomiškai efektyviai PSC gamybai.^[347] Šių tyrimų rezultatas – optimizuotas 21,1 % PCE ir apie 18 % po 250 valandų darbinėmis sąlygomis. T. Miyasaka grupė taip pat patvirtino Cs/MA/FA trigubo katijono perovskito sudėties tvirtumą atsikartojamumo, efektyvumo ir stabilumo atžvilgiais. Jie parodė, kad aukštos kokybės trigubo katijono perovskito sluoksnius galima gaminti net įprastoje aplinkoje (<25 % santykinės drėgmės) be būtinybės naudoti inertinę atmosferą, o skirtingi antitirpikliai nedarė reikšmingos įtakos sluoksnio morfologijai. Be to, pagaminti trigubo katijono PSC pasiekė daugiau nei 20 % PCE ir išsaugojo išskirtinį ilgalaikį stabilumą (iki 18 savaičių) įprastomis oro sąlygomis, esant 20–35 % santykiniai drėgmei.^[348]

Dar didesnę sudėtingumą A katijono sudėčiai suteikė papildomo katijono įvedimas į trigubo katijono perovskitus, siekiant pagerinti jų stabilumą ir efektyvumą. M. Saliba ir bendraautorai pirmieji pristatė keturgubo katijono perovskitus, pridėdami nedidelį kiekį rubidžio (Rb) katijonų į Cs/MA/FA sistemą, t. y. $\text{Rb}_x(\text{CsMAFA})_{(100-x)}$ (kur x išreiškiamas procentais), siekdami dar labiau sustiprinti jau pasiektą stabilumą ir krūvininkų pernašą trigubo katijono perovskituose. Remiantis rentgeno kristalografijos (XRD) duomenimis, optimaliausia Rb jonų koncentracija buvo nustatyta 5 %, nes tokiuose mėginiuose nebuvo aptikta PbI_2 ar geltonosios fazės smailių. Sukonstruotas PSC su $\text{Rb}_{5\%}(\text{CsMAFA})_{95\%}$ sudėtimi pasiekė itin aukštą 21,6 % efektyvumą. Be šio išskirtinai aukšto PCE, ši tvirta Rb pagrindu sukurta perovskito sudėtis parodė didelį prietaiso stabilumą net ir ekstremaliomis sąlygomis – 85 °C temperatūroje, su nuolatiniu apšvietimu, sekant maksimalaus galios taško (MPP) režimu 500 valandų, prietaisas išlaikė net 95 % pradinio savo našumo.^[349]

Halogenidų pakeitimas gali būti veiksmingas būdas reguliuoti perovskitinių medžiagų optoelektronines savybes. MAPbI_3 struktūroje jodidas (I^-) gali būti pakeistas tiek bromidu, tiek chloridu. Y. Liu ir bendraautorai ištyrė MAPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) optines savybes (fotoluminescencijos spektrus, energetinius lygmenis ir absorbcijos spektrus), priklausomai nuo halogenido rūšies. Pakeitus halogeną buvo stebimas staigus absorbcijos pokytis. Didėjant halogenido jono spinduliui, draustinė juosta atitinkamai mažėja: 2,97 eV – chlorui, 2,24 eV – bromui ir 1,53 eV – jodui.^[350]

MAPbBr_3 ir MAPbI_3 yra tinkami naudoti tiek tandeminiuose, tiek vienos sandūros įrenginiuose, tuo tarpu MAPbCl_3 yra labiau pritaikytas šviesą skleidžiančių prietaisų gamybai. Halogenidų maišymas perovskitų struktūrose suteikia papildomų privalumų, tokių kaip didesnis stabilumas, draustinės juostos reguliavimas ir pagerinta krūvininkų pernaša. H. J. Snaith ir bendraautorai parodė, kad perovskitas su halogenidų mišiniu $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$, sintetinamas tiesiog ore, pasižymi didesniu stabilumu, palyginti su grynu MAPbI_3 .^[350] S. Seok ir kolegos nustatė, kad į MAPbI_3 įterpus 20–29 % Br, perovskitinių įrenginių stabilumas taip pat ženkliai pagerėja, kartu išlaikydamas ir aukštą elementų efektyvumą.^[351]

Ateityje absorbuojančio perovskito sluoksnio tyrimai turėtų būti glaudžiai susieti su PSC veikimo efektyvumo ir ilgaamžiškumo gerinimu. Ypatingas dėmesys turėtų būti skiriamas naujų mišrių kompozicijų kūrimui, kurios užtikrintų struktūrinį stabilumą, efektyvią krūvininkų pernašą ir atsparumą

drėgmei bei temperatūros pokyčiams. Be to, būtina gilinti molekulinę degradacijos procesų supratimą ir kurti pažangias kapsuliavimo strategijas, kurios sumažintų aplinkos sąveikos poveikį perovskito sluoksniui. Siekiant spartesnės PSC plėtros, svarbu diegti pagreitintas testavimo metodikas bei vykdyti ilgalaikius bandymus realiomis eksploataavimo sąlygomis.

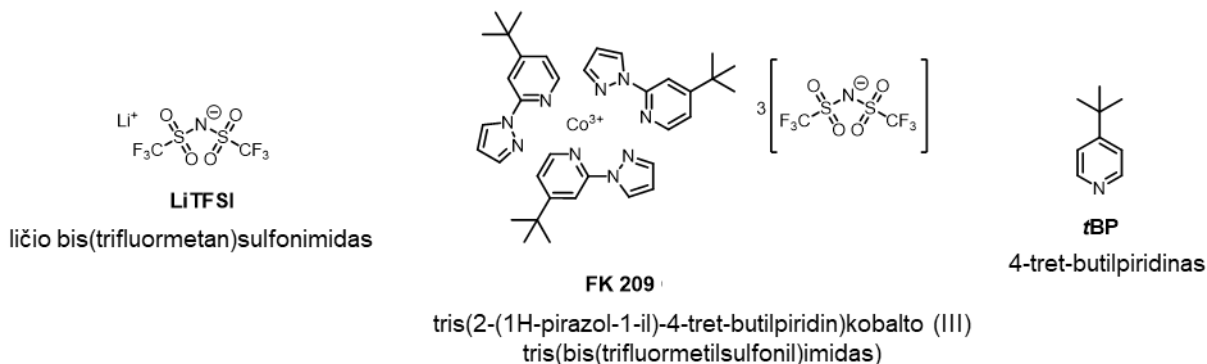
4.1.3.5.3.4 Skyles pernešančios medžiagos

Siekiant aukšto efektyvumo perovskitiniuose saulės elementuose skyles pernešančios medžiagos (HTM) yra nepakeičiamas komponentas, kuris atlieka kelias esmines funkcijas: blokuoja elektronų pernašą į anodą, surenka šviesos sužadintas skyles iš perovskito sluoksnio ir perneša jas į galinį metalo elektrodą, taip pat užkerta kelią tiesioginiam kontaktui tarp perovskito sluoksnio ir metalo elektrodo, siekiant pagerinti prietaiso stabilumą. HTM nulemia perovskito kvazi-Fermio energetinių lygmenų skirtumą, todėl jos padidina skylių pernašos efektyvumą ir daro įtaką atviros grandinės įtampai.^[352–354] Efektyviam krūvininkų surinkimui taip pat yra itin svarbus šių medžiagų sluoksnio storis, kuris kinta priklausomai nuo taikomo formavimo metodo bei naudojamos HTM rūšies.^[355,356] Norint sėkmingai pritaikyti šias p-tipo medžiagas PSC, jų HOMO lygmuo turi būti mažiau energetiškas nei perovskito valentinė juosta. Be to, skylių laidininkas turi pasižymėti pakankamu skylių judrumu ($>10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ir būti atsparus įvairiems aplinkos veiksniams.^[357,358]

4.1.3.5.3.4.1 Organinės skyles pernešančios medžiagos

- Spiro-OMeTAD

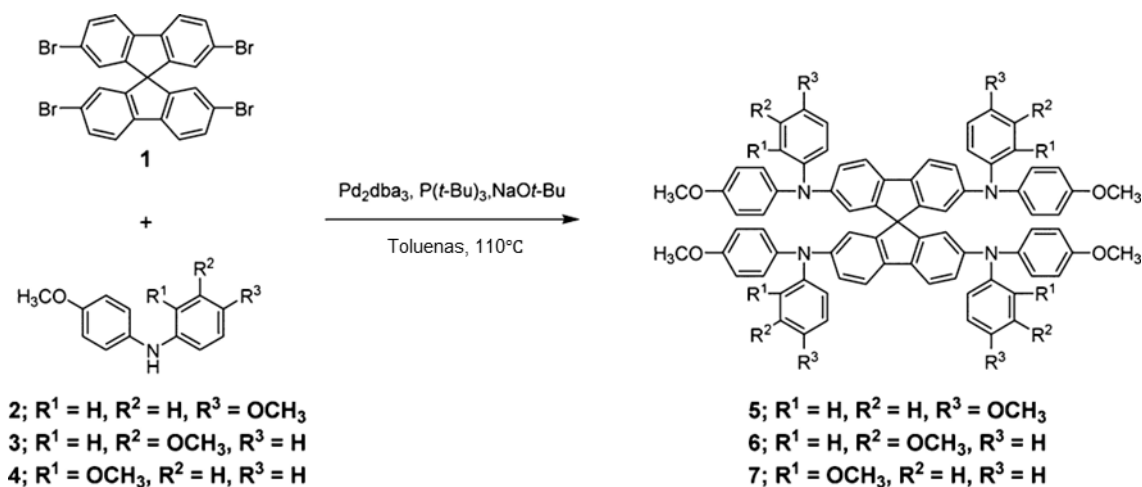
Spiro-OMeTAD pasižymi aukšta stiklėjimo temperatūra (T_g), amorfiška prigimtimi ir tinkamais energetiniais lygmenimis. Tarp daugybės skyles pernešančių medžiagų, naudojamų perovskitiniuose saulės elementuose, ši medžiaga išlieka dominuojanti. Vis dėlto spiro-OMeTAD skylių dreifinis judris (μ_h) pagal erdvinio krūvio ribotų srovių modelį (SCLC) buvo įvertintas tik apie $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Optimaliai pridėdant tokių priedų kaip Li-TFSI ir tBP, šį rodiklį galima pagerinti daugiau nei dešimteriopai. Nustatyta, kad šis judrio pagerėjimas susijęs su Li^+ jonų sukeltu padidėjusiu struktūriniu netvarkingumu, o tBP priedas pagerina Li-TFSI tirpumą, taip užtikrindamas homogeniškos spiro-OMeTAD plėvelės susidarymą. Be to, nedidelių kobalto ar antimonio pagrindu sukurtų druskų, tokių kaip tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-tret-butilpiridin)kobalto (III) tris(bis(trifluormetilsulfonil)imido) (FK209) ir $\text{N}(\text{PhBr})_3\text{SbCl}_6$, įtraukimas į Li-TFSI ir tBP legiruotą spiro-OMeTAD dar labiau padidina elektrinį jo laidumą.^[359] Dažniausiai naudojamų priedų struktūrinės formulės pavaizduotos **31 pav.**



31 pav. Dažniausiai Spiro-OMeTAD legiravimui naudojamų priedų cheminės struktūros^[360]

Dėl šių patobulinimų ir ypač kartu tobulinant šviesą sugeriančias medžiagas bei gamybos procesus spiro-OMeTAD pagrindu gaminamų PSC efektyvumas buvo ženkliai padidintas, todėl su priedais naudojamas spiro-OMeTAD tapo plačiausiai naudojama HTM PSC technologijoje.

2014 metais N. J. Jeon ir bendraautoriai susintetino tris spiro-OMeTAD darinius, kuriuose dvi metoksigrupės buvo trijose skirtingose padėtyse: *orto*-, *meta*- ir *para*- (**32 pav.**). Šie dariniai, legiruoti Li-TFSI ir tBP, buvo panaudoti kaip HTM mezoskopiniuose PSC. Įrenginiai, kuriuose buvo naudojamas *o*-OMe pakaitus turintis spiro-OMeTAD, pasiekė gerokai aukštesnį PCE (16,7 %), palyginti su kitais dariniais.^[361] 2016 m. D. Bi ir kolegės pademonstravo mezoskopinius PSC, kuriuose buvo naudojamas spiro-OMeTAD kartu su Li-TFSI, tBP ir FK209 priedais. Jie pritaikė naują vieno žingsnio metodą perovskito sluoksniams formuoti iš mišraus FAI, PbI₂, MABr ir PbBr₂ tirpalo. Šiuose įrenginiuose pasiektas maksimalus efektyvumas buvo 20,8 %, o atvirosios grandinės įtampa – 1,18 V.^[362]



32 pav. Spiro-OMeTAD darinių sintezės schema^[361]

2017 m. Q. Jiang ir bendraautoriai tyrė likutinio PbI₂ kiekio įtaką spiro-OMeTAD pagrindu veikiančių prietaisų fotovoltinei charakteristikai. Jiems pavyko nustatyti, kad saikingas PbI₂ kiekis perovskito sluoksnyje prisidėjo prie stabilesnių ir efektyvesnių įrenginių. Naudojant tradicinės struktūros (n-i-p) plokščius PSC, turinčius nedidelį likutinį PbI₂ kiekį, buvo pasiektas 21,6 % PCE mažo dydžio (0,0737 cm²) ir 20,1 % didesnio dydžio (1 cm²) įrenginiuose.^[363] Vėliau, 2019 m., tie patys tyrėjai siekdami sumažinti defektus ir slopinti nespinduliuojamąją rekombinaciją perovskito paviršiuje pritaikė organinę halogenido druską – feniletilamonio jodidą (PEAI). PEAi tirpalas buvo tiesiogiai palietas ant mišraus perovskito sluoksnio nenaudojant papildomų apdorojimo etapų. PSC su legiruotu spiro-OMeTAD pademonstravo sertifikuotą 23,32 % PCE.^[364]

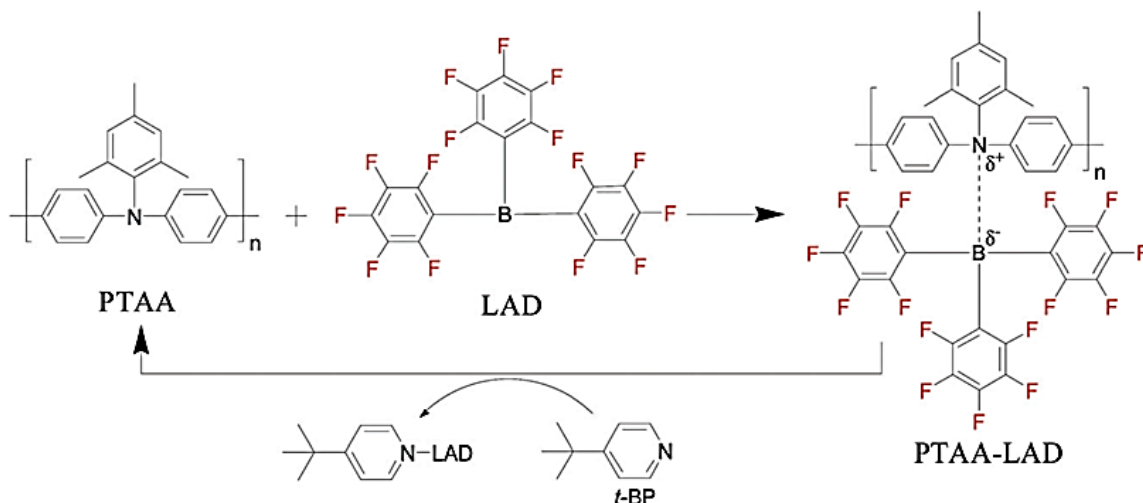
Ilgas (8–24 val.) spiro-OMeTAD oksidacijos procesas gali būti potencialus PSC nestabilumo ir prasto atsikartojamumo šaltinis dėl higroskopinių priedų pačiame spiro-OMeTAD sluoksnyje bei drėgmei jautraus perovskito sluoksnio, esančio po juo. F. Ma ir bendraautoriai savo tyrime panaudoję jodo molekulę kaip oksiduojantį priedą pademonstravo greitą spiro-OMeTAD oksidacijos metodą. Šis metodas leidžia reikšmingai padidinti spiro-OMeTAD sluoksnio laidumą ir skylių ištraukimo gebą per itin trumpą laiką net ir be deguonies poveikio. Naudojant jodu legiruotą spiro-OMeTAD, buvo pasiekti, kiek žinoma, aukščiausi įrenginių efektyvumo rezultatai – atitinkamai 25,44 % po trumpos (4 val.) oksidacijos ir 24,27 % aplinkoje be deguonies. Be to nustatyta, kad jodas padeda palaikyti stabilų

oksiduotą spiro-OMeTAD būseną, užtikrinančią pakankamą sluoksnio laidumą ir prisidedančią prie pagerinto elementų stabilumo.

Apibendrinant galima teigti, kad grynas spiro-OMeTAD jau yra jautrus terminei degradacijai saulės elementų veikimo temperatūrų diapazone, o dažniausiai šiam sluoksniui naudojami priedai (LiTFSI, tBP ir FK209) bei jų skilimo produktai gali būti higroskopiški, sukelti morfologinius pokyčius, garuoti, migruoti per PSC arba dalyvauti nepageidaujamose šalutinėse reakcijose. Be to, spiro-OMeTAD sudaro labai silpną barjerą priedų, elektrodų ir kitų PSC komponentų jonų migracijai. Net ir nedideli naudojamų priedų koncentracijos pokyčiai, taip pat aplinkos sąlygos – apšvietimo trukmė ir drėgmė, gali reikšmingai paveikti spiro-OMeTAD laidumą, blogindami rezultatų atsikartojamumą. Dėl šių stabilumo problemų PSC, kuriuose spiro-OMeTAD naudojamas kaip skylių pernašos sluoksnis, dažnai pasižymi trumpu tarnavimo laikotarpiu, ypač kai jie nėra papildomai apsaugoti kapsuliavimu.

- PTAA

Poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)aminas] (PTAA) taip pat yra dažnai naudojamas skyles pernešantis sluoksnis perovskitiniuose saulės elementuose. Kaip ir spiro-OMeTAD atveju, efektyvus PTAA veikimas priklauso nuo priedų naudojimo, o tai sukelia stabilumo problemų. 2017 m. S. Seok ir bendraautoriai naudojo PTAA su Li-TFSI ir tBP priedais kaip HTM, kuriant mezoskopinius PSC su suformuotu plonu perovskito sluoksniu. Tuo metu jie pasiekė aukščiausią prietaisų efektyvumą – 22,1 %, o 1 cm² dydžio elementams – 19,7 %.^[364] Buvo dedama daug pastangų siekiant pagerinti PTAA pagrindu sukurtų PSC stabilumą. 2018 m. J. Luo ir kolegės sukūrė hidrofobinį, fluoro atomų turintį, Luiso rūgšties pagrindu susintetintą priedą (LAD), kuriuo pakeitė tradiciškai naudojamus tBP ir Li-TFSI. Mezoskopiniai PSC, kuriuose PTAA ir LAD veikė kaip HTM, pasižymėjo puikiu užpildymo faktoriumi (net iki 0,81) ir aukštesniu PCE (19,01 %) lyginant su 17,77 %, pasiektu naudojant Li-TFSI/tBP legiruotą PTAA.^[365] PTAA ir LAD molekulinės struktūros galima rasti **33 pav.** Reikšminga paminėti, kad įrenginiuose su LAD buvo pastebėtas žymiai geresnis ilgalaikis stabilumas ir mažesnė *J–V* histerezė.



33 pav. Molekulinės PTAA ir LAD struktūros, bei grįžtamoji reakcija tarp Luiso bazės PTAA ir Luiso rūgšties LAD tirpale^[365]

Vėliau, 2020 m., tyrėjai toliau gilino savo žinias apie LAD ir pristatė infiltracinio difuzinio legiravimo (angl. *infiltrated diffusion doping*, INDD) metodą. Šiame tyrime pirmiausia buvo nusodinamas PTAA sluoksnis, o tuomet LAD buvo užnešamas iš tirpalo naudojant PTAA netirpinantį tirpiklį. Naudojant optimizuotą INDD metodą pagaminti PSC pasiekė aukštą 20,32 % efektyvumą, be to, prietaisas išlaikė net 93 % šio efektyvumo po 1500 valandų laikymo aplinkos sąlygomis be jokios kapsuliacijos, kas rodo išskirtinį ilgalaikį stabilumą.^[366]

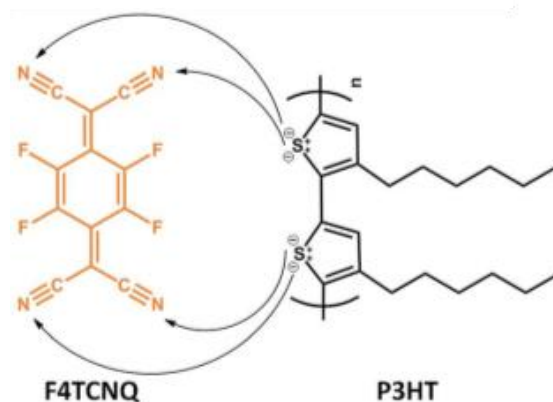
PTAA naudojamas kaip HTM ir p-i-n sandaros perovskitiniuose saulės elementuose, kuriuose kaip ETM dažniausiai yra pasirenkamas [6,6]-fenil-C₆₁-sviesto rūgšties metilesteris (PCBM), vietoje – PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioksitiofen)-poli(stirensulfonato)). Šios konfigūracijos įrenginiai paprastai pasižymi ilgu veikimo laiku ir beveik visišku histerezės nebuvimu. Vis dėlto jų PCE dažniausiai yra mažesnis nei tradicinės struktūros elementų. Pavyzdžiui, 2019 m. Z. Liu su kolegomis sukūrė CH₃NH₃PbI₃ pagrindu pagamintą saulės elementą, kuriame PTAA veikė kaip HTM, o PCBM – kaip ETM. Optimizavus perovskito prekursorių sudėtį ir tarpsluoksnį tarp PTAA ir PCBM, buvo pasiektas iki 1,26 V *V*_{OC} ir daugiau nei 20 % PCE.^[367] 2020 m. E. H. Sargent ir bendraautoriai pristatė ilgagrاندžių alkilaminų ligandų (AAL) panaudojimą invertuotos struktūros PSC. Jie nustatė, kad AAL pridėjimas į prekursoriaus tirpalą padėjo nuslopinti nespinduliuojamąją krūvio pernešėjų rekombinaciją ir pagerino mišrių katijonų bei mišrių halogenidų perovskito sluoksnio fotoelektrines savybes, kas leido pasiekti sertifikuotą 22,3 % PCE ir geriausią laboratorinį 23 % efektyvumo rezultatą.^[368]

Tačiau prieš pradėdant praktinį PTAA pritaikymą būtina išspręsti keletą problemų, kurios susijusios su šios medžiagos laidumu, tolygaus sluoksnio suformavimu, hidrofobišku paviršiumi bei kaina – tai pagrindiniai iššūkiai, su kuriais susiduria PTAA naudojantys tyrėjai. Todėl ateityje būtų galima susikonscentruoti į perovskito ir PTAA sąveikos gerinimą, optimizuojant substratą, ant kurio yra formuojamas PTAA sluoksnis. Komerciniam šios HTM pritaikomumui reikėtų ieškoti patikimesnių sluoksnio formavimo metodų, tinkamų didelio ploto prietaisų gamybai, kaip, pavyzdžiui, garinis nusodinimas arba purškimas.

- P3HT

Poli(3-heksiltiofenas) (P3HT) taip pat yra perspektyvi organinė skyles pernešanti medžiaga PSC, nes pasižymi dideliu krūvininkų judrumu, tinkamu draudžiamosios juostos pločiu, gerai atitinkančiu saulės šviesos spektrą, bei maža kaina. Tačiau įrenginiai, kuriuose P3HT naudojamas kaip HTM, dažniausiai pasižymi mažu konversijos efektyvumu dėl santykinai mažo laidumo. Todėl buvo atlikta daug tyrimų siekiant padidinti P3HT laidumą.

2016 m. Y. Zhang ir bendraautoriai pristatė F4TCNQ kaip efektyvų p-tipo priedą P3HT polimerui, kuris ženkliai pagerino jo tūrinį laidumą. Mezoporiniai perovskitiniai saulės elementai su legiruotu P3HT pasiekė 14,4 % efektyvumą, kuris buvo gerokai aukštesnis nei 10,3 %, naudojant P3HT be priedų.^[369] 2017 m. N. Nia kartu su bendraautoriais susintetino P3HT su skirtingomis molekulinėmis masėmis ir ištyrė jų poveikį PSC charakteristikoms. Tyrimo metu buvo nustatyta, kad įrenginiai, paremti didelės molekulinės masės (124 kDa) P3HT, pasižymėjo geresniu veikimu, pasiekdami vidutinį 16,2 % PCE. Šis pagerėjimas buvo siejamas su padidėjusiu P3HT šviesos sugerties efektyvumu ir ilgesne krūvininkų gyvavimo trukme didėjant jų molekulinei masei.^[370]



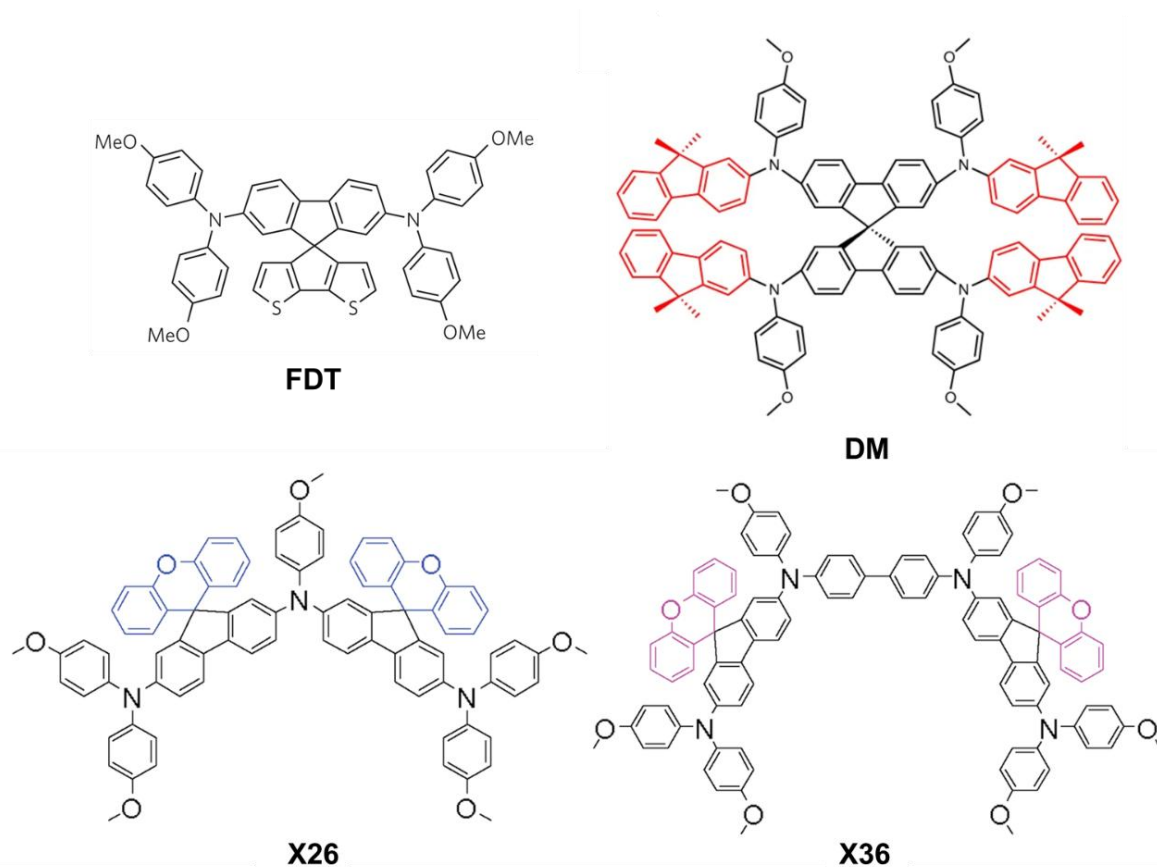
34 pav. Schematinė P3HT legiravimo su F4TCNQ schema^[369]

Išskirtinis proveržis buvo pasiektas 2019 m., kai E. Jung ir bendraautoriai sukūrė PSC, kuriuose kaip HTM naudotas nelegiruotas P3HT. Šiuose įrenginiuose perovskito sluoksnis buvo sudarytas iš siaurą draustinę juostą turinčio šviesą sugeriančio halogenido sluoksnio ir itin plono plataus draustinės juostos halogenido sluoksnio, padengto ant jo. Įrenginiai, paremti šia dvigubo halogenido sluoksnio architektūra, pasiekė sertifikuotą 22,7 % PCE ir maksimalų efektyvumą, siekiantį 23,3 %, bei turėjo nereikšmingą histerezę ($\pm 0,51$ %) ir gerą stabilumą. Be to, šie autoriai pademonstravo, kad tiek P3HT sluoksnio formavimas, tiek dvigubo halogenido konfigūracija gali būti pritaikomi didelio ploto moduluose, su kuriais buvo pasiektas 16 % PCE.^[371]

- Kitos organinės skyles pernešančios medžiagos

Be aukščiau aptartų tipinių organinių skyles pernešančių medžiagų, yra sukurta ir daugybė kitų organinių molekulių, skirtų naudoti PSC įtaisuose. Kai kurios iš jų leidžia pasiekti išpūdingą prietaisų efektyvumą, kitos pasižymi geru stabilumu arba žema kaina, tačiau šiame poskyryje daugiausia dėmesio skirsime aukštą įrenginių našumą padedančioms pasiekti HTM.

2016 m. M. Saliba ir bendraautoriai sukūrė naują HTM – 20,7'-bis(bis(4-metoksifenil)amin)spiro[ciklopenta[2,1-b:3,4-b']ditiofen-4,9'-fluoreną] (FDT). Naudojant šią medžiagą su Li-TFSI, FK209 ir tBP priedais, buvo pasiektas net 20,2 % PCE. Autoriai taip pat pabrėžė, kad FDT gali pakeisti tradicinį spiro-OMeTAD, nes ji gerai tirpsta toluene, mažiau toksiškame ir pigesniame tirpiklyje nei chlorbenzenas, kuris paprastai naudojamas spiro-OMeTAD tirpinimui.^[372] 2018 m. J. Zhang ir kolegės sukūrė dvi organines molekules su spiro[fluoren-9,9'-ksanteno] šoninėmis grupėmis. Kai sukurtos medžiagos X26 ir X36 buvo naudojamos vietoje spiro-OMeTAD HTL formavimui, buvo pastebėtas geresnis laidumas, pagerėjusi sluoksnio morfologija ir tinkamesnis energetinių lygmenų suderinamumas. PSC su legiruota X26 pasiekė 20,2 % PCE ir pasižymėjo puikiu stabilumu.^[373] N. Jeon kartu su kolegomis spiro-OMeTAD pagrindu susintetino fluorenilpakaitus turinčią HTM – N2,N2',N7,N7'-tetrakis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)-N2,N2',N7,N7'-tetrakis(4-metoksifenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2,2',7,7'-tetraaminą (DM), kuris pasižymi aukšta stiklėjimo temperatūra ir gerai suderintais energetiniais lygmenimis. Ši medžiaga, legiruota tBP ir Li-TFSI, buvo naudota mezoskopiniuose PSC. Optimizuoti prietaisai pasiekė sertifikuotą 22,6 % PCE ir geriausią 23,2 % efektyvumą bei puikų ilgalaikį stabilumą po 500 val. laikymo 60 °C temperatūroje.^[374] Šioje pastraipoje minimų HTM struktūrines formules galima rasti 35 pav.

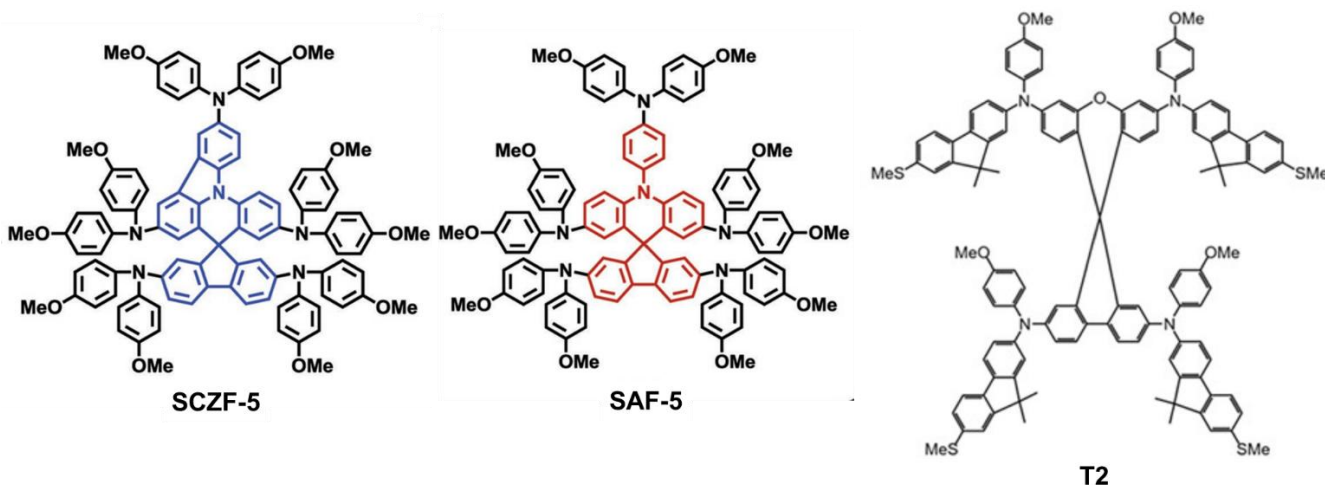


35 pav. Skyles pernešančių medžiagų: FDT, DM, X26 ir X36 struktūrinės formulės^[343,373,374]

2019 m. X. Zhu ir kolegės sukūrė naują karbazolo pagrindu veikiančią HTM – SCZF-5. Tuomet jie pagamino PSC įtaisus naudodami skirtingas HTM: SCZF-5, spiro-OMeTAD ir kitą karbazolo fragmento neturinčią struktūrą – SAF-5. Visos medžiagos buvo legiruotos su tBP ir Li-TFSI. Lyginant rezultatus, SCZF-5 pagrindu pagaminti PSC pasiekė aukštesnį PCE (20,10 %), palyginti su spiro-OMeTAD (19,11 %) ir SAF-5 (13,93 %) įrenginiais. Tai buvo paaiškinta tvirtu SCZF-5 molekulinės struktūros karkasu, kuris pagerino skylių pernašą ir sumažino HOMO energetinį lygmenį.^[375] Praėjusiais metais J. Zhou kartu su kolegomis pristatė naują HTM, pavadintą T2, kuri pranoksta net plačiai naudojamą spiro-OMeTAD. T2 pasižymi išskirtinėmis elektroninėmis, struktūrinėmis ir cheminėmis savybėmis, kurios pagerina skylių išgavimą ir sumažina krūvininkų rekombinaciją sandūros vietoje. Naudojant T2 kartu su termiškai išgarintais perovskito sluoksniais, buvo pasiektas net 26,41 % prietaisų efektyvumas. Be to, stiprios T2 sąveikos su gretimais sluoksniais padeda slopinti jonų migraciją, taip didindamos perovskitinių saulės elementų stabilumą.^[376] Šioje pastraipoje minimų HTM struktūrinės formules galima rasti **36 pav.**

Ateityje reikėtų orientuotis į naujų organinių skyles pernešančių medžiagų kūrimą, kurios užtikrintų ne tik aukštą skylių dreifinį judrį ir tinkamą energetinių lygmenų suderinamumą su perovskitu, bet ir pasižymėtų dideliu cheminiu bei morfologiniu stabilumu. Siekiant sumažinti ilgalaikes įrenginio stabilumo problemas ypatingas dėmesys turėtų būti skiriamas priedų atsisakymui arba jų pakeitimui mažiau higroskopiškais ir cheminę pusiausvyrą neišbalansuojančiais junginiais. Kad būtų užtikrintas tolygus sluoksnio padengimas didelio ploto paviršiuose taip pat būtina optimizuoti HTM sluoksnio

formavimo metodus, ypač taikant pigias ir pramonėje pritaikomas technologijas, tokias kaip purškimas ar garinimas.



36 pav. Skyles pernešančių medžiagų: SCZF-5, SAF-5 ir T2 struktūrinės formulės^[375,376]

4.1.3.5.3.4.2 Neorganinės skyles transportuojančios medžiagos

- Vario oksidas

Siekiant pagerinti PSC ilgalaikį stabilumą, perspektyvu yra naudoti organines HTM be priedų, tačiau dar efektyvesne strategija laikomas neorganinių medžiagų taikymas. Neorganinės HTM dažniausiai išsiskiria paprastu paruošimu, geru cheminiu stabilumu, aukštu skylių judriu ir maža kaina, todėl jos laikomos potencialiomis organinių HTM alternatyvomis, skirtomis stabilioms PSC konstrukcijoms naudoti.^[306,377] Vario (I) oksidas (Cu_2O) ir vario (II) oksidas (CuO) yra tipiškos neorganinės skyles pernešančios medžiagos, taikomos perovskitiniuose saulės elementuose. Be bendrų privalumų šios medžiagos taip pat pasižymi ir dideliu šviesos sugerties koeficientu bei yra plačiai naudojamos invertuotos sandaros PSC, dažnai pakeičiant PEDOT:PSS sluoksnį. 2016 m. W. Yu su bendraautoriais pristatė plokščios architektūros invertuotus PSC, kuriuose buvo panaudotas itin plonas p-tipo Cu_2O sluoksnis, paruoštas paprastu terminės oksidacijos metodu. Optimizuodami plėvelės storį kontroliuojant purškimo laiką, autorių sukonstruoto geriausio įrenginio PCE siekė 11,0 %. Šis rezultatas gautas dėl geros Cu_2O ir $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ energetinių lygmenų sąveikos, aukšto skylių dreifinio judrio ir ilgo krūvininkų gyvavimo laiko.^[378] H. Rao su bendraautoriais pranešė apie naują perovskito legiravimo metodą su chloru, kuris pagerino pastarojo sluoksnio morfologiją, padidino skylių dreifinį judrį ir sumažino tiek vidinius defektus, tiek krūvininkų rekombinaciją. PSC kaip šviesą sugeriantį sluoksnį naudojančių $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ir CuO_x plėvelę kaip HTL, efektyvumas siekė net 19 %.^[379] Vario oksidas yra naudojamas ir n-i-p sandaros PSC. 2019 m. C. Liu su bendraautoriais pasiūlė paprastą metodą, kaip perovskito paviršiaus modifikavimui naudoti silano junginius, leidžiančius modifikuoti vario (I) oksido kvantinius taškus. Modifikuotas Cu_2O sluoksnis buvo tiesiogiai nusodintas ant perovskito sluoksnio, o atitinkami PSC pasiekė didesnę efektyvumą, siekiantį net iki 18,9 % palyginti su 11,9 % efektyvumu nemodifikuoto Cu_2O pagrindu veikiančių elementų atveju.^[380]

- Vario (I) tiocianatas

Be bendrų privalumų, tokių kaip didelis cheminis stabilumas ir paprastas paruošimas, vario (I) tiocianatas (CuSCN) taip pat pasižymi puikiu skaidrumu regimajame spektro diapazone. Vis dėlto CuSCN tirpinimui įprastai naudojamas dietilsulfidas (DES) gali pažeisti perovskito sluoksnį, todėl tai riboja CuSCN tolesnį taikymą n-i-p tipo perovskitiniuose saulės elementuose. Dėl šios priežasties mokslininkai siekė sukurti CuSCN pagrindu veikiančius p-i-n konfigūracijos saulės elementus. 2015 m. S. Ye ir bendraautorai paruošė CuSCN sluoksnį elektrocheminio nusodinimo būdu, o vėliau greito nusodinimo-kristalizacijos metodu ant jo užnešė $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ plėvelę. Suformuotos perovskito plėvelės pasižymėjo nedideliu paviršiaus šiurkštumu, todėl CuSCN pagrindu sukurtiems saulės elementams pavyko pasiekti vidutinį 15,6 % ir aukščiausią net 16,6 % siekiantį įrenginių efektyvumą. Šie rezultatai taip pat siejami su dideliu skylių dreifiniu judriu, būdingu CuSCN skylių pernašos sluoksniui.^[381] Vėlesniais tyrimais įrodyta, kad naudojant tam tikras specialias strategijas galima veiksmingai sumažinti perovskito sluoksnio pažeidimus, atsirandančius CuSCN sluoksnio padengimo metu n-i-p tipo PSC. Arora ir bendraautorai 2017 m. pasitelkė greito tirpiklio pašalinimo metodą, kurio pagalba pavyko gauti kompaktiškus ir itin vientisus CuSCN sluoksnius, galinčius efektyviai išgauti ir pernešti krūvininkus. Mezoskopiniai PSC, kuriuose CuSCN buvo naudojamas kaip skylių pernašos sluoksnis, pasiekė daugiau nei 20 % efektyvumą ir pademonstravo gerą terminį stabilumą. Vis dėlto dėl CuSCN/Au sąsajos sukeltos degradacijos šių įrenginių veikimo stabilumas buvo ribotas. Siekiant išspręsti šią problemą, tarp CuSCN ir aukso sluoksnio buvo įterptas redukuoto grafeno oksido (rGO) tarp sluoksnis. Dėl šio sprendimo įrenginiai, naudojantys CuSCN ir rGO, pasiekė net 20,4 % efektyvumą.^[382] J. Kim ir bendraautorai siekdami užkirsti kelią sąsajos degradacijai ir pagerinti tiek prietaisų efektyvumą, tiek stabilumą pasiūlė panaudoti polidimetilsiloksaną (PDMS) kaip polimerinį tarp sluoksnį CuSCN pagrindu veikiančiuose perovskitiniuose saulės elementuose. Jie nustatė, kad PDMS sudarydamas cheminius ryšius, kurie pagerina skylių pernašą sąsajoje ir pasyvuoja ten atsirandančius defektus, gali chemiškai sąveikauti ir su perovskitu, ir su CuSCN. PSC įrenginiai su PDMS tarp sluoksniu pasiekė 19 % viršijantį efektyvumą ir pademonstravo pagerintą atsparumą drėgmei bei temperatūrai.^[383]

- Nikelio oksidas

Nikelio oksidas (NiO_x) pasižymi gilia valentinės juostos energija, dideliu cheminiu stabilumu ir kitomis puikiomis savybėmis. 2014 m. K. C. Wang ir bendraautorai žemoje temperatūroje suformuotame NiO_x sluoksnyje tyrė deguonies legiravimo poveikį įrenginio veikimui. Jie nustatė, kad legiravimo metu susidaro Ni^{3+} jonai, ir tinkamas Ni^{3+} kiekis gali pagerinti PSC našumą, tačiau pernelyg didelė Ni^{3+} koncentracija turi neigiamą poveikį. Esant optimaliam deguonies srauto santykiui (10 %), jiems pavyko pasiekti 11,6 % prietaiso efektyvumą.^[384] X. Xu ir bendraautorai 2015 m. pranešė apie PSC, kuriuose kaip elektrodas buvo naudojamas anglies sluoksnis, o mezoskopiniai NiO ir TiO_2 sluoksniai veikė atitinkamai kaip skylės ir elektronus pernešantys sluoksniai. Tarp jų buvo įterptas mezoskopinis, erdvinio atskyrimo funkciją atlikęs, ZrO_2 sluoksnis. Galutinis efektyvumas siekė 14,9 %.^[385] Tais pačiais metais K. Cao ir bendraautorai šioje struktūroje erdvinio atskyrimo funkcijai atlikti vietoje ZrO_2 panaudojo Al_2O_3 ir pasiekė 15,03 % PCE.^[386] Vėliau buvo atlikta daug tyrimų siekiant pagerinti NiO pagrindu veikiančių PSC fotovoltinius parametrus, kurių metu buvo nustatyta, kad invertuotos architektūros įrenginiai yra efektyvesni nei tradicinės. S. Yue kartu su bendraautoriais pristatė įvairių strategijų rinkinį, skirtą efektyviai reguliuoti krūvininkų ištraukimą invertuotuose NiO_x pagrindu veikiančiuose

perovskitiniuose saulės elementuose. Įvedus chlorido jonų į $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskito sluoksnį, padidėjo įrenginių atviros grandinės įtampa. Aliuminio katodą modifikavus cirkonio acetilacetonatu, NiO_x HTL legiravus vario jonais ir panaudojus pažangų FTO substratą, buvo pagerintas įrenginio energetinių juostų suderinamumas. Tokie patobulinimai paspartino krūvininkų pernašą ir sumažino defektų kiekį, kas ženkliai prisidėjo prie efektyvesnio krūvininkų išgavimo. Galutinis pasiektas įrenginių PCE siekė net 20,5 %.^[387] 2020 m. P. Ru ir bendraautoriai nustatė, kad tam tikros molekulės, turinčios kontroliuojamą elektroninį giminingumą, gali reikšmingai net daugiau nei 10 kartų pagerinti HTL laidumą bei sumažinti energijos juostos tarpą tarp Fermio lygio ir valentinės juostos, dėl ko padidėja tiek V_{OC} , tiek užpildymo faktorius. Jie pasirinko naujas 3,6-difluor-2,5,7,7,8,8-eksaciankvindimetano (F_2HCNQ) molekules ir sumaišė jas su NiO_x . $\text{F}_2\text{HCNQ-NiO}_x$ pagrindu sukonstruoti saulės elementai pasiekė puikų net 22,13 % efektyvumą, esant $V_{OC} = 1,14 \text{ V}$ ir $\text{FF} = 82,80 \%$. Be to, lankstūs saulės elementai ir moduliai, kaip HTM naudojančios $\text{F}_2\text{HCNQ-NiO}_x$, pasiekė atitinkamai 20,01 % ir 12,4 % PCE.^[388]

Žema sintezės kaina ir puikus stabilumas daro neorganines HTM itin perspektyviomis medžiagomis didelio ploto įrenginių gamybai. Siekiant tolesnės pažangos, esminiu tikslu tampa neorganinėmis HTM pagrįstų perovskitinių saulės elementų efektyvumo gerinimas. Norint dar labiau padidinti invertuotų plokščios sandaros PSC našumą, itin svarbu suformuoti kompaktišką ir skylių neturintį neorganinių HTM sluoksnį, kuris efektyviai apsaugotų nuo tiesioginio kontakto su ITO elektrodu ir perovskito sluoksniu, taip užkertant kelią galimiems srovės nuotekio keliams. Sąsajos inžinerija tarp neorganinio HTL ir perovskito sluoksnio, pavyzdžiui, pasyvavimas, gali būti veiksminga strategija, padedanti sumažinti krūvininkų rekombinacijos nuostolius ir dar labiau pagerinti įrenginio efektyvumą.

4.1.3.5.3.5 Priešpriešinis elektrodas

Pagrindinis priešpriešinio elektrodo (angl. *counter electrode*) vaidmuo yra išgauti, pernešti ir surinkti krūvininkus iš krūvininkų pernašos sluoksnio bei generuoti elektros srovę, todėl natūralu, kad jis daro reikšmingą įtaką perovskitinių saulės elementų efektyvumui ir patikimumui. Norint pagaminti aukštos kokybės įrenginius, viršutinis elektrodas turi atitikti keletą reikalavimų: turėti gerą elektros laidumą, cheminį ir fizinį stabilumą, būti lengvai nusodinamas ir pasižymėti žema kaina.^[389,390] Dėl savo puikaus laidumo, cheminio inertiškumo ir natūralaus stabilumo vienas iš dažniausiai PSC naudojamų priešpriešinių elektrodų yra auksas.^[391] Tačiau auksas turi ir keletą trūkumų: pirma, karštis gali paskatinti jonų migraciją HTM sluoksniu į perovskito sluoksnį, kas gali pabloginti įrenginio našumą ir sumažinti stabilumą. Antra, auksas yra sąlyginai brangi medžiaga, o tai gali tapti kliūtimi PSC komercializavimui dideliu mastu.^[392] Dar didesnį laidumą ir žymiai mažesnę kainą turintis sidabras taip pat buvo naudojamas kaip elektrodo medžiaga. Visgi palyginti su auksu, sidabras yra labiau reaktyvus aplinkai ir linkęs oksiduotis, todėl gali lemti spartesnę įrenginių degradaciją.^[393] Nepaisant įvairių kaip viršutinių elektrodų PSC pritaikytų metalų, mokslininkai toliau ieško alternatyvų, galinčių padėti prietaisams pasiekti dar geresnį stabilumą ir našumą tokių kaip anglies nanovamzdeliai ar grafenas.^[394,395]

4.1.3.5.4 Gamybos technologijos

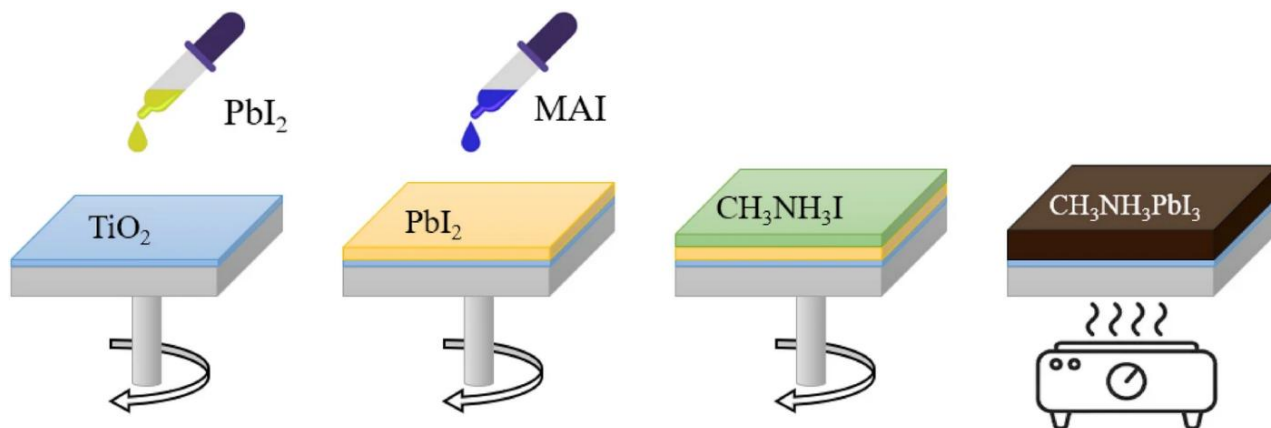
Perovskito sluoksnis gali būti formuojamas taikant įvairius metodus, tokius kaip sukamojo liejimo, panardinimo (angl. *dip coating*), lašelinio nusodinimo (angl. *drop casting*), purškimo (angl. *spray coating*), ultragarsinio purškimo, plyšinio dengimo (angl. *slot-die coating*), elektrolitinio

nusodinimo, cheminio garų nusodinimo (angl. *chemical vapor deposition*), terminio garų nusodinimo, vakuuminio nusodinimo, šilkografinio spausdinimo, rašalinio spausdinimo ir kt. Dažniausiai šiuos metodus galima suskirstyti į: vykdomus tirpalų pagrindu ir vykdomus garų pagrindu. Tirpalų pagrindu grindžiami metodai pasižymi greitumu ir ekonomiškumu, tačiau dažnai susiduriama su vienodumo ir stabilumo problemomis. Priešingai, garų pagrindu vykdomi metodai leidžia formuoti aukšto grynumo ir vienodumo plėveles, tačiau jie reikalauja daug laiko ir yra brangesni. Bet kuriuo atveju, gamybos technikos pasirinkimas turi būti labai kruopštus, kadangi jis gali reikšmingai paveikti galutinio saulės modulio kainą, veikimo savybes ir efektyvumą.^[396–398]

4.1.3.5.1 Nusodinimas iš tirpalų

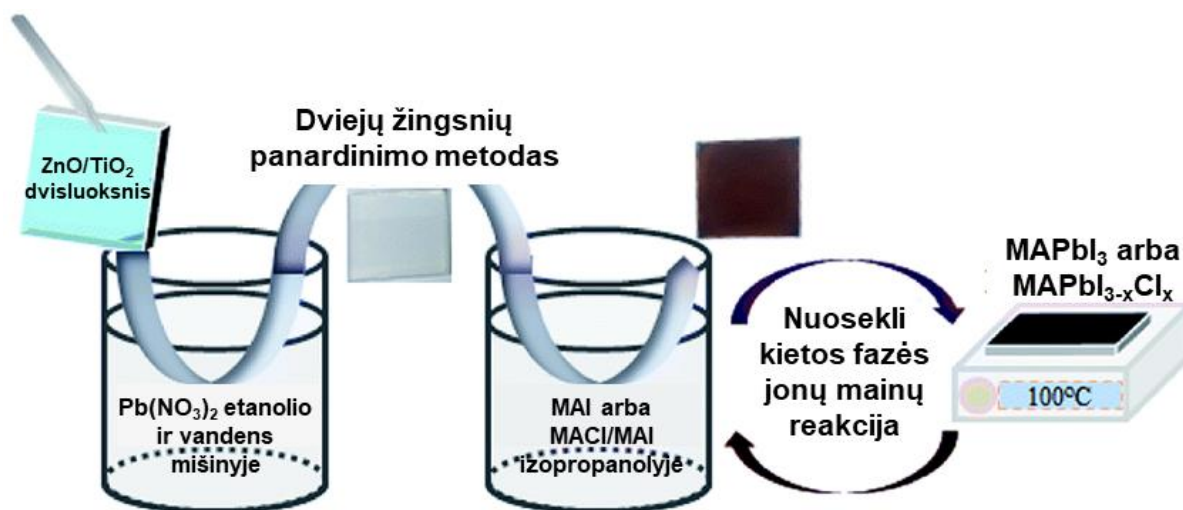
Tirpalų pagrindu grindžiami metodai yra plačiai naudojami perovskitinių sluoksnių nusodinimui. Tokie nusodinimo metodai apima įvairius būdus, tokius kaip sukamasis liejimas, panardinimas, purškimas, rašalinis spausdinimas, šilkografinė spauda, lašelinis nusodinimas ir plyšinis dengimas.

Sukamasis liejimas yra viena paprasčiausių tirpalų nusodinimo technikų, plačiai taikomų tolygių perovskitinių sluoksnių formavimui PSC. Šiame procese nusodinimui naudojama centrifuginė jėga. Paprastai plokščias substratas pritvirtinamas prie sukamojo disko, o skystas prekursoriaus tirpalas švirkštu užlašinamas substrato centre. Tuomet substratas greitai sukamas, o dėl centrifuginės jėgos ir paviršiaus įtempies skystis pasiskirsto tolygiai ant substrato paviršiaus. Perteklinis medžiagos kiekis pašalinamas nuo besisukančio substrato krašto. Norint, kad susiformuotų kristalinės perovskito fazės po šio proceso sluoksnis dažnai būna termiškai apdorojamas, nes kaitinimas pagerina metalo katijonų ir halogenidų anijonų sukibimą bei ryšius. Perovskito sluoksnio paruošimas sukamojo liejimo metodu pavaizduotas **37 pav.** Pagrindinis šio metodo pranašumas – galimybė greitai ir lengvai formuoti tolygias plėveles. Reguluojant parametrus, tokius kaip sukimosi greitis, pagreitis ir trukmė, galima optimizuoti susidarancios plėvelės storį bei kokybę. Šis metodas gali būti taikomas tiek p-i-n, tiek n-i-p tipo PSC struktūrų formavimui. Sukamasis liejimas taip pat yra plačiai naudojamas įvairiose pramonės srityse. Nors sukamojo liejimo metodika leidžia pasiekti labai aukštą prietaisų efektyvumą, jos trūkumas yra nesugebėjimas užtikrinti tolygaus padengimo didesnio ploto įrenginiuose. Be to dėl didelių medžiagų nuostolių šis metodas nėra ekonomiškai patrauklus, todėl jis daugiausia taikomas mažo dydžio elementų gamyboje.^[399–401]



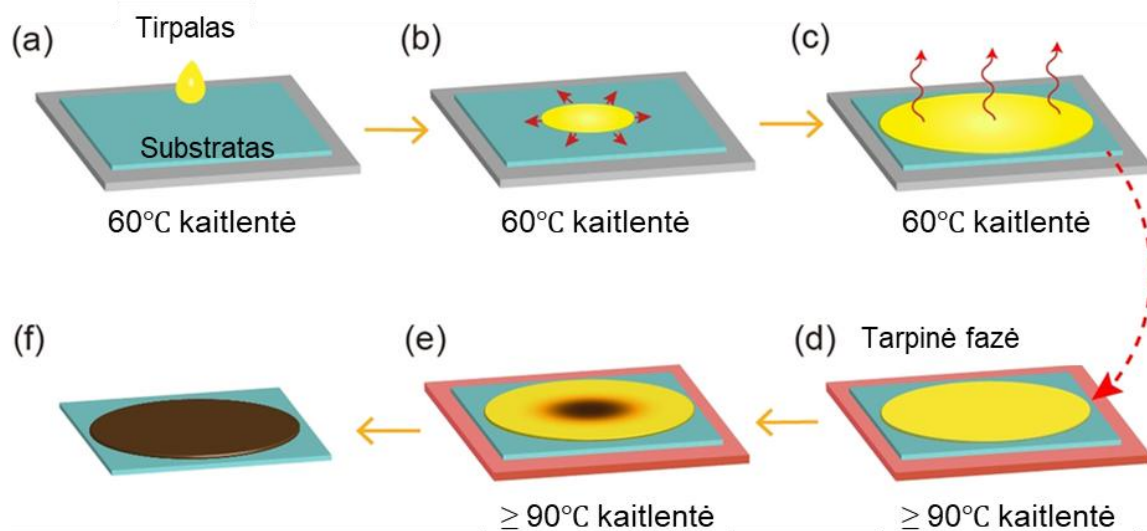
37 pav. Perovskito sluoksnio paruošimas dviejų žingsnių sukamojo liejimo metodu^[402]

Panardinimo metodas – tai dar vienas paprastas tirpalų pagrindu grindžiamas nusodinimo būdas, kai substratas panardinamas į norimos cheminės sudėties tirpalą, o vėliau ištraukiamas ir išdžiovinamas (**38 pav.**). Susidariusio sluoksnio storis ir tolygumas gali būti kontroliuojami keičiant substrato ištraukimo greitį, panardinimų skaičių, tirpalo koncentraciją, panardinimo ir džiovinimo kampus. Vienas iš pagrindinių šio metodo privalumų – jo pritaikomumas didesniai mastui: kiekvienas sluoksnis gali būti atskirai susintetintas, nusodintas ir charakterizuotas. Panardinimo metodas išsiskiria tuo, kad leidžia pasiekti gerą perovskitinių sluoksnių kristališkumą bei struktūrinį vientisumą net esant mažesnėms apdorojimo temperatūroms, o tai ypač svarbu gaminant lanksčias fotovoltines plėveles ant temperatūrai jautrių substratų (pvz., PET pagrindo). Be to, naudojant optimizuotus panardinimo parametrus, tokius kaip lėtas ištraukimo greitis bei valdomas džiovinimas, galima sumažinti defektų kiekį sluoksnyje ir pagerinti fotogeneruotų krūvininkų pernašą, kas lemia didesnę perovskitinių elementų efektyvumą.^[403–405]



38 pav. Perovskito sluoksnio paruošimas dviejų žingsnių panardinimo metodu^[404]

Lašelinio nusodinimo metodas laikomas paprastu ir ekonomišku būdu perovskitinių sluoksnių formavimui saulės elementuose. Šis metodas iš esmės panašus į sukamojo liejimo, tačiau skiriasi tuo, kad jo metu nereikia sukuti substrato. Plėvelės storis ir savybės priklauso nuo tirpalo tūrio ir koncentracijos, o sluoksnio struktūrą nulemia ir kiti veiksniai, tokie kaip substrato drėkinimas, tirpiklio išgaravimo greitis ir džiovinimo sąlygos. Vienas pagrindinių pranašumų prieš sukamojo liejimo metodą yra mažesnis medžiagų švaistymas. Visgi šis metodas turi ir reikšmingų trūkumų, įskaitant ribotą sluoksnio storio kontrolę bei nevienodą dangos pasiskirstymą. Naujausi tyrimai rodo, kad lašelinio nusodinimo metodas gali būti patobulintas naudojant paviršiaus aktyviausias medžiagas arba valdomą garavimo aplinką, taip pagerinant plėvelės vientisumą ir kristalizaciją. Be to, šis metodas dėl savo paprastumo ir greito paruošimo laboratorinėmis sąlygomis vis dažniau taikomas kuriant hibridines perovskitų struktūras ar testuojant naujas perovskitų kompozicijas.^[406,407] Lašelinio nusodinimo metodo eiga pavaizduota **39 pav.**



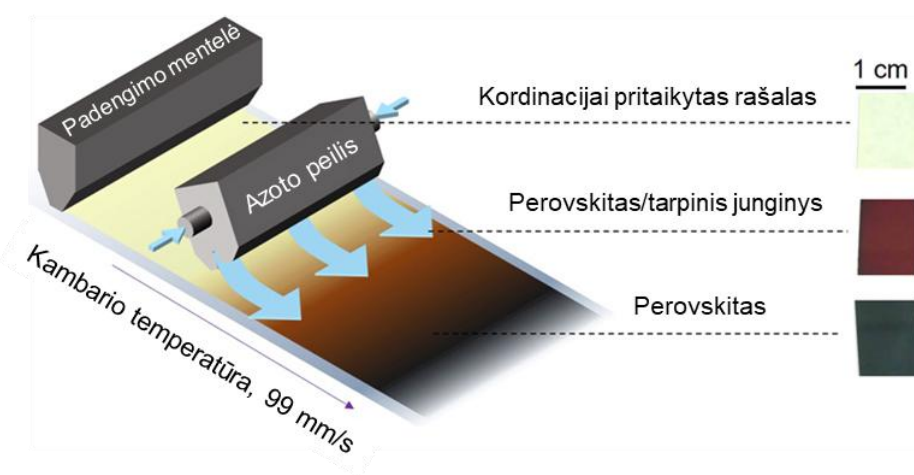
39 pav. Perovskito sluoksnio paruošimas lašelinio nusodinimo metodu: a) tirpalas užlašinamas ant kaitinamo substrato; b) tirpalas pasiskirsto ant substrato; c) tirpalo plėtimasis sustoja; d) substratas perkeliamas ant kaitlentės, kurios temperatūra viršija 90 °C; e) sluoksnio spalva pradeda tamsėti, kas indikuoja perovskito formavimosi pradžią; f) susiformuoja apvali perovskito plėvelė^[407]

Ritininis spausdinimas yra efektyvus, lengvai atkartojamas ir našus metodas, kuris laikomas vienu pažangiausių sprendimų perovskitinių saulės elementų gamybos srityje. Šis metodas turi itin didelį potencialą gaminant lanksčius PSC dideliu mastu, užtikrinant didelį prietaisų efektyvumą. Ritininis spausdinimas pagrįstas plono sluoksnio formavimu ant judančio substrato naudojant besisukančius volelius. Daugeliu atvejų skylių ir elektronų pernašos sluoksniai PSC struktūroje yra formuojami naudojant ritinino spausdinimo pagrindą veikiančią plyšinio dengimo technologiją, nes šis metodas užtikrina itin tolygų plėvelės nusodinimą. Pagrindinis tokio nusodinimo pranašumas yra tas, kad galima padengti ilgas medžiagų juostas, leidžiančias didelio masto saulės elementų gamybą ekonomiškai, sparčiai ir lengvai išplečiamu būdu.^[408–410]

Purškiamasis sluoksnių nusodinimas yra vienas iš efektyviausių ir greičiausių tirpalų pagrindų grindžiamų metodų, taikomų lanksčių saulės elementų gamyboje. Nors ši technika nėra vyraujanti, ji pasižymi įvairiais privalumais – visų pirma, tai labai lengvai išplečiamas plonų sluoksnių nusodinimo būdas. Be to, tai viena pigiausių sluoksnių formavimo technologijų. Su ja galima pasiekti ir gerokai didesnę prietaisų efektyvumą, palyginus su mentelinio dengimo (angl. *blade coating*) technika. Tarp kitų šio metodo privalumų – galimybė dengti tiek didelio ploto lankščius, tiek stiklo pagrindu pagamintus substratus. Šis metodas taip pat yra suderinamas tiek su tradicine, tiek su invertuota perovskitinių saulės elementų architektūra. Siekiant užtikrinti aukštą įrenginių kokybę, būtina tiksliai kontroliuoti tokius proceso parametrus kaip nešiklio dujos, substrato temperatūra ir atkaitinimo sąlygos. Vis dėlto, nepaisant minėtų privalumų, purškiamasis dengimas turi ir trūkumų – ypač sunku užtikrinti pilną substratų padengimą ir sluoksnių homogeniškumą, o tai neigiamai veikia galutinį prietaiso našumą. Siekiant išspręsti šią problemą, gali būti naudojamos modifikuotos purškimo technologijos, tokios kaip elektrostatinis purškimas ar ultragarsinis purškimo metodas.^[411,412]

Mentelinis nusodinimas yra vienas iš paprastesnių, aplinkai draugiškų, vakuumo nereikalaujančių ir palyginti nebrangių tirpalais pagrįstų metodų, tinkamų pramoniniu mastu gaminti PSC. Šiam metodui

naudojamas mentelinis dengimo įtaisas – tai tiesioginė dengimo sistema, kurioje mikrometrinio tikslumo varžtas leidžia reguliuoti mentelės aukštį substrato paviršiaus atžvilgiu (**40 pav.**). Naudojant šią techniką, sluoksnio tolygumą ir kokybę galima kontroliuoti reguliuojant rašalo garavimo greitį – tai atliekama keičiant oro srautą virš substrato arba kaitinant substratą iki tirpiklio virimo temperatūros. Šis metodas leidžia užtikrinti geresnę sluoksnio morfologijos kontrolę. Dauguma perovskito nusodinimo technikų lemia smulkių defektų, tokių kaip mikroskylių, kurios atsiranda dėl netolygaus nusodinimo, drėgmės ir oro poveikio, susidarymą sluoksnyje, o tai dažnai blogina fotovoltinių įrenginių efektyvumą. Siekiant išvengti šių problemų, dažnai pirmenybė teikiama būtent menteliniam dengimo metodui. Be to, ši technologija yra itin rekomenduojama lanksčių substratų padengimui bei didelio ploto įrenginių gamybai. Vis dėlto vienas didžiausių šios technologijos iššūkių – tikslus naudojamo rašalo valdymas. Siekiant išspręsti šią problemą, dažnai pasitelkiamas alternatyvus metodas – plyšinis nusodinimas.



40 pav. Perovskito sluoksnio paruošimas mentelinio nusodinimo metodu^[413]

Plyšinis nusodinimas – tai tirpalais pagrįsta, pramoninei gamybai tinkama ir iki itin didelio prietaisų dydžio išplečiama technologija, plačiai naudojama PSC gamyboje. Ši technologija leidžia tiksliai kontroliuoti plėvelės storį, sumažina medžiagų švaistymą ir yra suderinama su ritininiu spausdinimu, todėl yra ypač tinkama didelio masto gamybai. Plyšinio padengimo metu perovskito tirpalas tolygiai paskirstomas ant judančio substrato per siaurą plyšį, suformuojant vienodą plėvelę. Plėvelės storis kontroliuojamas pritaikant tinkamą tirpalo tiekimo greitį ir substrato judėjimo greitį. Naujausi tyrimai parodė, kad plyšinio nusodinimo būdu pagaminti PSC gali pasiekti iki 23,4 % efektyvumą, o tai yra vienas iš aukščiausių rodiklių tarp šio tipo technologijų. Be to, šis metodas leidžia gaminti didelio ploto ($>100 \text{ cm}^2$) ir lanksčius modulius, išlaikant aukštą našumą ir ilgalaikį stabilumą.^[414,415] Tačiau plyšinis dengimas turi ir iššūkių. Vienas iš jų – užtikrinti vienodo sluoksnio suformavimą be mikroskopinių defektų, ypač kai substrato paviršiaus drėkinimas yra nepakankamas. Šią problemą galima išspręsti modifikuojant perovskito ir HTL ar ETL sąsajas, panaudojant tinkamus tarp sluoksnius.^[416] Įvertinus plyšinio nusodinimo privalumus ir trūkumus, ši technologija vistiek yra laikoma viena iš perspektyviausių technologijų perovskitinių saulės elementų komercializavimui. Jos gebėjimas užtikrinti aukštą našumą, mažą medžiagų švaistymą ir suderinamumą su pramoniniais gamybos procesais daro ją patrauklia tiek moksliniams tyrimams, tiek komercializavimui.

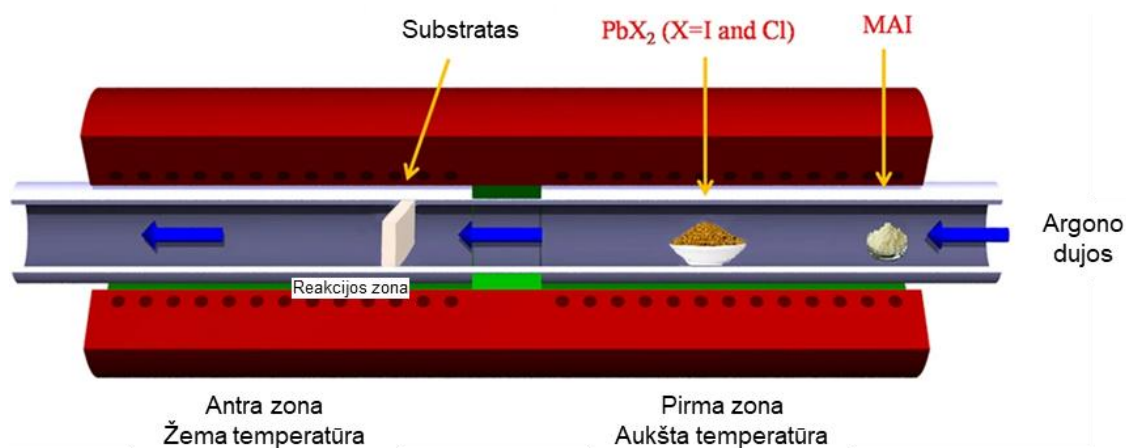
Elektrolitinis nusodinimas – tai universali, su ritininiu spausdinimu suderinama metodika, naudojama perovskitinių saulės elementų gamyboje. Šis metodas išsiskiria savo ekonomišku, greičiu ir galimybe suformuoti vienalytį sluoksnį, todėl yra patrauklus perovskitinių sluoksnių formavimui. Skirtingai nei sukamojo liejimo būdu elektrolitinio nusodinimo metu substratas nėra kaitinamas, o tai padeda išvengti sluoksnio šiurkštumo ir atsitiktinio salelių, kas dažnai atsiranda dėl kaitinimo, susidarymo. Be to, ši technika leidžia nusodinti perovskito sluoksnius ant sudėtingos formos substratų, kas nėra įmanoma naudojant kitus aptartus metodus. Be to, elektrolitinis nusodinimas leidžia tiksliai kontroliuoti sluoksnio storį ir morfologiją, reguliuojant tokius parametrus kaip srovės tankis, nusodinimo laikas ir elektrolito sudėtis. Šis metodas taip pat pasižymi dideliu medžiagų panaudojimo efektyvumu, nes leidžia sumažinti atliekų kiekį, palyginti su kitais nusodinimo būdais. Be to, elektrocheminis nusodinimas gali būti atliekamas kambario temperatūroje ir atmosferos sąlygomis, kas sumažina energijos sąnaudas ir gamybos kaštus. Šios savybės daro elektrocheminį nusodinimą perspektyviu metodu didelio masto PSC gamyboje.^[417,418]

Rašalinis spausdinimas – tai universali, nekontaktinė, pagal nustatytą šabloną galinti spausdinti technologija, plačiai naudojama įvairiose srityse – nuo skaitmeninės spaudos iki saulės elementų, optoelektroninių prietaisų bei lauko tranzistorių gamybos. Šis metodas išsiskiria mažomis medžiagų sąnaudomis, aukštu prietaisų mastelio keitimo potencialu ir greitu medžiagų nusodinimu didelio ploto substratuose, todėl jis laikomas patraukliu pasirinkimu pramonei PSC gamybai. Rašalinio spausdinimo proceso metu rašalas-tirpalas selektyviai išpurškiamas iš kameros per purkštuką ant substrato paviršiaus. Dažna šio metodo problema – purkštuko užsikimšimas dėl prasto medžiagų tirpumo, tačiau naudojant specialiai suformuluotus tirpalus, galima pasiekti stabilų ir patikimą spausdinimą pramoniniu mastu. Rašalinis spausdinimas taip pat leidžia tiksliai valdyti plėvelės morfologiją, sluoksnio storį ir nusodinimo vietą, todėl jis ypač tinkamas daugiasluoksnių PSC architektūrų formavimui. Be to, šis metodas leidžia nusodinti sluoksnius tiek ant kietų, tiek ant lanksčių substratų, taip išplečiant pritaikymo galimybes. Taip pat pažymima, kad šios technologijos pagalba galima integruoti tarp sluoksnius ar funkcinius priedus, gerinančias įrenginių stabilumą ir ilgaamžiškumą.^[419,420]

4.1.3.5.2 Tirpalų garinimas

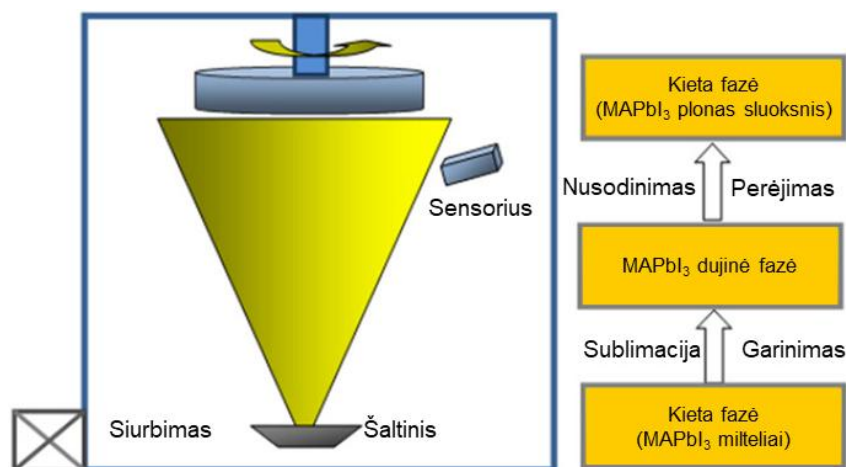
Nors didžioji dalis dabartinių mokslinių tyrimų yra sutelkta į sluoksnių formavimą nusodinant juos iš tirpalų, garais pagrįstos nusodinimo technologijos taip pat siūlo įdomių ir daug žadančių perspektyvų. Šie metodai leidžia formuoti itin kristališkus sluoksnius, kurių storis siekia vos keletą nanometrų, tačiau įrangos kaina bei sistemos paruošimas išlieka daugiau sąnaudų reikalaujantys nei daugumos tirpalais pagrįstų technologijų atveju. Pagrindinis tirpalų garinimu pagrįstų nusodinimo metodų pranašumas yra tas, kad naudojant garų nusodinimą galima formuoti daugiasluoksnes struktūras dideliuose plotuose. Be to, šiuo metodu galima lengvai reguliuoti krūvininkų surinkimą sluoksnių sandūrose. Dėl šių priežasčių garų nusodinimo technologijoms teikiama pirmenybė formuojant vienodo storio sluoksnius PSC. Vis dėlto esminis šių metodų trūkumas yra vakuumo būtinybė. Garinant tirpalus vakuumas reikalingas tam, kad suformuoti itin vienodus ir labai grynus medžiagų plonasluoksnius. Šio tipo technologija dažniausiai skirstoma į dvi pagrindines kategorijas: fizikiniu ir cheminiu pagrindu grįstas nusodinimo technologijas. Šiuo metu geriausius efektyvumo rodiklius turintys perovskitiniai saulės elementai vis dar gaminami naudojant nusodinimą iš tirpalų. Tačiau pastaraisiais metais stebimas didėjantis susidomėjimas garų nusodinimo metodais, o gauti rezultatai rodo teigiamas tendencijas ir žada potencialą tolesnei šių metodų plėtrai.^[421,422]

Cheminis garų nusodinimas (CVD) yra vienas perspektyvesnių sluoksnių formavimo metodų garinant tirpalus. Pavyzdinė perovskito sluoksnio formavimo schema naudojant CVD metodą pavaizduota **41 pav.** Ši technologija leidžia nusodinti aukštos kokybės, vienodo storio, mikroskylučių neturinčius sluoksnius su ilga krūvininkų gyvavimo trukme. Šis metodas taip pat pasižymi dideliu medžiagos panaudojimo efektyvumu ir pritaikomumu pramoniniu mastu. Tačiau šiai technologijai reikalingos gilaus vakuumo sąlygos ir tolygus kelių medžiagų išgarinimas, kas kelia iššūkių masinei gamybai. Pastaraisiais metais CVD technologija buvo sėkmingai pritaikyta perovskitinių saulės elementų gamyboje, pasiekiant aukštą efektyvumą ir stabilumą. Pavyzdžiui, panaudojus modifikuotą metodiką galima nusodinti perovskitinius sluoksnius be tirpiklių, užtikrinant geresnę suderinamumą su pramoninėmis gamybos linijomis ir lengvą integravimą su kitomis saulės fotovoltinėmis technologijomis, tokiomis kaip tandeminiai saulės elementai. Be to, modifikuotas CVD metodas leidžia pasiekti didelį prietaisų efektyvumą ir stabilumą, todėl yra laikomas perspektyviu būdu PSC ir modulių gamybai.^[423,424]



41 pav. Perovskito sluoksnio formavimo schema, naudojant MAI ir PbX_2 prekursorius, nusodinamus ant TiO_2 padengto FTO stiklo substrato cheminio garų nusodinimo krosnyje^[425]

Fizikinis garų nusodinimo (PVD) metodas yra paprastas ir efektyvus plonų sluoksnių formavimo būdas, leidžiantis tolygiai padengti visą substrato paviršių bei užtikrinantis aukštą dangos stabilumą prieš drėgmę. Šios technologijos privalumai apima aukštą kristalizacijos laipsnį, gerą atsikartojamumą, geresnę sluoksnio kokybę bei jo storio ir morfologijos kontrolę. PVD metodas leidžia išvengti tokių problemų kaip pergreitas medžiagų sureagavimas, priemaišos ar netinkamas šiluminis apdorojimas, todėl šiuo būdu yra gaunamos vienalytės ir gerai susikristalinusios plėvelės. Dėl šių savybių PVD laikomas patraukliu metodu aukštos kokybės perovskitinių plėvelių gamybai. Vienas iš pažangesnių fizikinio garų nusodinimo tipų yra garų nusodinimas iš vieno šaltinio, kuris leidžia nusodinti perovskito sluoksnius be papildomo šiluminio apdorojimo. Ši technologija užtikrina aukštą fazės grynumą ir tolygų elementų pasiskirstymą sluoksnyje. Be to, nusodinimas iš vieno šaltinio leidžia kontroliuoti kristalų dydį keičiant substrato temperatūrą nusodinimo metu, o tai svarbu optimizuojant perovskito sluoksnio optines ir elektrines savybes. Šie privalumai daro PVD metodą perspektyviu pasirinkimu aukštos kokybės perovskitinių saulės elementų gamybai.^[426,427]



42 pav. Vieno šaltinio fizikinio garų nusodinimo procesas, skirtas plonam perovskito MAPbI_3 sluoksniui formuoti^[428]

4.1.3.5.5 Pagrindiniai iššūkiai, stabdantys perovskitinių saulės elementų komercializavimą, ir strategijos jiems išspręsti

Nepaisant didelio potencialo, PSC technologija vis dar yra ankstyvojoje komercializacijos stadijoje, lyginant su kitomis brandžiomis saulės energetikos technologijomis, nes šiai dienai išlieka nemažai aktualių iššūkių.

4.1.3.5.5.1 Įrenginių ploto didinimas

Kaip ir daugelio naujų technologijų atveju, perėjimas nuo veikiančių koncepcijų laboratoriniu lygiu – mažo ploto prietaisų, prie pramoninės gamybos lygio – didelio ploto modulių kelia rimtų iššūkių. Perovskitinių saulės elementų atveju mastelio didinimas iš tiesų yra reikšminga kliūtis. Vis dėlto tai yra būtina sąlyga siekiant realios komercializacijos. Didelio ploto PSC gamyboje didžiausi iššūkiai yra susiję su gamybos nepertraukiamu, įtrūkimų ir mikroskylučių neturinčių sluoksnių formavimu. Be to, laiko ir pastangų reikalauja tinkamų gamybos metodų įvaldymas bei pritaikymas didelio ploto PSC gamybai, kadangi komerciniai gamintojai yra įpratę dirbti su kitomis technologijomis ir metodologijomis.

Šiuo metu rinkoje egzistuojantys verslo pavyzdžiai iliustruoja praktinius iššūkius ir pasiekimus, susijusius su perovskitinių saulės elementų technologijos komercializavimu. „Oxford PV“ – viena iš pirmaujančių įmonių šioje srityje – įdiegė prototipines gamybos linijas ir pasiekė rekordinį naudingumo koeficientą. Tokiu būdu įmonė pritraukė reikšmingą finansavimą ir užmezgė bendradarbiavimą su svarbiais rinkos dalyviais saulės energetikos sektoriuje, parodydama technologijos pritaikomumą ir plėtros potencialą. Vis dėlto mokslininkams teko spręsti perovskitų stabilumo ir degradacijos problemas bei kurti veiksmingas kapsuliavimo strategijas, apsaugančias elementus nuo drėgmės poveikio.^[429] Kita įmonė „Swift Solar“ vykdo tyrimus siekdami pritaikyti lengvus PSC nešiojamuose ir kosminės paskirties įrenginiuose. Ji padarė pažangą kuriant ilgaamžius prietaisus, skirtus nišinėms reikmėms, tačiau masinės gamybos kol kas dar nepasiekė, nes vis dar yra atliekami stabilumo ir patikimumo testai. Be to, tam reikalinga specializuota įranga, būtina didelio masto gamybai, kurios įsigijimas reikalauja reikšmingų investicijų.^[430] Tuo tarpu Nyderlanduose veikianti tyrimų platforma „Solliance“ bendradarbiauja su Europos pramonės partneriais, siekdama spręsti PSC ploto didinimo iššūkius. Jų modelis grindžiamas

moksliniais tyrimais bendradarbiaujant su kitais tyrimų centrais, bandomąja gamyba ir komercializavimu. Ši įmonė daugiausia dėmesio skiria PSC ilgaamžiškumo ir pritaikomumo didinimui, tuo pat metu užtikrindami saugos reikalavimų atitikimą skirtingose rinkose.^[431]

4.1.3.5.2 Ilgaamžiškumas ir stabilumas

Perovskitiniai fotovoltiniai elementai linkę sparčiai irti esant oro ir drėgmės poveikiui, o jų irimo produktai ardo metalinius elektrodus. Siekiant apsaugoti perovskitą, būtina taikyti stiprų kapsuliavimą, tačiau tai gali padidinti elemento kainą ir svorį. Šiuo metu bet kokios ilgalaikio naudojimo perspektyvos ribojamos dėl nestabilios PSC prigimties ir jų polinkio irti esant aplinkos sąlygoms, kas per santykinai trumpą laiką gerokai sumažina našumą. Todėl patikimumas yra vienas pagrindinių klausimų siekiant diegti šią technologiją pramoniniu mastu. Pastaraisiais metais buvo išbandyta daugybė metodų siekiant pagerinti įrenginių stabilumą. Vieni jų orientuoti į cheminės perovskito sudėties ar struktūros modifikavimą, o kiti – į krūvininkų pernašos sluoksnių (ETL ir HTL) keitimą ar naujų medžiagų taikymą. Kiti stabilumo gerinimo būdai apima struktūros optimizavimą, sąsajų modifikavimą, kapsuliavimą ir kt.^[432,433]

Vienas svarbiausių būdų siekiant pagerinti PSC stabilumą – apsauginių sluoksnių naudojimas, skirtas izoliuoti jautrų perovskito sluoksnį. Šie apsauginiai sluoksniai gali būti sudaryti iš metalų oksidų (pvz., TiO_2 , SnO_2 , ZnO_2), polimerų (tokie kaip polivinilpirolidonas) ar organinių–neorganinių hibridų (pvz., $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$). Tokios barjerinės dangos veiksmingai apsaugo perovskitą nuo drėgmės ir deguonies poveikio, taip mažindamos degradacijos riziką. Be to, siekiant dar labiau padidinti PSC stabilumą, kuriami pažangūs sprendimai – pavyzdžiui, įterpiančios dielektrines nanodaleles į priešpriešinį elektrodą, siekiant pagerinti ilgų bangų šviesos sugertį bei optimizuoti dvipusių perovskitinių modulių architektūrą. Ne mažiau svarbus veiksnys – tinkamas įrenginio kapsuliavimas. Neseniai kaip perspektyvūs metodai buvo pasiūlyti: stiklo kapsuliavimas su kraštų sandarinimu ir polimerų kapsuliavimas bei padengimas.^[434] Tuo tarpu T. Chowdhury ir bendraautoriai išskyrė dvi pagrindines rekomendacijas, siekiant padidinti PSC stabilumą ir komercializavimo galimybes: būtiną atlikti ilgaamžiškumo testavimą pagal standartizuotus ISOS protokolus, taip pat tobulinti gamybos metodus ir įrenginių architektūras didelio masto gamybai, bei kurti naujas, atšiaurioms aplinkos sąlygoms atsparias medžiagas, galinčias pagerinti PSC veikimo parametrus.^[435]

MAPbX_3 perovskitiniai saulės elementai, laikomi be kapsuliavimo veikiant saulės šviesai, greitai ir negrįžtamai suyra, greičiausiai dėl drėgmės sąveikos su perovskitu. Tačiau esant inertinėje atmosferoje ir tinkamai kapsuliuotus perovskito irimo problema iš esmės išsprendžiama – saulės elementai gali išlaikyti bent 1000 valandų esant simuliuotai pilno spektro saulės šviesai be reikšmingo fotrosrovės sumažėjimo. Vis dėlto jeigu įrenginyje naudojamas mezoporinis TiO_2 sluoksnis, net ir užsandarintų elementų veikimas ultravioletine saulės šviesos dalimi sukelia spartų fotrosrovės kritimą.^[436] Ši problema iš esmės išsprendžiama pašalinus mezoporinį TiO_2 sluoksnį. F. Mei ir kt. (2014) pademonstravo, kad nekapsuliuoti elementai gali išlaikyti stabilumą 1000 valandų, kai yra veikiami „pilnos AM 1.5 simuliuotos saulės šviesos oro aplinkoje“, pasitelkus dvigubą mezoskopinę TiO_2 ir ZrO_2 sluoksnių sistemą bei storą hidrofobinį anglies elektrodą. Šie rezultatai yra itin daug žadantys ir leidžia daryti prielaidą, kad perovskitas nėra fundamentaliai nestabilus aplinkos sąlygomis, netgi veikiant natūraliai saulės šviesai, įskaitant jos UV komponentą. Visgi tikėtina, kad perovskitinius modulius vis tiek reikės sandarinti nuo aplinkos poveikio, ypač atsižvelgiant į eksploataavimo sąlygas, susijusias su padidėjančia

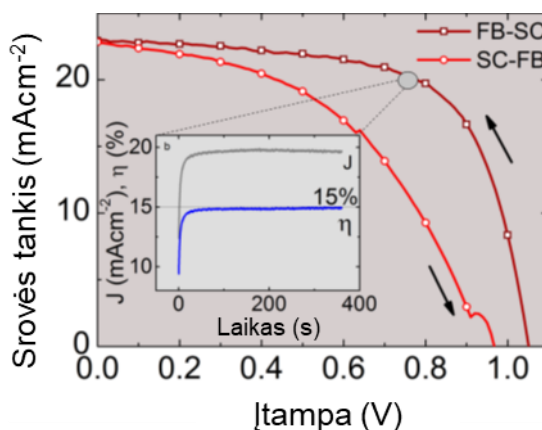
temperatūra ir drėgme. Tačiau plonasluoksniams ar kristalinio silicio elementams taikomos sandarinimo technologijos galėtų būti pakankamai tinkamos.^[437]

4.1.3.5.3 Švino ir kitų medžiagų toksiškumas

Aplinkosaugos klausimai taip pat yra gerai žinoma problema, susijusi su perovskitiniais saulės elementais. Toksiškumo klausimas laikomas potencialia grėsme siekiant galutinio komercializavimo tikslo, kadangi PSC įrenginiuose gali būti naudojamos pavojingos medžiagos, tokios kaip kadmio telūridas – toksiškas sunkusis metalas. Švinas, esantis tarp perovskito skilimo produktų, taip pat yra pripažintas kaip toksiškas elementas. Kadangi organiniai švino halogenidų perovskitai nėra itin stabilūs ir veikiant aplinkos sąlygoms linkę skilti į junginius, kurie lengvai patenka į aplinką, toksiškumas tampa esminiu iššūkiu. Tyrėjai aktyviai ieško alternatyvų ir jau yra sukūrę veikiančius elementus, kuriuose švinas pakeičiamas alavu – nors tokių elementų efektyvumas šiuo metu dar negali būti prilyginamas prietaisams su švino perovskitu, tačiau tikėtina, kad artimiausiu metu jis bus pagerintas.^[438,439]

4.1.3.5.4 Histerezė

H. Snaith su bendraautoriais aprašė perovskitiniuose saulės elementuose pastebėtą anomaliją – J – V kreivių histerezę (**43 pav.**).^[440] Nors reiškinių mechanizmas dar nėra visiškai supastas, siūloma keletas galimų priežasčių. Dauguma įrodymų leidžia manyti, kad už šį reiškinį atsakingos judrios jonų rūšys: veikiant išoriniam elektriniam laukui, neigiami jonai migruoja link vieno elektrodo, o teigiami – link kito.^[441] Dėl šios migracijos susidaro teigiamas elektrinis erdvinis krūvis prie vieno elektrodo ir neigiamas – prie kito, kas iš esmės atitinka p- ir n-tipo legiravimą perovskito sluoksnio srityse, esančiose šalia krūvininkų surinkimo sluoksnių.



43 pav. Histerezės reiškinys pastebimas PSC J – V kreivėse^[440]

Histerezės reiškinys žymiai mažiau ryškus invertuotos struktūros įrenginiuose, kai n-tipo fullereno sluoksnis nusodinamas ant perovskito. Tikėtina, kad fullerenai prasiskverbia pro perovskito paviršių ir pasyvuoja ten esančius defektus.^[442] Taip pat pastebėta, kad histerezė sumažėja, kai naudojamas mezoskopinis TiO_2 sluoksnis, tikėtina dėl didesnio paviršiaus ploto ir geresnės elektronų injekcijos.^[443] Šie rezultatai parodo, kad histerezė labiausiai išryškėja esant blogam elektroniniam kontaktui tarp perovskito ir krūvininkų surinkimo sluoksnio, tačiau šį kontaktą gali pagerinti jonų persiskirstymas. Histerezės supratimas ir jos mažinimas išlieka svarbiu tyrimų tikslu. Vis dėlto pastebėta, kad įrenginiai

gali stabilizuotis per trumpą laiką ties MPP reikšme, kuri atitinka efektyvumą, išmatuotą taikant didelio efektyvumo skenavimo metodus.

4.1.3.5.5 Efektyvumas

Dėl akivaizdžių priežasčių vienas pagrindinių perovskitinių saulės elementų privalumų ir siekiamybių yra efektyvumas. Siekiant padidinti PSC efektyvumą, taikomi keli metodai. Vienas iš jų – perovskito cheminės sudėties modifikavimas, leidžiantis reguliuoti draustinės juostos plotį ir padidinti krūvininkų generavimą. Antrasis metodas – perovskito kristalų dydžio didinimas, kuris mažina įtrūkimų ir mikroskylių kieki, taip sumažinant tūrinę rekombinaciją ir elektros nuotėkį, o kartu padidinant atviros grandinės įtampą, kuri yra itin svarbi siekiant aukšto prietaisų efektyvumo. Trečiasis metodas – sąsajų modifikavimas, kuris mažina sąlyčio varžą bei paviršiaus ir sąsajų rekombinaciją. Be šių pagrindinių metodų, egzistuoja ir kiti būdai, kuriuos aktyviai tyrinėja mokslininkų grupės, siekdamos dar labiau pagerinti PSC veikimo charakteristikas.^[444,445]

Vienas iš tokių daug žadančių būdų yra perovskitinių saulės elementų panaudojimas tandeminėse struktūrose – sujungiant dviejų skirtingų tipų saulės elementus, taip išnaudojant platesnį saulės spinduliuotės spektrą. Tandeminėse struktūrose perovskitai yra ypač tinkami kaip viršutiniai absorberiai, nes efektyviai sugeria matomąją šviesą, o infraraudoną ir artimą infraraudoną spinduliuotę praleidžia iki apatinio sluoksnio – kristalinio ar polikristalinio silicio pagrindu sukurtų elementų. Tandeminėse struktūrose yra du pagrindiniai būdai, kaip sujungti skirtingas fotovoltines technologijas. Keturių kontaktų (angl. *4-terminal*) struktūroje abu sluoksniai (pvz., perovskitas ir silicis) veikia atskirai, todėl reikalingos keturios vidinės jungtys. Tuo tarpu dviejų kontaktų (angl. *2-terminal*) struktūroje abu sluoksniai yra formuojami vienas ant kito, gaunant vientisą struktūrą, per kurią teka srovė. Nors teoriškai 4 kontaktų įrenginiai pasižymi aukštesniu potencialiu efektyvumu nei 2 kontaktų, tyrimai rodo, kad šis skirtumas sudaro vos 5–10 %, neįskaitant nuostolių dėl papildomų kontaktų bei didesnių gamybos kaštų.^[446] Verta paminėti, kad tandeminių elementų koncepcija iš tiesų gali palengvinti perovskitinių saulės elementų įžengimą į rinką, tačiau ilgalaikis tikslas – kad perovskitai galėtų būti naudojami ir kaip atskiri elementai. Tandeminės konfigūracijos, žinoma, išliks aktualios ir ateityje, o kai kurios įmonės greičiausiai ir liks prie šios architektūros. Be to, efektyvių žemos draustinės juostos pločio (1,2–1,3 eV) perovskitų sukūrimas ir įrenginių gamyba pasitelkiant šias medžiagas atvėrė kelią naujai koncepcijai – pilnai perovskitiniams tandeminiams elementams, kuriuose vienas ant kito formuojami skirtingos draustinės juostos pločio perovskitai. Pirmosios dviejų ir keturių kontaktų struktūros pagal šią architektūrą pasiekė atitinkamai 17 % ir 20,3 % efektyvumą. Tačiau šie efektyvumo rodikliai laikui bėgant vis gerėja ir šiai dienai pilnai perovskitinių tandeminių saulės elementų efektyvumas jau viršijo 29 %.^[447]

4.1.3.5.6 Komercializavimo prognozės

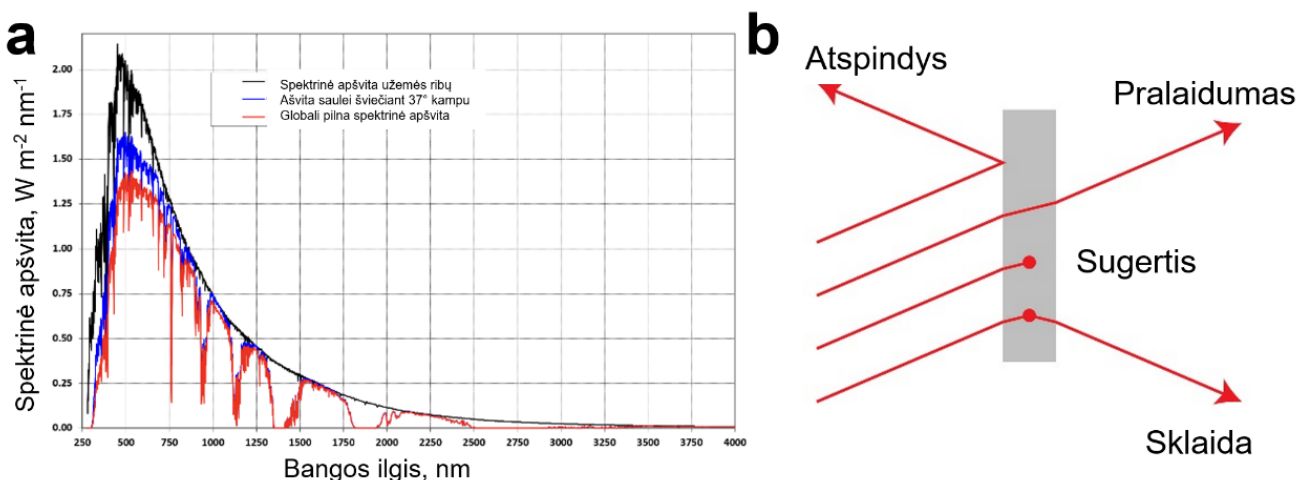
Dėl spartaus prietaisų efektyvumo augimo bei mažų žaliavų ir gamybos kaštų perovskito pagrindu sukurti fotovoltiniai elementai turi didžiulį potencialą. Tikimasi, kad ateityje jie taps konkurencinga alternatyva silicio saulės elementams bei kitoms komercinėms technologijoms, o artimiausiu metu bus integruojami į tandemines struktūras. PSC jau dabar sulaukia didelio mokslininkų ir pramonės atstovų susidomėjimo dėl jų galimybės iš esmės pakeisti saulės energijos rinką. Vis dėlto, iki visiškos komercializacijos reikia įveikti keletą iššūkių. Šiame kelrodyje jau buvo aptarti pagrindiniai trukdžiai, tarp jų: įrenginių ploto didinimo galimybės, efektyvumo rodikliai, histerezė, stabilumas,

eksploatavimo trukmė bei toksiškumo problemos. Taip pat labai svarbu sukurti gamybos standartus, skirtus šios technologijos pramoninei plėtrai.

Nors šiuo metu rinkoje dar nėra plačiai prieinamų komercinių perovskitinių saulės modulių jų pasirodymo tikimasi artimiausiu metu, nes lauko bandymai jau vyksta ir atsiranda pirmieji prototipiniai produktai. Šiuo metu technologija vis dar vystoma, vykdomi pilotiniai projektai ir bandomieji matavimai; pagal vidutines prognozes, komercializacijos pradžia yra numatoma per artimiausius 5 metus. Dabar jau veikia keletas įmonių, kurios aktyviai vysto perovskitinių saulės technologijų produktus ir siekia juos pateikti rinkai. Tarp tokių bendrovių – jau minėta „Oxford PV“, „Saule Technologies“ ir „Microquanta Semiconductor“.

4.2 Šviesos sugerties bei nuostolių valdymas saulės elementuose naudojant fotonines ir plazmonines nanostruktūras

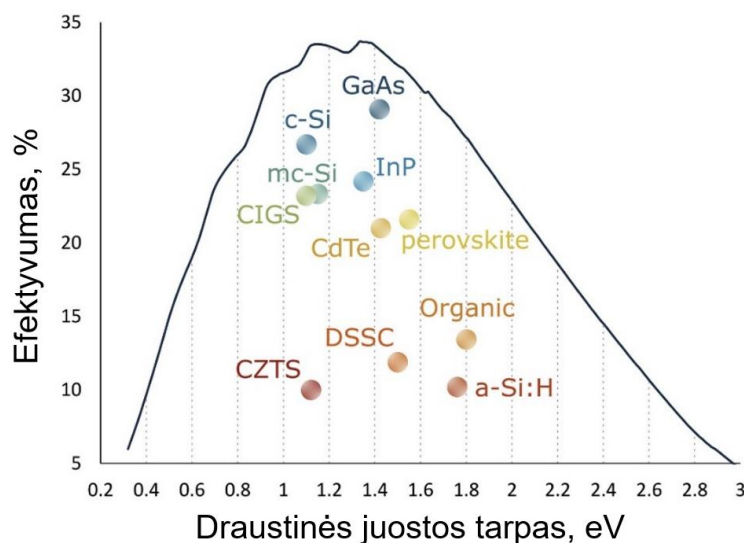
Saulės elementai paprastai yra naudojami šviesos energijai paversti elektros energija, tačiau šis procesas nėra 100% našus dėl įvairių aplinkybių. Visų pirma, jeigu saulės elementai yra naudojami ant Žemės paviršiaus, dalis šviesos energijos yra sugerama Žemės atmosferoje (**44a pav.**). Taip pat dalis šviesos yra atspindima nuo saulės elemento paviršiaus. Likusi jos dalis patenka į saulės elementą, tačiau dėl ribotos draustinės juostos pločio nebūtinai yra sugerama arba yra išsklaidoma sandūrose ir puslaidininkiniuose sluoksniuose. Galiausia nesugerta šviesa gali praeiti pro saulės elementą ir būti prarasta (**44b pav.**) arba dar blogiau – paversti šiluma bei padidinti saulės elemento temperatūrą taip sumažindama jo energijos konvertavimo efektyvumą.



44 pav. Šviesa ir jos nuostoliai. (a) Etaloninis saulės spektras pagal Amerikietišką (ASTM) G-173 standartą,^[448]
(b) Galimi šviesos nuostoliai dėl atspindžio, sklaidos ir pralaidumo^[449]

Šviesą sugeriančių puslaidininkinių medžiagų draustinės juostos tarpas yra mažiausia energija, reikalinga puslaidininkio elektronui sužadinti iki didesnės energijos būsenos. Sugeriami tik tie fotonai, kurių energija yra lygi arba didesnė nei medžiagos draustinės juostos tarpo energija. Saulės elementai konvertuodami energiją sukuria naudingą galią, kuri yra elektros srovės ir įtampos sandaugą ($P=U \cdot I$, [W]). Didensio draustinės juostos tarpo (E_g , [eV]) medžiagos leidžia pasiekti aukštesnę įtampą, tačiau jos paprastai gali sugerti saulės šviesą siauresniame spektriniame diapazone ir dėl to tokiuose saulės elementuose sugeneruojama mažesnė srovė. Šis neišvengiamas kompromisas sąlygoja, kad tik nedidelės

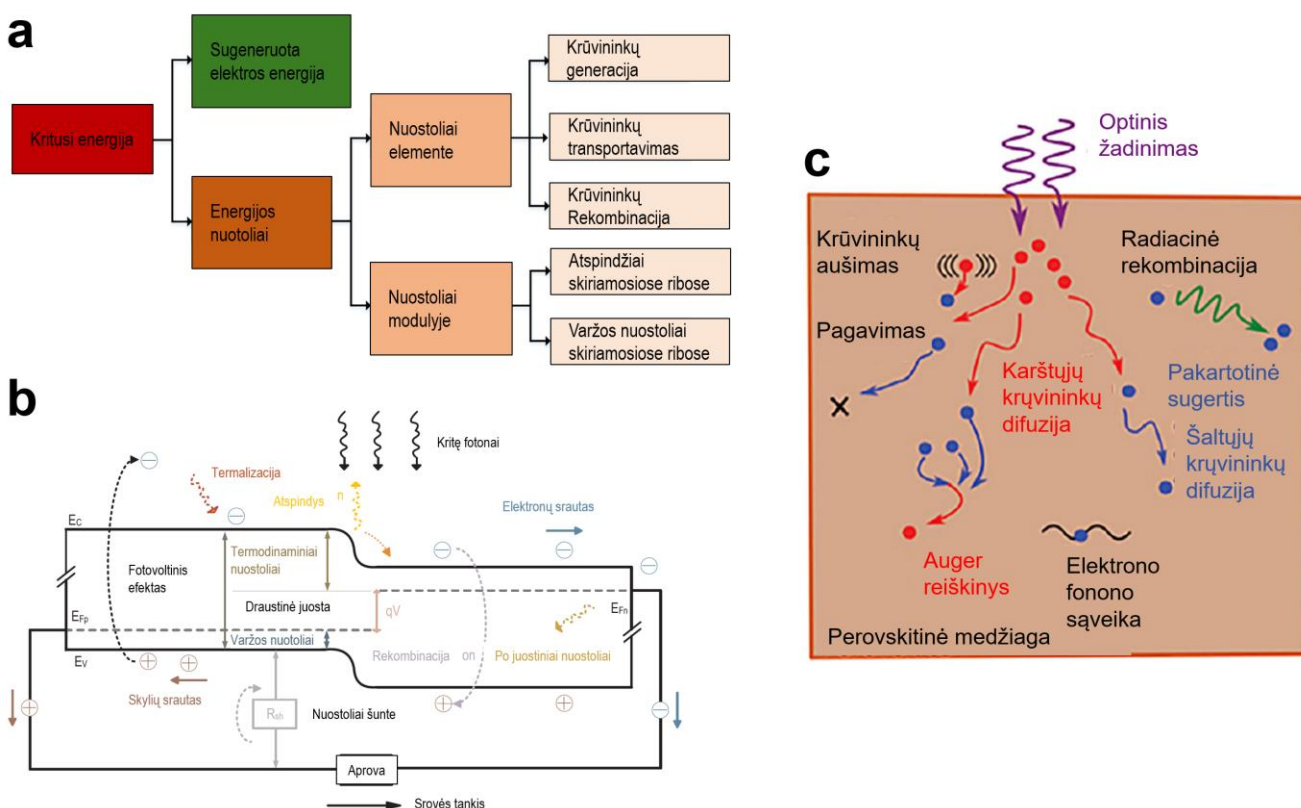
puslaidininkinių medžiagų grupės draustinės juostos tarpas papuola į optimalų diapazoną (1–1.8 eV) ir dėl to jie yra perspektyviausi optoelektronikoje (**45 pav.** *Error! Reference source not found.*).^[450] S standartizuotomis sąlygomis saulės elemento efektyvumas paprastai apibrėžiamas kaip saulės šviesos energijos kiekio, paversto į elektros energiją, procentinė išraiška. Atsižvelgus į šviesos spektrą, puslaidininkinės medžiagos draustinės juosto plotį bei papildomus reiškinius, t. y. krūvininkų gyvavimo trukmes, populiariausiems Silicio saulės elementams ši riba siekia 15-22%. Nevertinant dalies puslaidininkinėse medžiagose vykstančių reiškinių didžiausia teorinė riba, dar vadinama Shockley-Queisser riba,^[451] gali siekti iki 33%.^[452]



45 pav. Skirtingų draustinių juostų tarpų medžiagų saulės elementų efektyvumas. Ištininė linija žymi fotoelektros spinduliuotės galios pavertimo efektyvumo Shockley-Queisser ribą vienos sandūros saulės elementams esant AM 1,5 apšvietimui. Apskritimai atitinka rekordinius skirtingų tipų saulės elementų efektyvumus patvirtintus didesnio nei 1 cm² ploto saulės elementuose^[453]

Viena iš šiuo metu perspektyviausių puslaidininkinių medžiagų yra perovskitai. Perovskitiniuose saulės elementuose esminiai nuostoliai yra susiję su fotonais, kurių energija lyginant su perovskito draustinės juostos tarpu yra žema arba aukšta, dėl ko atitinkamai vyksta po juostinis perdavimas arba karštųjų krūvininkų termalizacija. Kiti nuostolių mechanizmai apima absorberio ir emiterio spinduliuotę (emisijos nuostoliai), šilumos perdavimą (Carnot nuostoliai) ir entropiją (Boltzmann praradimas). Atmetus fundamentalius nuostolius, kuriuos aprašo Shockley-Queisser riba, likusius optinius nuostolius, pagrįnde: atspindžiai, pralaidumas ir parazitinė sugertis ne puslaidininkinėje medžiagoje, galima valdyti bei minimizuoti.^[454]

Siekiant išvengti energijos nuostolių jų valdymui kuriami įvairūs sprendimai (**46 pav.** *Error! Reference source not found.*), kurie gali būti naudojami atskirai arba kompleksiskai kartu. Stengiantis tandemiškai išnaudoti atitinkamus saulės spektro intervalus, sprendimus galima suskirstyti į pačiuose saulės elementuose integruojamus ir saulės pluošto trajektorijoje įrengiamus (**13 pav.; 4.1.3.3 Daugiasandūriai/tandeminiai saulės elementai**).^[455] Orientuojantis į pilną saulės spektro energijos panaudojimą mažiausios fotonų energijos spinduliuotę arba kitaip – didžiausio bangos ilgio spektrą (infraraudonoji spektro dalis) galima surinkti kaip šiluminę energiją.



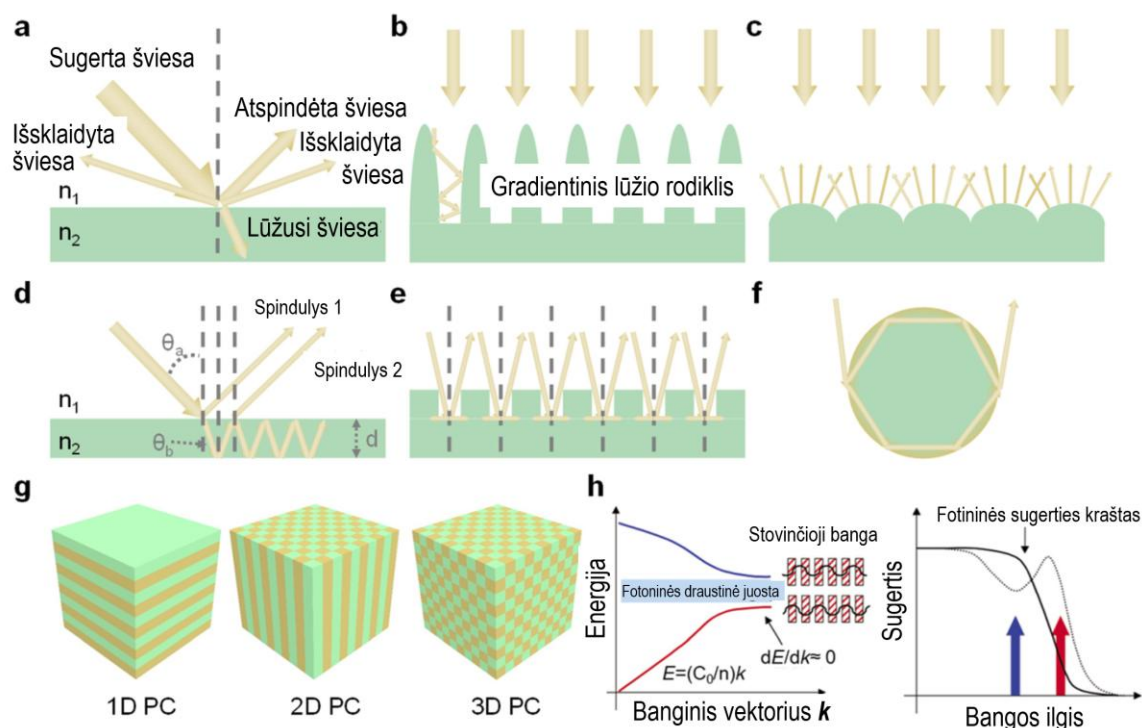
46 pav. Energijos konvertavimo nuostolių susidarymo mechanizmai saulės elementuose (a) ir jų išsamesnė analizė nagrinėjant elektrinę grandinę (b)^[456] bei galimos sugeneruotų krūvininkų sąveikos ir rekombinavimo mechanizmai perovskito medžiagos sluoksnyje (c)^[457]

4.2.1 Integruoti šviesos nuostolių valdymo sprendimai

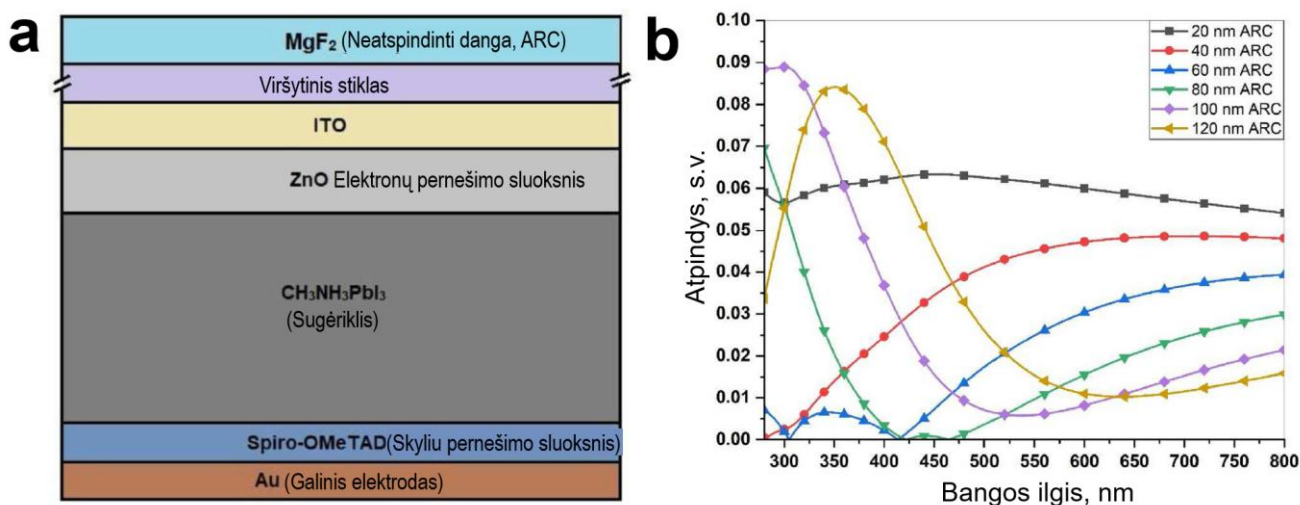
4.2.1.1 Saulės elementų efektyvumo didinimas formuojant nanostruktūras

Kadangi saulės elementuose šviesos pavertimo į elektros energiją našumas priklauso nuo sugeriamos spinduliuotės efektyvumo, jį galima užtikrinti vystant naujas platų spektrą sugeriančias puslaidininkines medžiagas, apjungiant skirtinga sugertimi pasižyminčius elementus į dvigubus ar trigubus tandemus^[458,459] bei mažinant atspindžius ir efektyvinant šviesos sklaidą ir sugertį, taikant fotonikoje naudojamus sprendimus bei susijusias technologijas (**47 pav.**).^[460,461] Teoriškai buvo apskaičiuota, kad integravus ir tinkamai subalansavus šiuos sprendimus galima pasiekti našumą iki 32%.^[462]

Šviesos nuostolius dėl atspindžių oro/padėklo riboje galima sumažinti naudojant neatspindinčias dangas, kas leidžia padidinti perovskito sluoksnį pasiekiančios šviesos intensyvumą. Tokios dangos privalo vienodai gerai veikti plataus bangų intervalų spektrą bei vienodai mažinti atspindį nepriklausomai nuo šviesos kritimo kampo. Jas galima suformuoti naudojant vienasluoksnes (**48 pav.**) ar daugiasluoksnes žinomo lūžio rodiklio optines dangas, kurių storis užtikrina palankias šviesos interferencijos sąlygas.

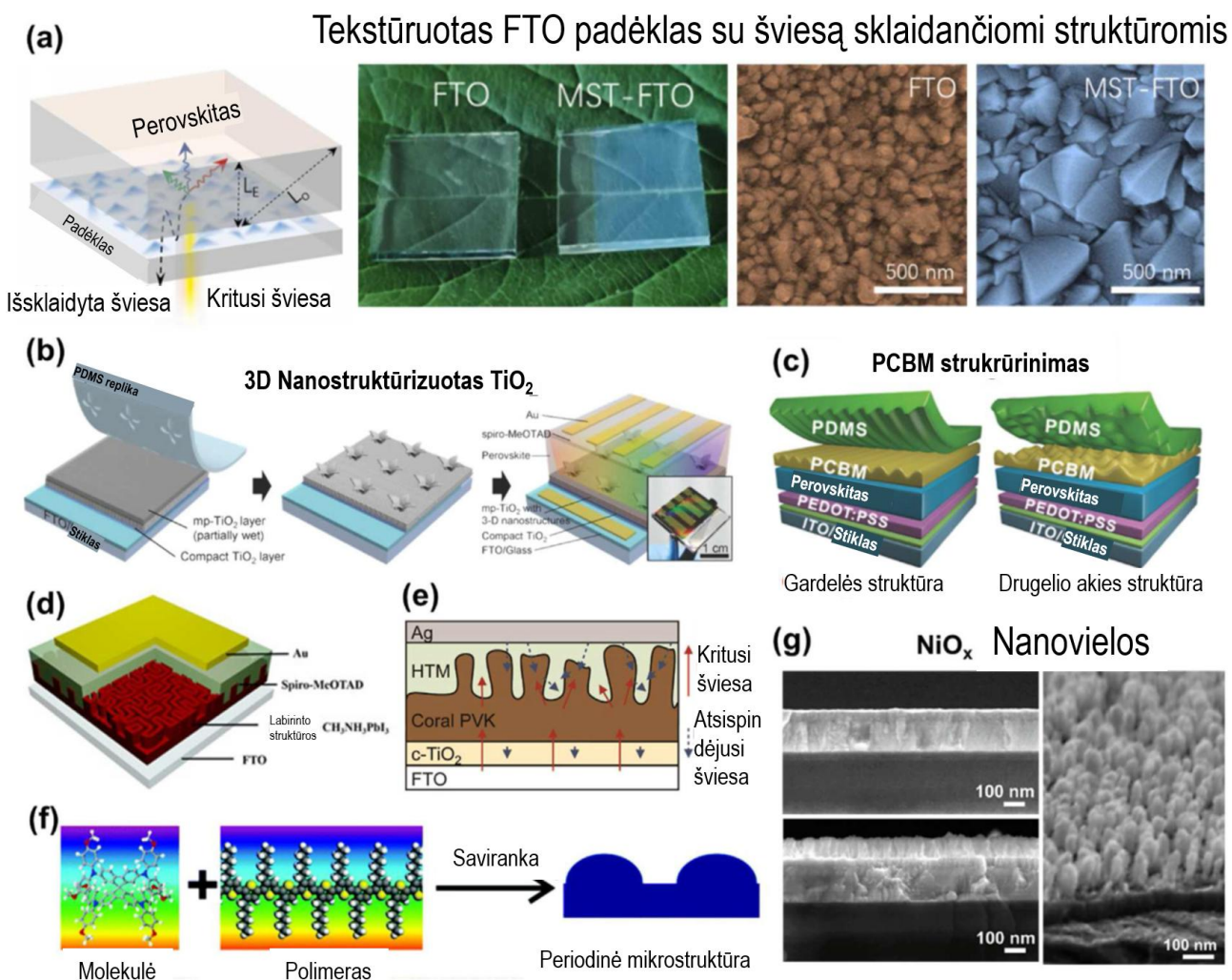


47 pav. Apibendrintos fotoninių struktūrų šviesos valdymo strategijos. (a) Išsklaidytos šviesos, atspindėtos šviesos ir lūžusios šviesos schema, kai šviesa sklinda per dvi terpes; (b) ir (c) Neatspindinčių ir sklaidą didinančių struktūrų schemas; (d–f) Fabry–Perot rezonanso, gardelės rezonanso ir bangolaidinio rezonanso schemas fotoninėse struktūrose; (g) 1D, 2D ir 3D fotoninių kristalų schemas; (h) Optinės draustinės juostos struktūra fotoniniuose kristaluose ir susijusi sugertis^[463]



48 pav. Tradicinės plonasluoksnės neatspindinčios (antirefleksinės, ARC) dangos saulės elementams. Modeliuojama struktūra su MgF_2 antirefleksine danga (a); Sumodeliuota skirtingo storio MgF_2 dangos įtaka atspindžiui, optimalus atspindys šiuo atveju kai dangos storis tarp 80 ir 100 nm^[464]

Tačiau egzistuoja ir alternatyvūs metodai kai naudojami nanostruktūrizuoti paviršiai, o ne dangos.^[465] Naudojant tekstūruotus paviršius pavyksta papildomai padidinti efektyvumą (49 pav.). Tekstūravimas pasižymi visapusišku teigiamu poveikiu, nes padidina krūvio pernašos paviršių, dėl ko sumažėja krūvininkų rekombinacija. Tokie paviršiai aktyviame sluoksnyje gali atspindėti arba išsklaidyti krentančią šviesą ir padidinti fotonų sugertį sulaikydami fotonus.^[465–467] Tekstūravimą galima sieti su parabolinėmis, piramidinėmis ir tetraedrinės formos struktūromis, kurias patogiu modeliuoti, tačiau esama ir kitų sudėtingesnių bei mažiau apibrėžtos geometrijos - atsitiktinių struktūrų.^[468] Efektyvesniam šviesos nukreipimui tuo pačiu sėkmingai pasitelkiamos ne vien nano tačiau ir mikrostruktūros, kaip pavyzdžiui, mikrolęšių masyvai ant saulės elementų paviršiaus.^[469]

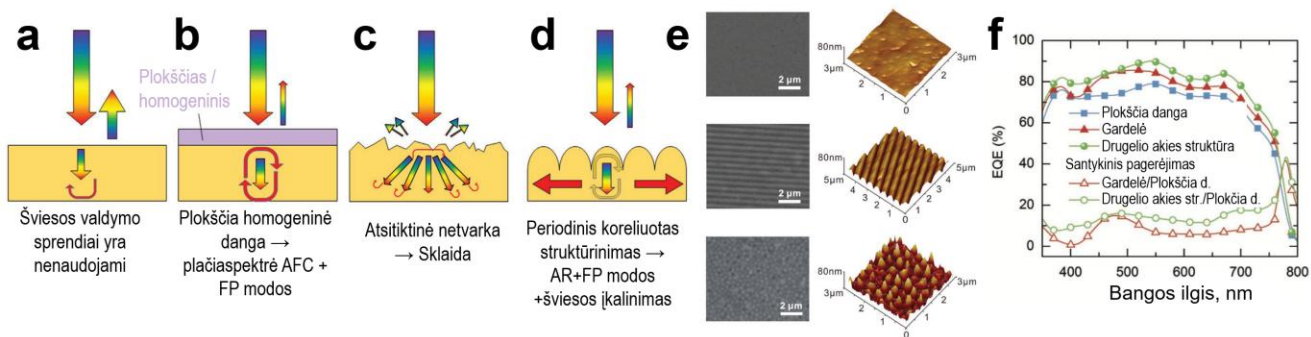


49 pav. Skirtingos funkcinių sluoksnių tekstūravimo / modeliavimo strategijos, naudotos perovskitiniuose saulės elementuose^[465]

Kita vertus, atitinkamuose saulės elemento sluoksniuose suformuotos fotoninės struktūros irgi pasižymi selektyvia sąveika su atitinkamo bangos ilgio spinduliuote, kuri yra išgaunama parenkant norimas optines savybes užtikrinančią nanodarinių geometriją.^[470] Jas galima vertinti ne kaip sluoksnio netolygumus, bet kaip specialiai litografiniais metodais suformuotas nanostruktūras. Jos naudojamos tarp atskirų saulės elemento sluoksnių atspindžio mažinimui riboje oras-saulės elementas, ar priešingai – kuo

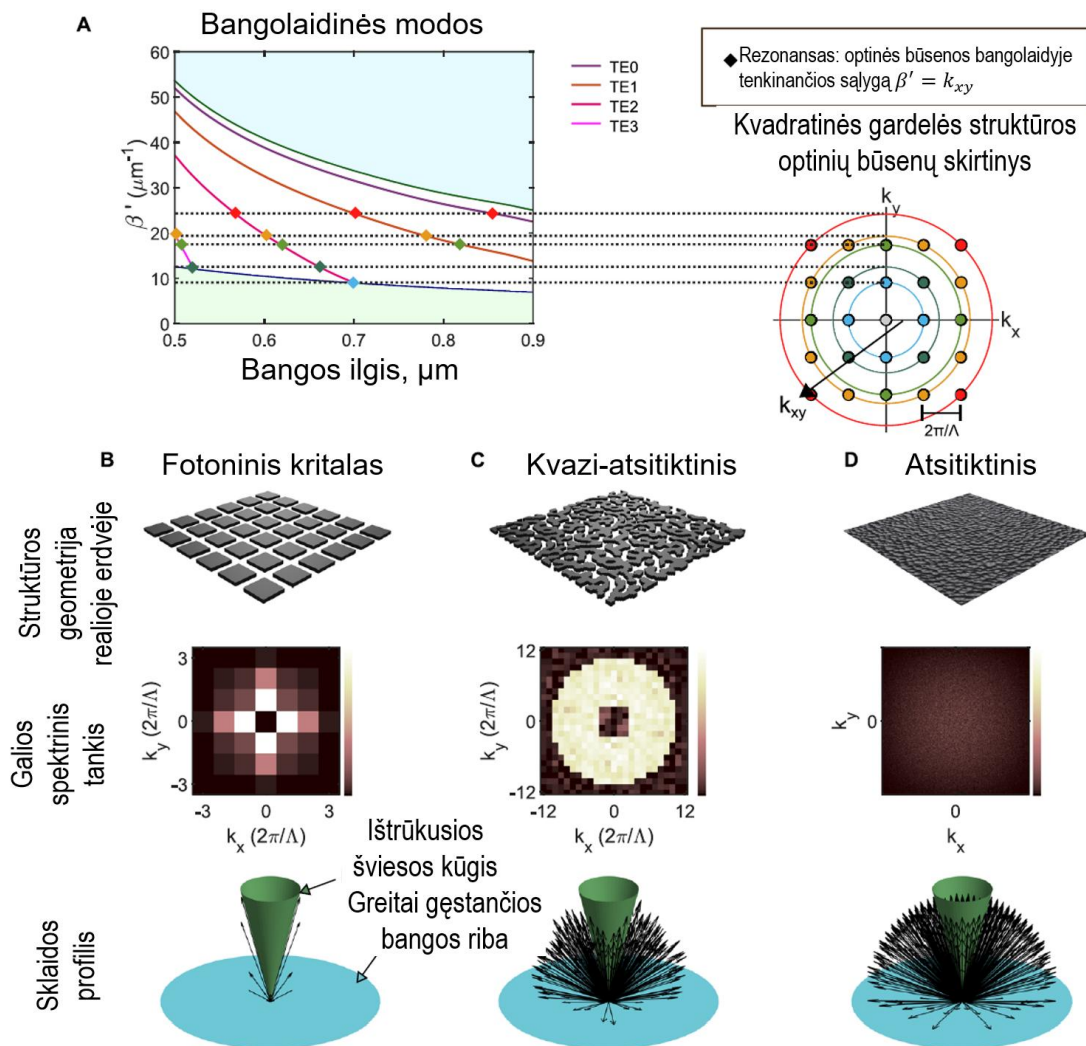
didesnio atspindžio riboje saulės elementas-padėklas sukūrimui siekiant sugrąžinti kuo daugiau nesugertos spinduliuotės.^[463] Dažniausiai tai yra dvimatės periodinės struktūros, sudarytos iš atsitiktinių arba pasikartojančių vienodos geometrijos elementų (**50 pav.**, **51 pav.**), pvz.: kugelių, cilindrų, piramidžių, kurie rezonansiškai sąveikauja su šviesa. Juos tinkamai pagaminus, tam taikant raiškius nanolitografijos arba specializuotus dangų nusodinimo metodus, galima pasiekti artimas modeliuojant apskaičiuotoms reikšmės, kas yra ypač svarbu siekiant naujų efektyvumo rekordų.^[471–473] Dalis tokių struktūrų vadinamos metapaviršiais arba dvimatėmis metamedžiagomis.^[474]

Lyginant plokščios architektūros etaloninį perovskitinį saulės elementą su drugelio akies struktūra ant galinio metalinio elektrodo (**50b pav.**), pastaroji 14,3% padidino trumpojo jungimo srovę neprarandant elektrinių savybių, o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ pagrindu pagaminto perovskito saulės elemento galios konversija į energiją buvo pagerinama nuo 14,27% iki 16,31%. Šiuo atveju šviesos surinkimo padidėjimas daugiausia susijęs su perovskito absorberio savaime sustiprinta sugertimi, kurią sukelia plačiajuostė poliarizacijai nejautri šviesos sklaida ir šurkščiame galiniame elektrode sužadintas paviršiaus plazmonų rezonansas.^[475]



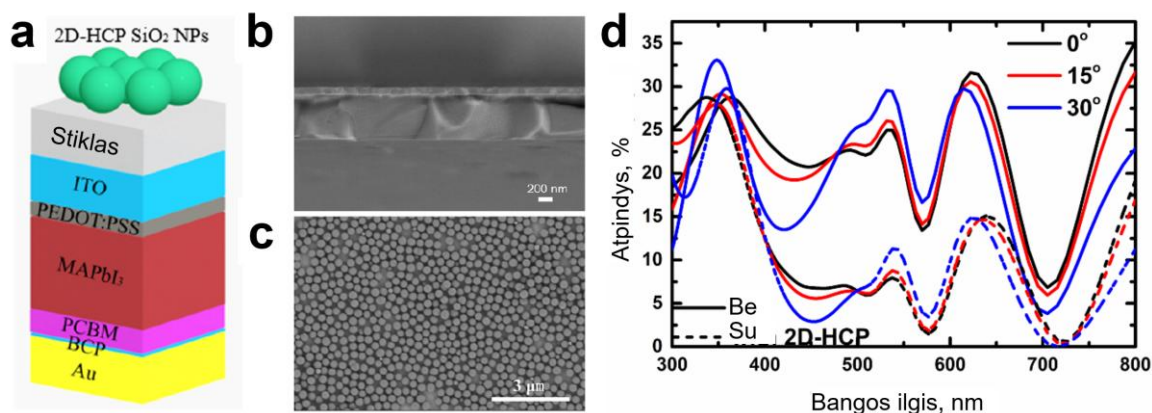
50 pav. Šviesos valdymo strategijos saulės elemente. (a) standartinis atvejis nenaudojant struktūrų; (b) Naudojant plokščią arba raštuotą vienalytę struktūrą – antirefleksinė danga (ARC) plačiame diapazone, pasireiškia Fabry-Perot (FP) rezonansai; (c) Atsitiktinė tekstūra sukelianti Lamberto sklaidą; (d) periodinė struktūra, kuri be atspindžio mažinimo ir Fabry-Perot rezonansų papildomai gali įkalinti šviesą; (e) Perovskitinis saulės elementas su skirtingomis struktūromis (lygia, periodine gardele, drugelio akies (angl. moth-eye)), jas atitinkantis išorinis kvantinis našumas (EQE) bei jo santykinis padidėjimas (f)^[461]

Šviesos sklaidos valdymas yra ypač aktualus itin plonuose saulės elementuose, kurių storis yra žymiai plonesnis nei įprastinių technologijų saulės elementų. Pagrindinis itin plonų saulės elementų iššūkis yra prastas šviesos sugėrimas plonuose sugėriklio sluoksniuose, o tai reiškia pernelyg didelius fotosrovės ir galiausiai efektyvumo praradimus. Iš dalies tai galima spręsti pasitelkiant efektyvius šviesos sklaidos ir galinės dalies atspindžio valdymo metodus (**51 pav.**). Teoriškai buvo parodyta, kad net ir plonasluoksniuose saulės elementuose su ~200 nm storio sugėriklio sluoksniais, pasinaudojus šviesos panuolaidžiavimo dangoje reiškiniu, galima pasiekti ~20% efektyvumą.^[476]



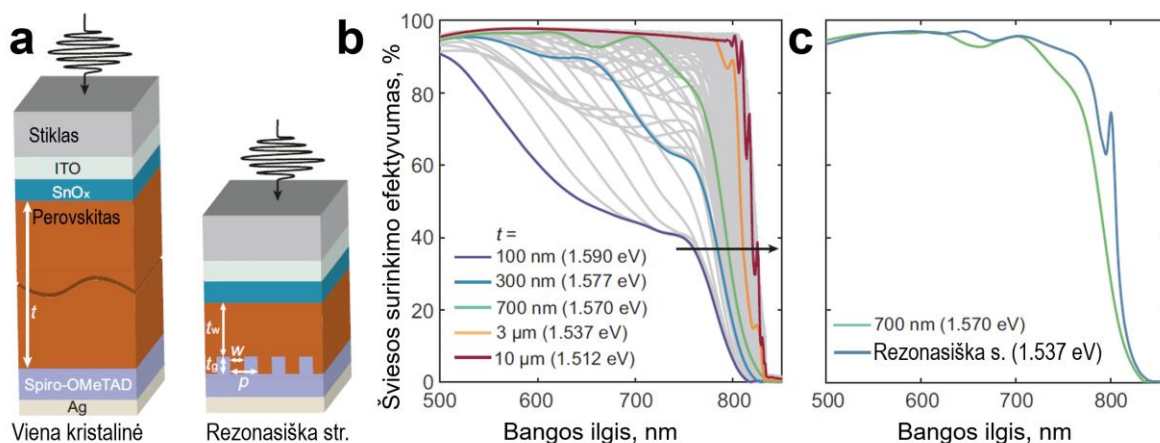
51 pav. Norint tekstūruotame saulės elemente šviesos sklaidimą susieti su bangolaidžio rezonansu, krintanti saulės šviesa turi būti išsklaidyta tekstūros sklaidimo kampų arba erdvinių dažnių k_{xy} plokštumoje, kuris atitinka bangolaidžio modų sklaidimo konstantą β' . (a) Periodinės tekstūros palaiko atskiras optines būsenas arba difrakcijos eiles. Skirtingai išsklaidyta šviesa (b)–(d) yra susijusi tekstūros geometrijos sąlygotu galios spektriniu tankiu (angl. power spectral density PSD), kurį savo ruožtu apibrėžia jos geometrija (b – fotoninis kristalas, c – kvazi atsitiktinė, d – pilnai atsitiktinė struktūra)^[476]

Dažnai paranku rinktis tokias struktūras, kurių formavimui nereikalingos brangios litografijos technologijos,^[477] vietoj kurių galima pasirinkti nanomedžiagų saviranką. Sluoksnių dengimas sukimu yra efektyvus metodas mažo diametro nanosferų užnešimui. Parenkant sferų vidutinį diametrą galima valdyti jų sklaidomą šviesos spektrą. Ant ITO padėklų užnešami 100 nm – 300 nm diametro SiO_2 nanosferų sluoksniai ir ant jų suformuojami invertuoti perovskitiniai saulės elementai (**52 pav.**).^[478] Užnešimo metu nanosferos išsidėsto į tankias heksagoninę gardelę savi-formuojančias dangas, kurios iki 10% sumažina šviesos atspindį plačiame šviesos kritimo kampų diapazone ir dėl to padidina perovskitinio saulės elemento efektyvumą nuo 17,24% iki 19,12%.



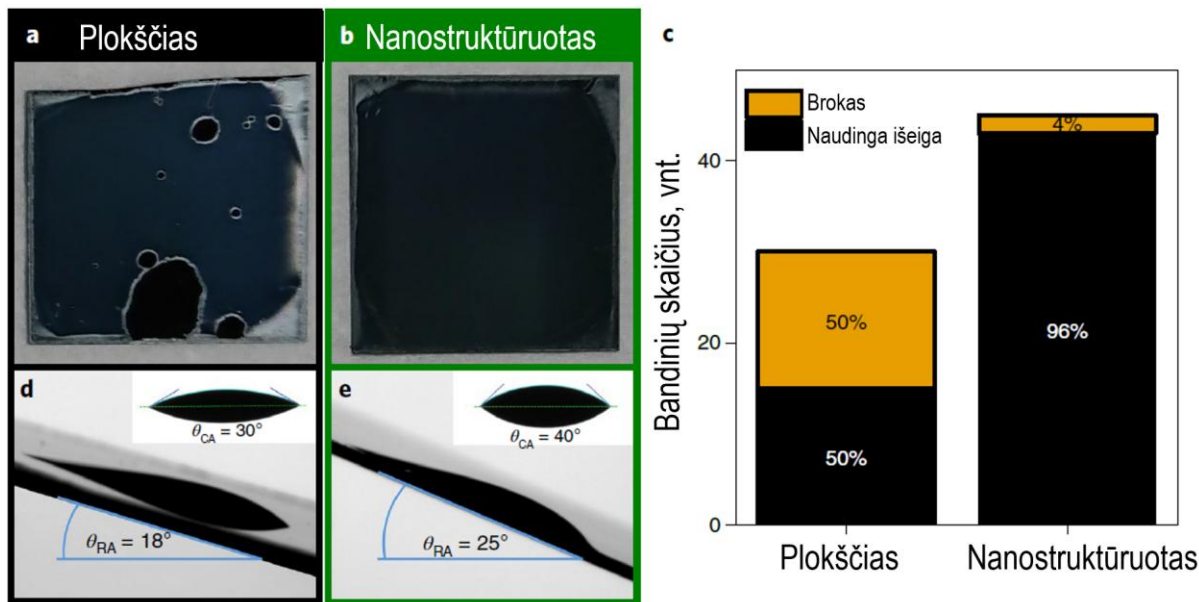
52 pav. Savarankiai atspindį mažinantys sluoksniai saulės elementams. (a) Invertuotas perovskitinis saulės elementas (schema ir skerspjūvio (b) bei paviršiaus (c) SEM vaizdas) su SiO_2 nanosferomis, (d) atspindys prie skirtingų šviesos kritimo kampų (ištininė linija be nanosferų, trūki linija su tankiai į dvimatę heksagoninę gardelę (2D-HCP) išsidėsčiusiomis nanosferomis)^[478]

Didinant aktyvios medžiagos sluoksnio storį saulės elementų sugertis auga, tačiau šviesai sklindant medžiagoje gali susidaryti interferenciniai reiškiniai, kurie trukdo pasiekti didesnę efektyvumą. Dėl to labai svarbu tinkamai parinkti storį.^[479] Šviesos sąveiką su papildomomis fotoninėmis struktūromis galima sumodeliuoti taip, kad šviesos sugertis rezonansiškai stiprėtų prie pat draustinės juostos krašto, dėl ko efektyviai prasiplėstų sugerties juosta. Tai buvo pasiekta naudojant gana paprastas vienmates periodines struktūras – difrakcines gardeles. Suprojektavus daugiamodes bangolaidines struktūras su difrakcinėmis gardelėmis pavyko draustinės juostos kraštą efektyviai paslinkti per 18 nm, o srovės tankį padidinti $1,5 \text{ mA/cm}^2$.^[480] Tokiu būdu plačiame spektriniame diapazone nuo ~500 iki 800 nm buvo pasiektas 93% išorinis kvantinis efektyvumas.



53 pav. Tradicinių monokristalinių ir rezonansinės struktūros perovskito saulės elementų schemas (a); Rezonansinių saulės elementų perovskito sluoksnio storis $t_w = 680 \text{ nm}$ yra kaip bangolaidis šviesai, o gardelė, kurios periodas $p = 535 \text{ nm}$, aukštis $t_g = 250 \text{ nm}$ ir keteros plotis $w = 214 \text{ nm}$ yra atsakinga už rezonancinį šviesos įvedimą bei išlaikymą bangolaidinėje struktūroje. Keičiant sluoksnio storiui (100 nm iki 10 μm) keičiasi efektyviai sugeriamos šviesos kiekis (b); Plonasluoksnių perovskito saulės elementų (700 nm storis) ir rezonansinių struktūrų sumodeliuoti spektrai iliustruoja juostos krašto praplėtimą^[479]

Nanostruktūrizuoti paviršiai yra naudingi ne vien savo optinėmis savybėmis. Perovskitinių saulės elementų sluoksnių formavimo metu jie gali padidinti gamybos išeigą. Tai siejama su paviršiaus vilgumo savybėmis, kurios yra svarbios sluoksnius formuojant liejimo būdu kai didesnis vilgumo kampas leidžia išvengti sluoksnių defektų.^[481]



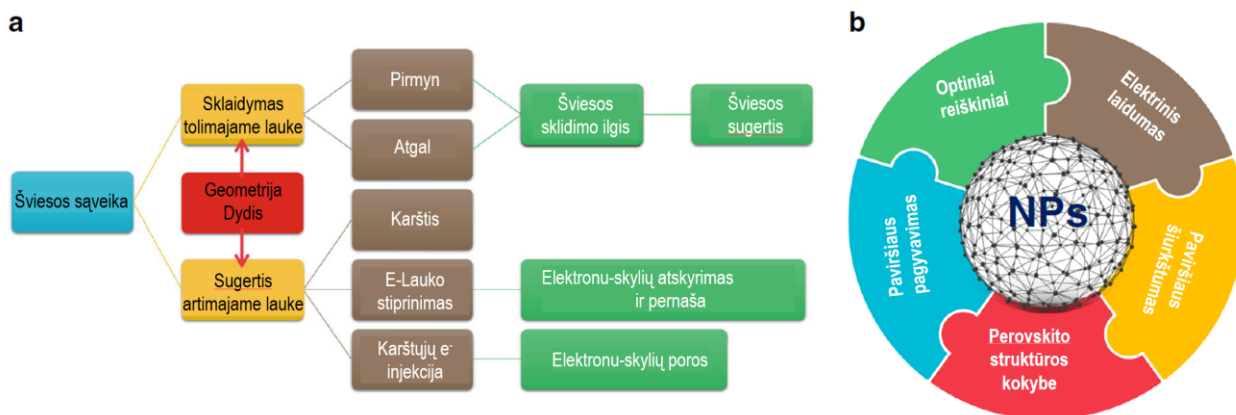
54 pav. Paviršiaus nanotekstūravimo įtaka perovskitų gamybos išeigai. Perovskito plėvelės susidarymas (25×25 mm²) ir morfologija (a, b) bei paviršių vilgumo savybės (d, e); Plokščių ir nanotekstūruotų paviršių įtaka galutinei elementų gamybos išeigai^[481]

4.2.1.2 Saulės elementų efektyvumo didinimas įterpiant nanomedžiagas

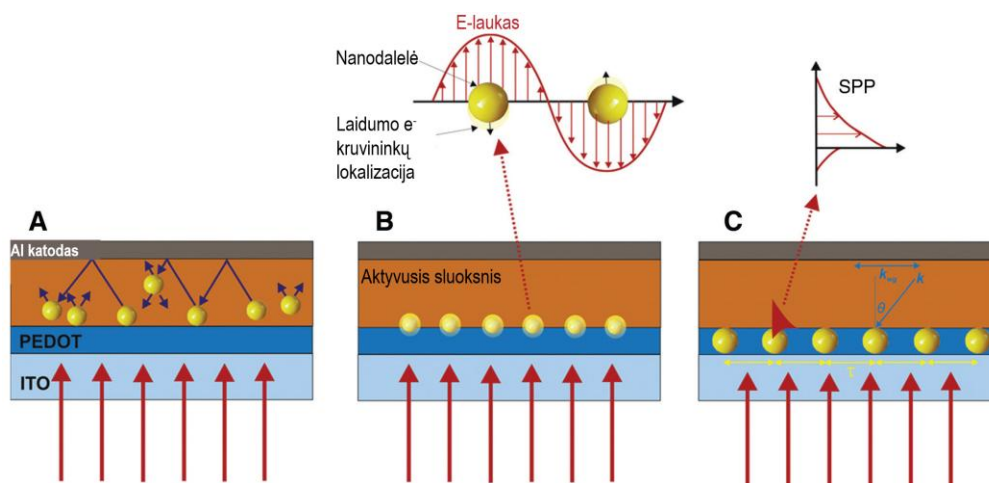
Naudojant artimas ar mažesnes už šviesos bangos ilgį metalų nanostruktūras pasireiškia nauji efektyvumą didinantys fotoniniai reiškiniai.^[465] Dažniausiai tai įvairios nanodalelės, kurios gali būti disperguotos atsitiktinai arba formuoti tvarkias struktūras.^[482,483] Jos gali didinti efektyvų šviesos optinį kelią puslaidininkinėse medžiagose ir didinti nesugertos spinduliuotės atspindį,^[464,476] rezonansiškai sugerti elektromagnetinę spinduliuotę injektuoti karštuosius krūvininkus į puslaidininkio draustinę juostą taip išnaudojant platesnio spektro spinduliuotę, ar keisti medžiagų formavimąsi kristalitų lygyje didinant medžiagų kokybę bei tuo pačiu mažinant krūvininkų rekombinaciją.^[457,484] Nanodalelių įterpimas gali esminiai prisidėti prie tolimesnio saulės elementų efektyvumo gerinimo proveržio. Galimi nanodalelių sąveikos su šviesa mechanizmai ir nanodalelių teigiami įtakos perovskitų sluoksniui mechanizmai apibendrinti **55 pav.**

Tam tikromis savybėmis pasižyminčių metalų nanodalelėse (pvz.: Ag, Au, Cu, Al ir kt.) lokalizuoti paviršiaus plazmonai yra kolektyviniai laisvųjų elektronų svyravimai, atsirandantys dėl jų sąveikos su elektromagnetine spinduliuote. Šviesa paveiktų nanodalelių paviršiuje dipoliškai lokalizuojasi elektriniai laukai, dėl ko nanodalelės, priklausomai nuo savo dydžio, efektyviai sugeria (mažos nanodalelės) arba sklaido (didesnės nanodalelės) šviesą.^[485] Metalų nanodalelės yra naudingos dėl artimojo lauko sustiprinimo aplink jas bei dėl padidinto sklaidos skerspjūvio (**56 pav.**). Paviršiaus plazmonų rezonansas priklauso ne vien nuo nanodalelių metalo dielektrinės skvarbos ir jų dydžio, bet ir

nuo supančios aplinkos. Tinkamai parinkus visas sąlygas galima nanodalelėse stebimus rezonansus išgauti pageidaujamose spektriniuose intervaluose, kur sugėrikliai pasižymi mažesne sugertimi.^[486]

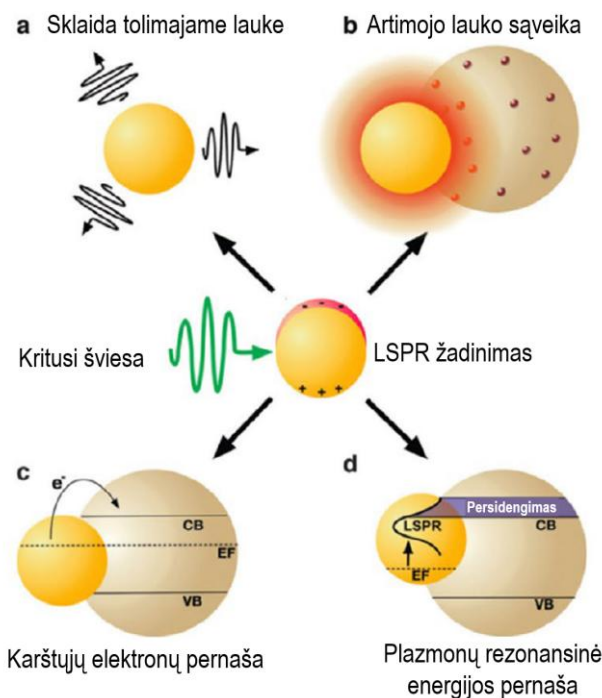


55 pav. Perovskitų saulės elementų efektyvinimo nanodalelėmis (angl. *nanoparticles*, NP) mechanizmai. (a) nanodalelės apšvietus šviesa, gali vykti sklaida tolimajame lauke ir sugertis artimajame lauke. Tolimojo lauko sklaida į priekį ir atgal padidina optinio kelio ilgį, o tai lemia daugiau sugerties įvykių šviesą sugeriančiame puslaidininkyje. Artimojo lauko sugertis sustiprina elektrinį lauką, fototerminę konversiją ir karštųjų elektronų injekciją. Elektrinio lauko sustiprinimas suteikia stipresnę virpesių energiją, kad elektronai ir skylės būtų atskiriami ir elektronai (skylės) būtų pernešami greičiau. Elektronai iš metalinių nanodalelių pereis į aktyvųjų sluoksnį, sukeldami „karštųjų“ elektronų injekciją. Šis reiškinys suteikia papildomų elektronų ir skylių porų srovės ištraukimui; (b) Be optinių reiškinių, plazmoninių nanodalelių įterpimas į perovskito medžiagas taip pat turi įtakos elektriniam laidumui, paviršiaus šiurkštumui, perovskito kristalų kokybei ir paviršiaus pasyvacijai. Tai yra labai svarbūs veiksniai norint gauti itin efektyvius ir stabilius perovskitinius saulės elementus^[487]



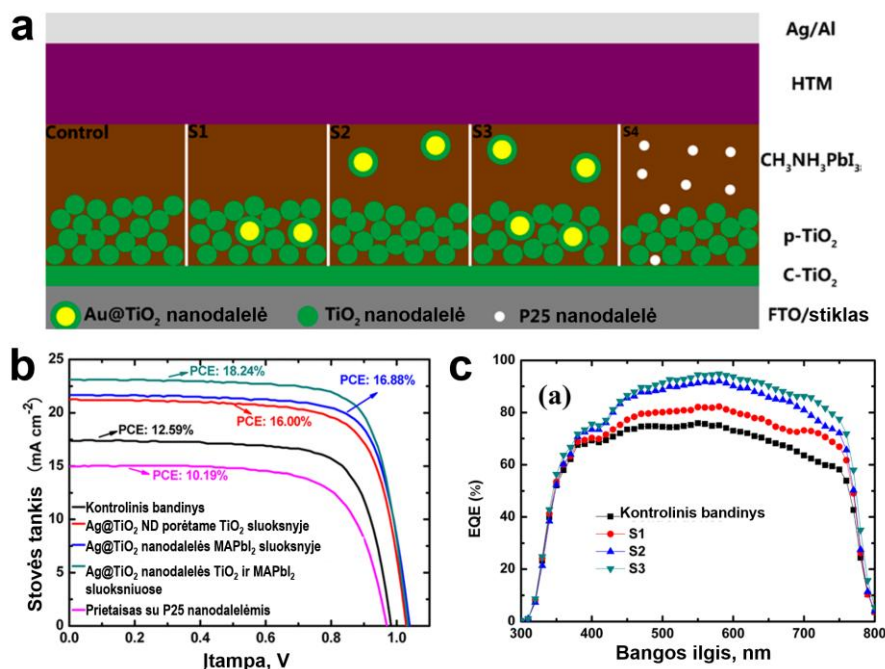
56 pav. Plazmoniniai šviesos gaudymo mechanizmai organiniuose saulės elementuose su metalinėmis nanodalelėmis. (a) Plazmoninis šviesos sklaidymas; (b) Lokaliuotas paviršiaus plazmonų rezonanso (LSPR) reiškinys; (c) paviršiaus plazmono polaritono (sklindančio plazmono) sužadinimas dvimačiame periodiniame nanodalelių masyve^[486]

Plazmoninės nandodalelės yra pritaikomos daugelyje saulės elementų tipų, tame tarpe ir itin didelį proveržį demonstruojančiuose perovskitiniuose saulės elementuose.^[454] Viena iš vis plačiau taikomų strategijų yra plazmoninėmis savybėmis pasižyminčių tauriųjų metalų nanodalelių (Au, Ag) naudojimas. Jos pasižymi nuo nanodalelės dydžio ir pasirinkto metalo priklausančia optine sugertimi regimajame diapazone, kurio fotono energija dažnu atveju yra nepakankama įveikti puslaidininkinės medžiagos draustinės juostos plotį.^[488] Nanodalelėse susidarę „karštieji“ krūvininkai gali tuneliuoti arba būti injektuojami į laidumo juostą taip efektyviai praplečiant sugeriamos spinduliuotės spektrinį plotį. Be to nanodalelės veikia kaip efektyvūs šviesos sklaidos šaltiniai prailginant šviesos bangų eigą puslaidininkinėje medžiagoje.^[486,489] Dažniausiai tam naudojamo aukso nanodalelės, tačiau gali būti ir kitų metalų bei jų lydinių medžiagos, kaip pvz.: AgAl pasižymintys sugertimi trumpesniuose bangos ilgiuose^[490] ar įvairios konfigūracijos šerdis-apvalkalas struktūros.^[487,491] Plazmoninių nanodalelių teigiami optiniai efektai apibendrinti **57 pav.**



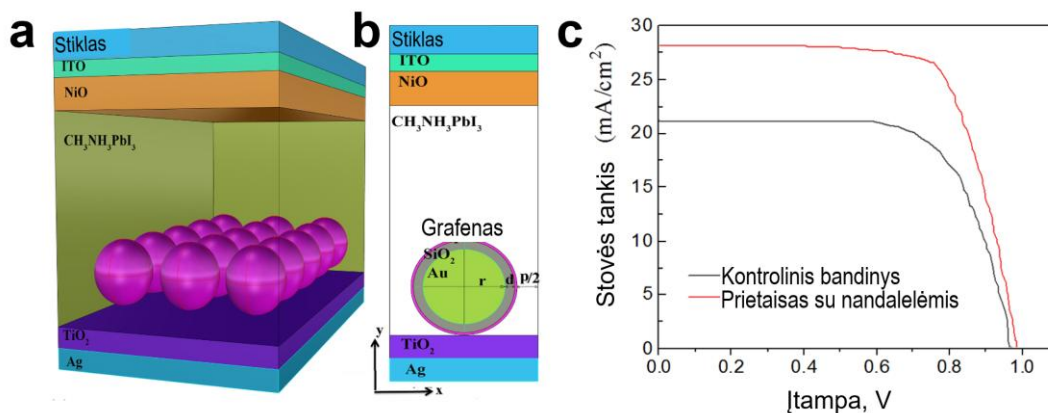
57 pav. Plazmoninio efekto schema perovskitiniuose saulės elementuose a) tolimojo lauko sklaida; b) artimojo lauko sąveika; c) karštųjų elektronų pernaša ir d) plazmonų rezonansinės energijos pernaša^[492]

Literatūroje aprašyti atvejai, kai plazmoninių nanodalelių naudojimas žymiai padidina efektyvumą (pvz.: net 44% iki 18.24%) lyginat su struktūra be metalo nanodalelių (**58 pav.**).^[489] Šiuo atveju geriausi rezultatai buvo pasiekti į perovskito ir į TiO₂ sluoksnius įterpus 80 nm diametro korys-apvalkalas plazmonines nanostruktūras. Šiuo konkrečiu atveju plazmoninis stiprinimo mechanizmas buvo siejamas su pagerėjusiu eksitonų generavimo greičiu, padidinta eksitono disociacijos tikimybe ir efektyvesniu krūvininkų pernešimu / surinkimu, kurį sukelia lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas.



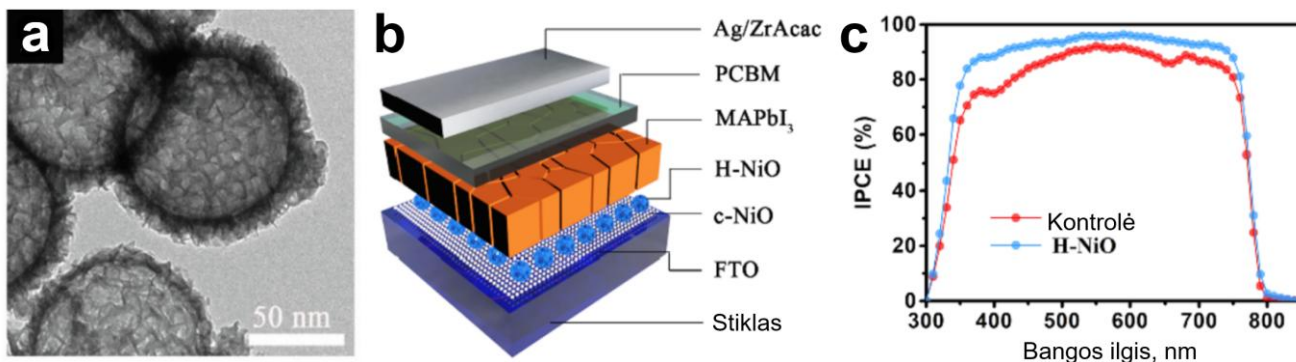
58 pav. (a) Skirtingos sandaros perovskitiniai saulės elementai su Au šerdies ir TiO_2 apvalkalo nanodalelėmis; (b) Šių bandinių įtampos-srovės tankio matavimų bei (c) išorinio kvantinio efektyvumo (angl. external quantum efficiency, EQE) matavimų rezultatai^[489]

Teoriniais tyrimais buvo parodyta, kad aukso nanodaleles apdengus SiO_2 ir grafeno apvalkalu optines savybes būtų galima padidinti dar daugiau. Panaudojus $\text{Au@SiO}_2@\text{Grafeno}$ plazmonines nanodaleles jų optinis atsakas artimojoje infraraudonųjų spindulių srityje stiprus artimasis laukas ir šviesos sklaidos reiškiniai lėmė sugerties padidėjimą iki 34%. Visa tai energijos konversijos efektyvumą padidino iki 41%, t.y. nuo 14,21% iki 20,05%. Šis padidėjimas daugiausia buvo siejamas su trumpojo jungimo srovės tankio išaugimu nuo $21,20 \text{ mA cm}^{-2}$ iki $28,17 \text{ mA cm}^{-2}$ (**59 pav.**).^[491] Panašių struktūrų su sidabro nanodalelėmis modeliavimui buvo pasitelkti ne standartiniai skaitinio modeliavimo metodai bet mašininio mokymosi algoritmai.^[493]



59 pav. Perovskitinio saulės elemento su plazmonine šerdis-apvalkalas (aukso šerdis ir SiO_2 bei grafeno apvalkalai) struktūromis trimatis modelis (a) ir struktūra naudota skaičiavimuose (b), sumodeliuotos $J-V$ kreivės saulės elementui bei su plazmoninėmis nanodalelėmis (c)^[491]

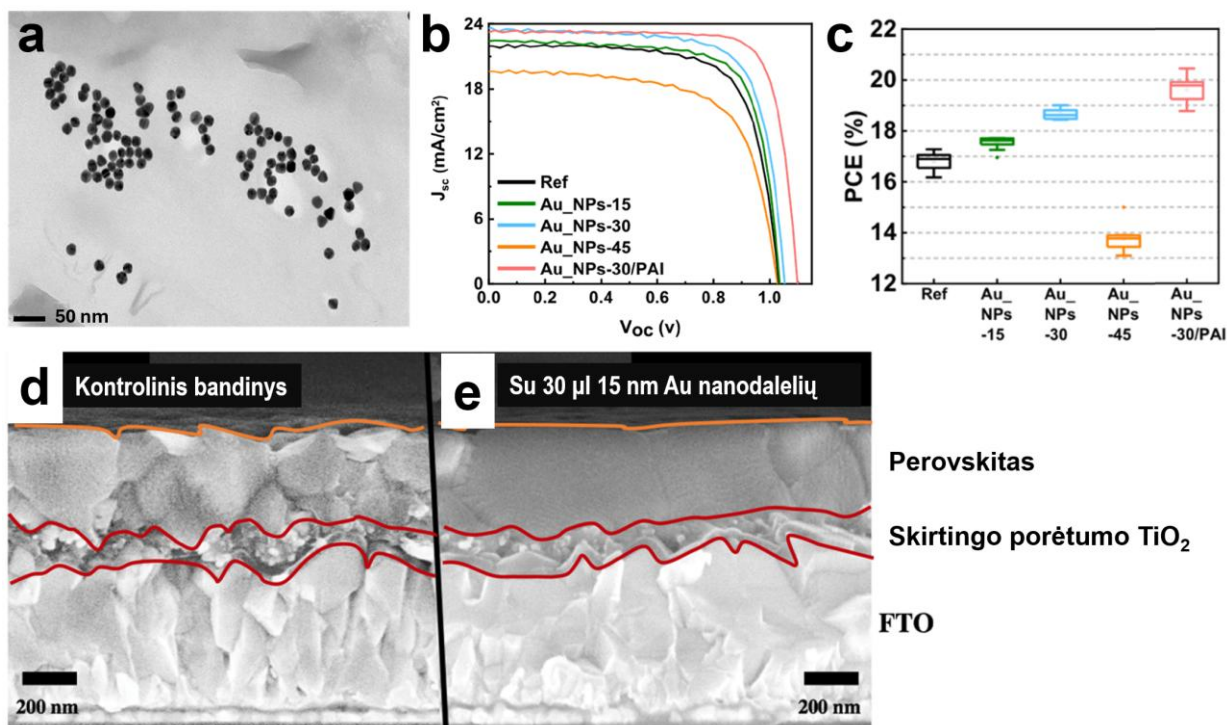
Dažnu atveju naujų struktūrų įvedimas turi pasižymėti keletu teigiamų aspektų, t. y. ne vien, pavyzdžiui: padidintu tiksliniu šviesos sklaidymu sugeriančiame sluoksnyje, tačiau lygiagrečiai ir užtikrinimui didesnės krūvininkų pernašos. Tuščiavidurių nikelio oksido nanostruktūrų tinklai suformuoti ant pasirinkto dydžio polistireno nanosferų dėl optimizuotos šviesos sklaidos ir pagerinto skylių ekstrakcijos padidino perovskitinių MAPbI₃ elementų efektyvumą iki 19,34% (**60 pav.**).^[483] NiO nanodalelės taip gali sumažinti krūvio pernašos ir rekombinacijos nuostolius, slopinti drėgmės įsiskverbimą ir kristalografiškai apsaugoti apačioje esantį perovskitą nuo anglies pastos sukeltos korozijos bei prisidėti pasiekiant 20,8% efektyvumą.^[494]



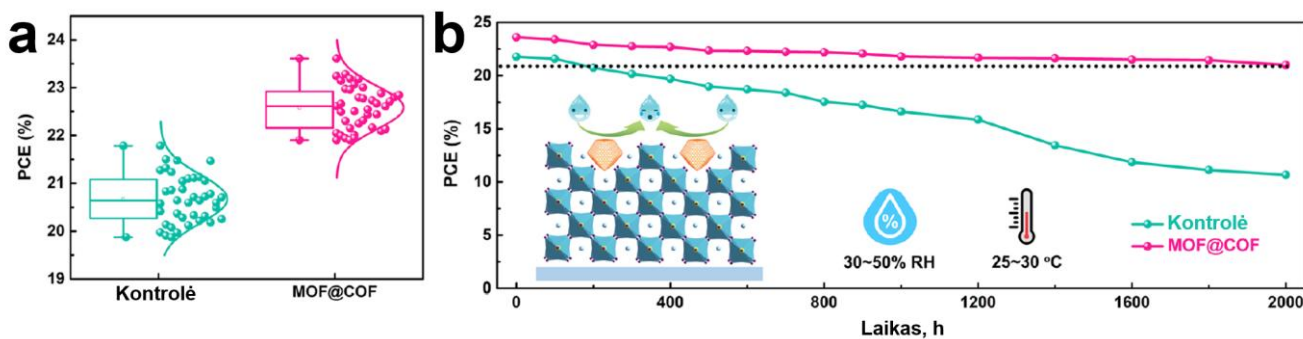
60 pav. (a) Tuščiavidurių NiO nanostruktūrų pralaidumo elektronų mikroskopo mikrofotografija; (b) invertuoto perovskitinio saulės elemento struktūra su tuščiavidurėmis NiO nanostruktūromis; (c) standartinio ir su nanostruktūromis patobulinto perovskitinio saulės elemento efektyvumas (kritusių fotonų konvertavimo srovės efektyvumas, angl. *incident photon conversion efficiency, IPCE*)^[494]

Į MAPbI₃ perovskitinį elementą įterpus aukso nanodalelių pavyko pasiekti iki 20,44% efektyvumą. Šiuo atveju nanodalelės ne tik pagerino šviesos sugertį/sklaidą puslaidininkiniame sluoksnyje, bet ir užtikrino geresnę jo mikrostruktūrą, sumažino polikristališkumą ir kristalinių defektų skaičių. Teorinio modeliavimo rezultatai parodė, kad norint pasiekti efektyvumo išaugimą vien naudojant paviršiaus plazmonų sugertimi pasižyminčias aukso nanodaleles, būtų reikėję eile kartų didesnių Au nanodalelių koncentracijų. Tai iliustruoja sinerginį nanomedžiagų poveikį saulės elementams.^[484] Panašių teigiamų medžiagos struktūros pokyčių rezultatų buvo gauta ir įterpiant sidabro nanodaleles.^[495] Laikoma, kad perovskito sluoksnio kokybė ir kristališkumas yra vienas pagrindinių sąlygų siekiant rekordinių efektyvumų.^[458]

Teigiamų savybių gali suteikti ne vien plazmoninės nanodalelės, tačiau ir kitos šerdies-apvalkalo nanostruktūros, kaip, pavyzdžiui, kovalentiniai organiniai karkasai (apvalkalas) ant metalo organinių karkasų (šerdis). Šių medžiagų sąveika su perovskito medžiagomis leido gauti didesnius perovskito kristalitus su minimaliais defektais. Saulės elementų galios konversijos efektyvumas siekė 23,61%, o atvirojo jungimo įtampa $V_{OC} = 1,20$ V. Be to šių medžiagų įterpimas žymiai pagerino ilgalaikį elementų stabilumą (**62 pav.**).^[496]

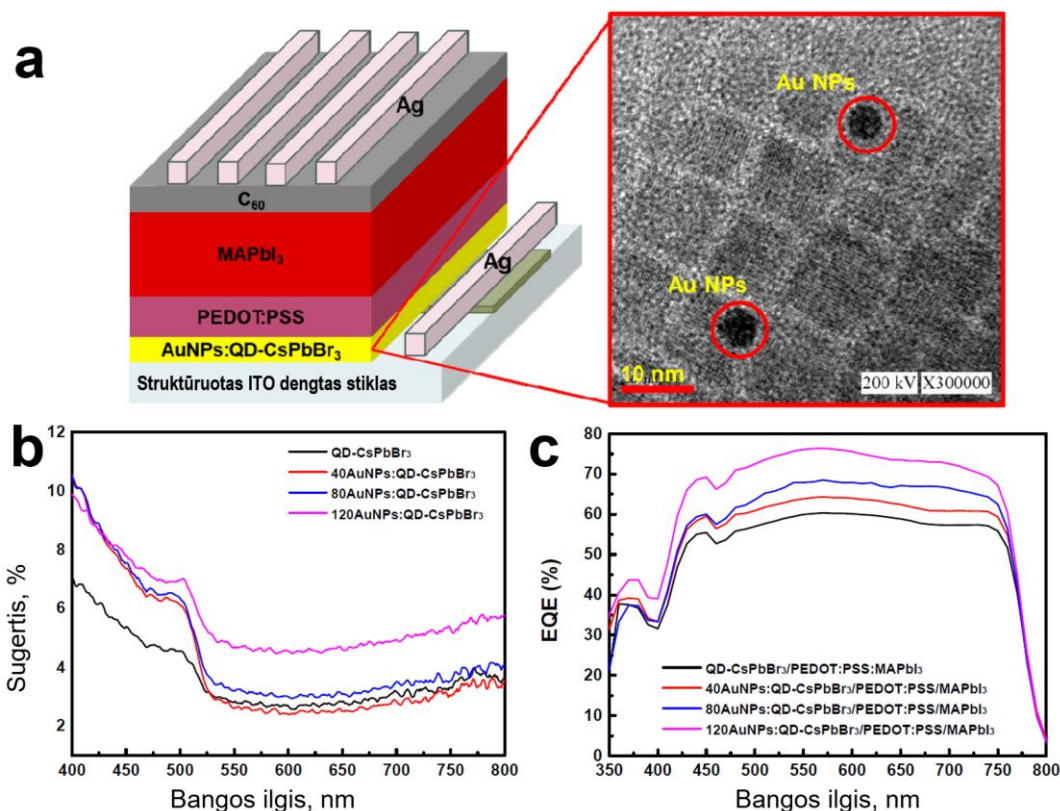


61 pav. (a) Perovskitiniuose elementuose naudojamų 15 nm vidutinio dydžio aukso nanodalelių TEM mikrofotografija, mastelio žymė 50 nm; (b) Srovės tankio priklausomybės nuo įtamos matavimai naudojat skirtingą kiekį įterptų nanodalelių (15, 30, 45 µl) bei papildomai naudojant n-propilamoniojodidą (PAI); (c) Vidutiniai PCE naudojant skirtingą įterptų aukso nanodalelių kiekį; (d) Perovskitinių saulės elementų skerspjūvių vaizdai atskleidžiantys mikrostruktūrų skirtumus nenaudojant aukso nanodalelių ir įterpus nanodaleles (e), mastelio žymės ilgis 200 nm^[484]



62 pav. Metalo organinių karkasų (MOF) apvalkalo šerdies struktūrų įtaka perovskitiniams saulės elementams. Statistiniai galios kovertavimo efektyvumo skirtumai (a) ir ilgalaikis stabilumas (b)^[496]

Perovskitiniuose saulės elementuose panaudotos CsPbBr_3 dangos su įterptomis plazmoninėmis sidabro nanodalelėmis ne tik pagerino kristalines dangų savybes, tačiau didėjant įterptam Ag kiekiui padidino šviesos sugertį atitinkamame sluoksnyje (**63 pav.**). Ag nanodalelės pagerino saulės elemento efektyvumą iki 27,8% lyginant su kontroliniu bandiniu. Tai siejama su LSPR reiškiniu šviesos sugertį ir sklaidą stiprinančiose Ag nanodalelėse.^[497]

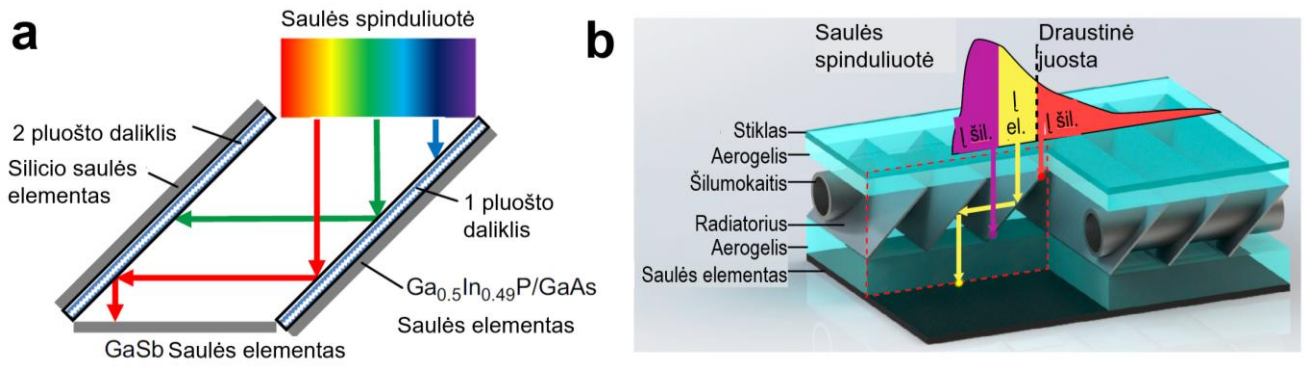


63 pav. (a) Perovskitinio AuNPs:QD-CsPbBr₃/MAPbI₃ saulės elemento su nanodalelėmis modifikuotu sluoksniu schema. Įskiepis vaizduoja nanodalelių ir kvantinių taškų TEM mikrofotografiją; (b) sluoksnio su kvantiniais taškais bei skirtinga aukso nanodalelių koncentracija (40, 80, ir 120 atitinka skirtingą sidabro citrato kiekį μl sugertis po dangų atkaitinimo; (c) Išorinis kvantinis našumas (EQE)^[497]

Perovskitinių elementų nesugeriamą spinduliuotę galima konvertuoti tam naudojant papildomas medžiagas. Jos gali konvertuoti fotonus, kad jų energija nepultų į sugerties juostą, t. y. tiek didelės energijos spinduliuotę (angl. *down-conversion*), tiek mažos energijos spinduliuotę (angl. *up-conversion*) paverstų į tokią, kuri yra optiškai sugerama draustinėje juostoje. Tam galima naudoti tokias medžiagas kaip lantanidai, kvantiniai taškai ir organinių molekulių kompleksai.^[454]

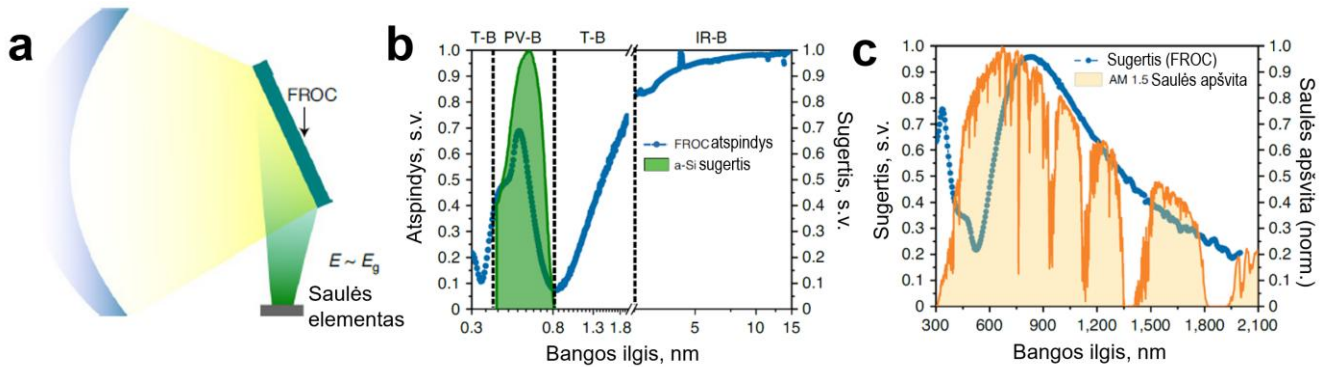
4.2.2 Išoriniai (neintegruoti) šviesos nuostolių valdymo sprendimai

Prie neintegruotų šviesos valdymo sprendimų būtų galima priskirti šviesos spektro skaidymą siekiant atskirti žalingą UV spinduliuotę, kuri trumpina saulės elementų gyvavimo trukmę,^[498] nuo spinduliuotės, kurią efektyviai galima paversti į elektros energiją ir šiluminę energiją (**64 pav.**).^[499] Tam galima pasitelkti keletą pavienių saulės elementų, kurie pasižymi nepersidengiančia draustine juosta ir naudojant daugiasluoksnius interferencinius veidrodžius selektyviai praleisti bei atspindėti šviesos spektrą į atitinkamus saulės elementus (**64a pav.**). Siekiant išlaikyti kuo mažesnę saulės elementų temperatūrą bei panaudoti IR spektro diapazoną galima naudoti hibridinius elektrinius/terminius saulės elementus, kur interferenciniai dielektriniai filtrai yra parenkami taip, kad būtų atspindima saulės elementų draustinę juostą atitinkanti šviesa, o šiluminė spektro dalis šildytų šilumokaitį su atitinkamu skysčiu (**64b pav.**), kuris energiją gali pernešti į didesnę rezervuarą.^[500]



64 pav. Šviesos spektro dalijimo pavyzdžiai. (a) Selektivi šviesos sugertis naudojant du šviesą atspindinčius veidrodžius su priderintu pralaidumu bei tris atitinkamo pločio draustinės juostos saulės elementus;^[501] (b) Hibridinio elektrinio ir terminio saulės elemento energijos imtuvo koncepcija, kai UV ir IR spektro dalis yra nukreipiama į atitinkamą spektrą sugeriančią dangą padengtą šilumokaitį (energija verčiama šiluma), kurio paviršius atspindi saulės elemento sugeriamą šviesą (energija verčiama elektra)^[502]

Šie sprendimai yra sunkiau pritaikomi tankiai apgyvendintose vietovėse ir dažniau kartu su šviesos koncentratoriais yra naudojami didelėse saulės energijos jėgainėse. Vienas iš šių sudėtingų konfigūracijų supaprastinimo būdų yra dangų, kurios geba integruoti tiek konvertavimo į elektros energiją atspindžio savybes, tiek konvertavimo į šiluminę energiją - sugerties savybes, naudojimas (**65a pav.**). Tuo pasižymi trisluoksnės metalas-dielektrikas-metalas plonos dangos. Palyginti neseniai buvo pasiūlyta naudoti 4 sluoksnių plonasluoksnės struktūras, sudarytas iš nuostolių pasižyminčio sluoksnio, ultra-plono metalo sluoksnio, medžiagos be nuostolių ir dar vieno metalo sluoksnio tiesiai ant pagrindo. Šių dangų atspindžio spektrai pasižymi išreikštu atspindžiu (**65b pav.**) bei sugertimi atitinkamose spektro vietose (**65c pav.**), o dėl savo spektro pavidalo vadinamos Fano rezonanso optinėmis dangomis.^[503] Tai leidžia supaprastinti sistemą ir išvengti dviejų ar net trijų optinių filtrų naudojimo kaip aptarta **64 pav.**



65 pav. Daugiasluoksnės Fano rezonanso optinės dangos (FROC) hibridinei šiluminės-elektrinės saulės energijos konversijai. (a) Daugiasluoksnė selektyviai saulės spektrą atspindinti/sugerianti danga, kuri gerai atspindi fotonus, kurių energija didesnė nei saulės elemento draustinės juostos energija, o likusią dalį sugeria kaip šiluminę energiją; (b) Daugiasluoksnės dangos (Ge (15 nm) – Ni (5 nm) – TiO₂ (85 nm) – Ag (120 nm)) atspindys, kurio maksimumas gerai persidengia su amorfinio silicio saulės elemento sugertimi; (c) To paties elemento sugerties spektras, kuris persidengia su saulės IR spektro juosta^[503]

Tolimesnė perovskitinių saulės elementų pažanga neišvengiamai bus susijusi su aktyviųjų sluoksnių kokybės gerinimu kristalitų lygyje, kur inovatyvių nanomedžiagų, katalizuojančių kristalitų augimą, panaudojimas gali sukelti reikšmingą proveržį didinant įrenginių efektyvumą. Tauriųjų metalų ir jų lydinių nanodariniai ne tik gerina medžiagų kristališkumą tačiau ir tikslingai sklaido bei sugeria spinduliuotę kas leidžia prailginti iki tol nesugertos šviesos kelią aktyviajame sluoksnyje ir dar efektyviau generuoti krūvininkų poras. Papildomų fotoninių struktūrų panaudojimas šviesos kelyje, arba elementų apatiniuose sluoksniuose yra kita aktuali ir sparčiai vystoma kryptis, nes reikšminga šviesos dalis yra atspindima dar nepasiekusi aktyviųjų sluoksnių arba nesugerta gali palikti saulės elementą. Technologiškai nanotekstūravimo metodai, užtikrinantys elektromagnetiniais skaičiavimais optimizuotas fotonines struktūras, galėtų iš esmės prisidėti transformuojant vystomų laboratorinių saulės elementų paruošimą gamybai. Galiausiai naudojant optinį šviesos filtravimą prieš saulės elementą galima išvengti spinduliuotės, kurios jis nesugeria, tačiau dėl jos greičiau degraduoja ar kaista. Tokios konstrukcijos turi potencialo iš esmės prailginti elementų tarnavimo laikotarpį.

5. Apibendrinimas

Saulės energetika, kaip viena iš pagrindinių atsinaujinančios energetikos sričių, tampa kertine strategine kryptimi siekiant Europos žaliojo kurso tikslų ir klimato neutralumo iki 2050 metų. Saulės elementų technologijų įvairovė atspindi ilgalaikį mokslinį ir inžinerinį siekį išgauti kuo daugiau elektros energijos iš atsinaujinančio šaltinio – saulės šviesos. Tradiciniai kristalinio silicio saulės elementai dominuoja rinkoje dėl brandžios gamybos infrastruktūros, patikimumo ir pakankamai aukšto efektyvumo, tačiau jų gamybos procesai reikalauja daug energijos, o teorinė efektyvumo riba artėja prie praktinių galimybių ribos. Plonasluoksnės technologijos, tokios kaip CIGS ir CdTe saulės elementai, siūlo lankstumo, lengvumo ir mažesnių gamybos sąnaudų pranašumus, tačiau susiduria su žaliavų prieinamumo bei toksiškumo iššūkiais. III–V grupės puslaidininkinių elementų įrenginiai, tokie kaip GaAs, pasižymi itin aukštu efektyvumu, tačiau yra brangūs ir dažniausiai naudojami tik kosminėse ar kitose specifinėse taikymo srityse. Naujos kartos organiniai, dažikliais įjautrinti bei kvantinių taškų saulės elementai demonstruoja įdomias optines ir mechanines savybes, tačiau jų stabilumas bei ilgalaikis efektyvumas vis dar kelia iššūkių. Šioje technologijų įvairovėje vis aktyviau ryškėja perovskitinių saulės elementų potencialas. Šie saulės elementai pastarąjį dešimtmetį išryškėjo kaip proveržio technologija dėl išskirtinai spartaus efektyvumo augimo, žemų gamybos kaštų, lankstumo bei galimybės juos integruoti ant įvairių paviršių. Laboratorinėmis sąlygomis jų naudingumo koeficientas per trumpą laiką išaugo nuo ~3 % iki viršijančių 26 %, o derinant su siliciu tandeminėse architektūrose, jau perkopė ir 30 % ribą. Toks potencialas lemia, kad PSC gali ne tik papildyti, bet ateityje ir iš dalies pakeisti šiandien dominuojančius silicio pagrindu sukurtus įrenginius.

PSC pranašumai slypi ne tik jų veikimo charakteristikose, bet ir technologiniame universalume: jie gali būti gaminami žemoje temperatūroje, spausdinimo ar kitais ekonomiškai efektyviais metodais, taikomi tiek standžiuose, tiek lanksčiuose įrenginiuose. Be to, šių aktyviųjų šviesą sugeriančių sluoksnių savybes galima papildomai pagerinti įterpian nanodaleles, kurios padidina kristalitus, taip pagerindamos PSC savybes. Tuo pačiu, kai šios įterptos nanostruktūros yra iš tauriųjų metalų bei pasižymi lokalizuotu plazmonų rezonansu, jos papildomai sklaido iki tol nesugertą spinduliuotę ir injektuoja papildomus krūvininkus, kas leidžia dar padidinti konversijos efektyvumą. Medžiagų kokybės gerinimą nanolygiu galima derinti ir tik su optiniais šviesos valdymo sprendimais, tokiais kaip šviesos nuostolių mažinimas skiriamosiose ribose pasitelkiant atspindį mažinančias ir šviesos spektrą kryptingai sklaidančias nanostruktūras. Šie sprendimai ir jų deriniai atveria papildomas galimybes pasiekti fundamentines efektyvumo ribas ir padidinti šviesos sugertį aktyviajame perovskito sluoksnyje. Tai itin aktualu vystant pažangias tandemines ar dvipuses architektūras.

Nepaisant įspūdingų pasiekimų laboratorijoje, iki pilnos PSC komercializacijos išlieka keli esminiai iššūkiai – visų pirma, ilgaamžiškumo ir stabilumo klausimai. Šio tipo įrenginiai yra jautrūs drėgmei, UV spinduliuotei bei šiluminei degradacijai, todėl didelis dėmesys ateities tyrimuose bus skiriamas pažangesnių kapsuliavimo technologijų, ilgaamžių medžiagų bei aplinkos sąlygoms atsparių architektūrų kūrimui. Taip pat reikalingas tolimesnis žemo toksiškumo medžiagų vystymas ir cikliškumo bei perdirbimo sprendimų integravimas. Kita svarbi tyrimų kryptis – gamybos technologijų pritaikymas didelio ploto įrenginiams, išlaikant aukštą efektyvumą ir mažą defektų lygį. Lygiagrečiai vykstantys fundamentiniai tyrimai dėl jonų migracijos, histerezės reiškinio mažinimo, krūvininkų pernašos optimizavimo bei sandūrų inžinerijos leis dar geriau išnaudoti PSC potencialą.

Plačiau žvelgiant į perovskitinių technologijų poveikį energetikos transformacijai, akivaizdu, jog jų vystymas prisideda ne tik prie elektros energijos dekarbonizacijos, bet ir prie nulinės CO₂ emisijos plano įgyvendinimo. PSC universalumas leidžia juos taikyti ir pastatų energetiniam savarankiškumui stiprinti ir integruoti į plonus, lengvus modulius mobiliosiose bei transporto sistemose, kurios gali prisidėti prie ilgalaikės tvarios energetikos transformacijos.

Apibendrinant, perovskitiniai saulės elementai reprezentuoja vieną iš pažangiausių ir daugiausiai perspektyvų turinčių atsinaujinančios energetikos sričių, kuri gali tapti lemiamu veiksnio tiek Europos Sąjungos energetinės nepriklausomybės stiprinimui, tiek pasaulinės kovos su klimato kaita kontekste. Sistemingas šios technologijos tyrimų vystymas, partnerysčių stiprinimas Europos mokslinių tyrimų erdvėje bei įsitraukimas į programą „Europos horizontas“ gali užtikrinti esminį Lietuvos ir kitų valstybių žingsnį konkurencingos ir klimatui neutralios ekonomikos link.

Literatūra

- [1] H. Wirth, S. Judith, B. Communications, *Recent Facts about Photovoltaics in Germany*, **n.d.**
- [2] C. Breyer, D. Bogdanov, A. Aghahosseini, A. Gulagi, M. Child, A. S. Oyewo, J. Farfan, K. Sadovskaia, P. Vainikka, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2018**, 26, 505.
- [3] N. M. Haegel, H. Atwater, T. Barnes, C. Breyer, A. Burrell, Y. M. Chiang, S. De Wolf, B. Dimmler, D. Feldman, S. Glunz, J. C. Goldschmidt, D. Hochschild, R. Inzunza, I. Kaizuka, B. Kroposki, S. Kurtz, S. Leu, R. Margolis, K. Matsubara, A. Metz, W. K. Metzger, M. Morjaria, S. Niki, S. Nowak, I. M. Peters, S. Philipps, T. Reindl, A. Richter, D. Rose, K. Sakurai, R. Schlatmann, M. Shikano, W. Sinke, R. Sinton, B. J. Stanbery, M. Topic, W. Tumas, Y. Ueda, J. Van De Lagemaat, P. Verlinden, M. Vetter, E. Warren, M. Werner, M. Yamaguchi, A. W. Bett, *Science (1979)* **2019**, 364, 836.
- [4] A. Qazi, F. Hussain, N. A. B. D. Rahim, G. Hardaker, D. Alghazzawi, K. Shaban, K. Haruna, *IEEE Access* **2019**, 7, 63837.
- [5] S. Sharma, K. K. Jain, A. Sharma, S. Sharma, K. K. Jain, A. Sharma, *Materials Sciences and Applications* **2015**, 6, 1145.
- [6] A. Bouich, I. G. Pradas, M. A. Khan, Y. H. Khattak, *Sustainability* 2023, Vol. 15, Page 15445 **2023**, 15, 15445.
- [7] A. O. M. Maka, J. M. Alabid, *Clean Energy* **2022**, 6, 476.
- [8] L. Cutz, O. Masera, D. Santana, A. P. C. Faaij, *Energy* **2017**, 126, 513.
- [9] D. Lincot, *C R Phys* **2017**, 18, 381.
- [10] W. Smith, *Journal of the Society of Telegraph Engineers* **1877**, 6, 423.
- [11] B. Hu, Y. Chen, D. Kong, Y. Yao, *Applied and Computational Engineering* **2023**, 7, 375.
- [12] L. L. Kazmerski, *Solar Compass* **2024**, 10, 100073.
- [13] “Vanguard Satellite, 1958 - NASA,” can be found under <https://www.nasa.gov/image-article/vanguard-satellite-1958/>, **n.d.**
- [14] M. A. Green, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2009**, 17, 183.
- [15] A. Romeo, E. Artegiani, *Energies* 2021, Vol. 14, Page 1684 **2021**, 14, 1684.
- [16] *A Clean Planet for All A European Strategic Long-Term Vision for a Prosperous, Modern, Competitive and Climate Neutral Economy*, **n.d.**
- [17] F. Ise, P. Projects GmbH, *Photovoltaics Report-Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE with the Support of PSE Projects GmbH*, **2024**.
- [18] “Solar - IEA,” can be found under <https://www.iea.org/energy-system/renewables/solar-pv>, **n.d.**
- [19] M. Vimala, G. Ramadas, M. Perarasi, A. M. Manokar, R. Sathyamurthy, *Energies* 2023, Vol. 16, Page 3605 **2023**, 16, 3605.

- [20] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J Appl Phys* **1954**, 25, 676.
- [21] T. Saga, *NPG Asia Materials* 2010 2:3 **2010**, 2, 96.
- [22] N. Guerra, M. Guevara, C. Palacios, F. Crupi, *Operation and Physics of Photovoltaic Solar Cells: An Overview*, **2018**.
- [23] T. Markvart, L. Castañer, *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications* **2003**, 71.
- [24] R. Uecker, *J Cryst Growth* **2014**, 401, 7.
- [25] N. T. Kalyani, S. J. Dhoble, B. Vengadaesvaran, A. K. Arof, *Energy Materials: Fundamentals to Applications* **2021**, 581.
- [26] P. K. Basu, S. Kumbhar, K. P. Sreejith, T. S. Yadav, A. Kottantharayil, B. M. Arora, K. L. Narasimhan, A. K. Sharma, *Bulletin of Materials Science* **2019**, 42, 1.
- [27] A. A. Bayod-Rújula, *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies* **2019**, 237.
- [28] N. T. Kalyani, S. J. Dhoble, B. Vengadaesvaran, A. K. Arof, *Energy Materials: Fundamentals to Applications* **2021**, 581.
- [29] V. V. Tyagi, N. A. A. Rahim, N. A. Rahim, J. A. L. Selvaraj, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 20, 443.
- [30] Y. Xu, J. Liu, Y. Cui, R. Yin, X. Wang, S. Wu, X. Yu, *Dalton Transactions* **2019**, 48, 3687.
- [31] A. Lahti, M. Santonen, Z. J. Rad, M. Miettinen, M. Ebrahimzadeh, J. P. Lehtiö, P. Laukkanen, M. Punkkinen, P. Paturi, K. Kokko, A. Kuronen, W. Li, L. Vitos, K. Parkkinen, M. Eklund, *Model Simul Mat Sci Eng* **2024**, 32, 065026.
- [32] “Monocrystalline vs Polycrystalline Solar Panels | American Solar Energy Society,” can be found under <https://ases.org/monocrystalline-vs-polycrystalline-solar-panels/>, **n.d.**
- [33] L. V. Mercaldo, P. D. Veneri, *Solar Cells and Light Management: Materials, Strategies and Sustainability* **2020**, 35.
- [34] A. ur Rehman, S. H. Lee, S. H. Lee, *Journal of the Korean Physical Society* 2016 68:4 **2016**, 68, 593.
- [35] C. Ballif, F. J. Haug, M. Boccard, P. J. Verlinden, G. Hahn, *Nature Reviews Materials* 2022 7:11 **2022**, 7, 926.
- [36] N. M. Haegel, R. Margolis, T. Buonassisi, D. Feldman, A. Froitzheim, R. Garabedian, M. Green, S. Glunz, H. M. Henning, B. Holder, I. Kaizuka, B. Kroposki, K. Matsubara, S. Niki, K. Sakurai, R. A. Schindler, W. Tumas, E. R. Weber, G. Wilson, M. Woodhouse, S. Kurtz, *Science (1979)* **2017**, 356, 141.
- [37] “Innovation: Thin Film Solar Cells at MX2016 - MaterialDistrict,” can be found under <https://materialdistrict.com/article/innovation-thin-film-solar-cells-at-mx2016/>, **n.d.**

- [38] K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2004**, 12, 69.
- [39] T. Ablekim, J. N. Duenow, X. Zheng, H. Moutinho, J. Moseley, C. L. Perkins, S. W. Johnston, P. O'Keefe, E. Colegrove, D. S. Albin, M. O. Reese, W. K. Metzger, *ACS Energy Lett* **2020**, 5, 892.
- [40] A. Lakshmanan, Z. C. Alex, S. R. Meher, *Materials Today Sustainability* **2022**, 20, 100244.
- [41] S. Shibasaki, Y. Honishi, N. Nakagawa, M. Yamazaki, Y. Mizuno, Y. Nishida, K. Sugimoto, K. Yamamoto, *Appl Phys Lett* **2021**, 119, DOI 10.1063/5.0072310/41237.
- [42] R. Paul, S. W. Tabernig, J. Reñé Sopera, J. Hurni, A. Tiede, X. Liu, D. A. Damry, V. Conti, M. Zamani, S. Escobar Steinvall, M. Dimitrievska, E. Alarcon-Lladó, V. Piazza, J. Boland, F. J. Haug, A. Polman, A. Fontcuberta i Morral, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2023**, 256, 112349.
- [43] S. H. Mane, R. H. Mane, L. P. Deshmukh, *Electrochemical Studies of Chemically Deposited Cd 1-x Hg x Te (CMT) Thin Films*, **2014**.
- [44] S. Moon, K. Kim, Y. Kim, J. Heo, J. Lee, *Scientific Reports* 2016 6:1 **2016**, 6, 1.
- [45] T. Baines, T. P. Shalvey, J. D. Major, *A Comprehensive Guide to Solar Energy Systems* **2018**, 215.
- [46] F. H. Zaki, B. K. Mondal, M. A. H. Pappu, A. T. Abir, J. Hossain, *physica status solidi (a)* **2024**, 221, 2300839.
- [47] J. Ramanujam, U. P. Singh, *Energy Environ Sci* **2017**, 10, 1306.
- [48] A. A. Bayod-Rújula, *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies* **2019**, 237.
- [49] G. Rey, C. Spindler, F. Babbe, W. Rachad, S. Siebentritt, M. Nuys, R. Carius, S. Li, C. Platzer-Björkman, *Phys Rev Appl* **2018**, 9, 064008.
- [50] A. Morales-Acevedo, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, 93, 41.
- [51] A. A. Bayod-Rújula, *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies* **2019**, 237.
- [52] R. Jaiswal, A. Kumar, A. Yadav, *Nanotechnology in the Automotive Industry* **2022**, 467.
- [53] S. Janz, S. W. Glunz, S. Janz, S. Reber, S. W. Glunz, *Amorphous SiC: Applications for Silicon Solar Cells*, **2006**.
- [54] S. Sreejith, J. Ajayan, S. Kollem, B. Sivasankari, *Silicon* 2022 14:14 **2022**, 14, 8277.
- [55] H. Kang, in *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, IOP Publishing Ltd, **2021**.
- [56] L. M. Fraas, *Low-Cost Solar Electric Power* **2014**, 73.
- [57] H. Kang, in *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, IOP Publishing Ltd, **2021**.
- [58] A. A. Bayod-Rújula, *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies* **2019**, 237.
- [59] M. Kumar, A. Kumar, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 78, 554.

- [60] R. E. I. Schropp, M. B. von der Linden, J. Daey Ouwers, H. de Gooijer, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1994**, 34, 455.
- [61] S. Sreejith, J. Ajayan, S. Kollem, B. Sivasankari, *Silicon* **2022**, 14, 8277.
- [62] T. Söderström, F. J. Haug, V. Terrazzoni-Daudrix, C. Ballif, *J Appl Phys* **2008**, 103, DOI 10.1063/1.2938839/376204.
- [63] V. Fthenakis, J. E. Mason, K. Zweibel, *Energy Policy* **2009**, 37, 387.
- [64] D. Bonnet, in *Practical Handbook of Photovoltaics*, Elsevier Ltd, **2012**, pp. 283–322.
- [65] M. A. Scarpulla, B. McCandless, A. B. Phillips, Y. Yan, M. J. Heben, C. Wolden, G. Xiong, W. K. Metzger, D. Mao, D. Krasikov, I. Sankin, S. Grover, A. Munshi, W. Sampath, J. R. Sites, A. Bothwell, D. Albin, M. O. Reese, A. Romeo, M. Nardone, R. Klie, J. M. Walls, T. Fiducia, A. Abbas, S. M. Hayes, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2023**, 255, 112289.
- [66] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2016**, 24, 905.
- [67] A. M. Bagher, M. M. A. Vahid, M. Mohsen, *American Journal of Optics and Photonics* 2015, Volume 3, Page 94 **2015**, 3, 94.
- [68] C. Gretener, J. Perrenoud, L. Kranz, E. Cheah, M. Dietrich, S. Buecheler, A. N. Tiwari, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2016**, 146, 51.
- [69] T. Baines, T. P. Shalvey, J. D. Major, *A Comprehensive Guide to Solar Energy Systems* **2018**, 215.
- [70] I. I. Maronchuk, D. D. Sanikovich, E. V. Davydova, N. Y. Tabachkova, *Modern Electronic Materials* 9(1): 9-14 **2023**, 9, 9.
- [71] A. A. Ojo, I. M. Dharmadasa, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2017**, 28, 14110.
- [72] N. W. Duffy, L. M. Peter, R. L. Wang, D. W. Lane, K. D. Rogers, *Electrochim Acta* **2000**, 45, 3355.
- [73] D. Kim, S. Pozder, B. Qi, Y. Zhu, T. E. Furtak, D. L. Williamson, J. U. Trefny, *AIP Conf Proc* **1994**, 306, 320.
- [74] K. Jager, H. Richter, **1992**.
- [75] V. Fthenakis, C. Athias, A. Blumenthal, A. Kulur, J. Magliozzo, D. Ng, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2020**, 123, 109776.
- [76] “Altmetric – Toxicological Profile for Cadmium,” can be found under <https://www.altmetric.com/details/108726877>, **n.d.**
- [77] Y. J. Jang, J. Lee, K. B. Lee, D. Kim, Y. Lee, *J Anal Methods Chem* **2018**, 2018, 6751964.
- [78] B. J. Stanbery, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2002**, 27, DOI 10.1080/20014091104215.
- [79] J. F. Guillemoles, *Thin Solid Films* **2002**, 403–404, 405.

- [80] C. Zhao, S. Yu, W. Tang, X. Yuan, H. Zhou, T. Qi, X. Zheng, D. Ning, M. Ma, J. Zhu, J. Zhang, C. Yang, W. Li, *Materials Reports: Energy* **2023**, 3, 100214.
- [81] S. Ramesh, A. Tuomiranta, G. H. Yordanov, H. Badran, A. Hajjiah, B. Vermang, J. Poortmans, *Scientific Reports 2025 15:1* **2025**, 15, 1.
- [82] F. Giannazzo, I. Shtepliuk, F. Goubard, B. Salhi, *Materials 2022, Vol. 15, Page 1908* **2022**, 15, 1908.
- [83] F. Giannazzo, I. Shtepliuk, F. Goubard, B. Salhi, *Materials* **2022**, 15, 1908.
- [84] W. Dai, Z. Gao, J. Li, S. Qin, R. Wang, H. Xu, X. Wang, C. Gao, X. Teng, Y. Zhang, X. Hao, Y. Wang, W. Yu, *ACS Appl Mater Interfaces* **2021**, 13, 49414.
- [85] J. Lindahl, U. Zimmermann, P. Szaniawski, T. Torndahl, A. Hultqvist, P. Salomé, C. Platzer-Björkman, M. Edoff, *IEEE J Photovolt* **2013**, 3, 1100.
- [86] C. H. Huang, C. P. Lin, Y. L. Jan, *Semicond Sci Technol* **2016**, 31, 085004.
- [87] R. N. Bhattacharya, M. K. Oh, Y. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, 98, 198.
- [88] B. Liu, X. Shi, W. Shao, J. Gao, C. Zhao, F. Chen, D. Shen, B. Zou, D. Pan, *Solar RRL* **2023**, 7, 2300318.
- [89] M. Mazzer, S. Rampino, E. Gombia, M. Bronzoni, F. Bissoli, F. Pattini, M. Calicchio, A. Kingma, F. Annoni, D. Calestani, N. Cavallari, V. T. Vijayan, M. Lomascolo, A. Cretì, E. Gilioli, *Energies 2016, Vol. 9, Page 207* **2016**, 9, 207.
- [90] J. Keller, K. Kiselman, O. Donzel-Gargand, N. M. Martin, M. Babucci, O. Lundberg, E. Wallin, L. Stolt, M. Edoff, *Nature Energy 2024 9:4* **2024**, 9, 467.
- [91] J. Nam, Y. Kang, D. Lee, J. Yang, Y. S. Kim, C. B. Mo, S. Park, D. Kim, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2016**, 24, 175.
- [92] K. Kushiya, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, 122, 309.
- [93] “Avancis claims 19.64% efficiency for CIGS module – pv magazine International,” can be found under <https://www.pv-magazine.com/2021/03/04/avancis-claims-19-64-efficiency-for-cigs-module/>, **n.d.**
- [94] T. Walter, *Semiconductors and Semimetals* **2015**, 92, 111.
- [95] N. G. Dhere, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, 95, 277.
- [96] S. Khalid, M. Sultan, E. Ahmed, W. Ahmed, *Emerging Nanotechnologies for Renewable Energy* **2021**, 3.
- [97] G. Conibeer, *Materials Today* **2007**, 10, 42.
- [98] J. Yan, B. R. Saunders, *RSC Adv* **2014**, 4, 43286.
- [99] “Digital Tools Needed to Integrate Renewables into Power Grid,” can be found under <https://www.sia-partners.com/en/insights/publications/digital-tools-needed-integrate-renewables-power-grid>, **n.d.**

- [100] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 1991 353:6346 **1991**, 353, 737.
- [101] S. Qamar, S. Erten Ela, *Curr Opin Colloid Interface Sci* **2024**, 74, 101871.
- [102] S. Sivaraj, G. V. Kaliyannan, M. Anandraj, M. Chinnasamy, R. Rathanasamy, *Fundamentals of Solar Cell Design* **2023**, 137.
- [103] M. Shakeel Ahmad, A. K. Pandey, N. Abd Rahim, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 77, 89.
- [104] U. Ahmed, M. Alizadeh, N. A. Rahim, S. Shahabuddin, M. S. Ahmed, A. K. Pandey, *Solar Energy* **2018**, 174, 1097.
- [105] G. Richhariya, A. Kumar, P. Tekasakul, B. Gupta, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 69, 705.
- [106] A. M. Ammar, H. S. H. Mohamed, M. M. K. Yousef, G. M. Abdel-Hafez, A. S. Hassanien, A. S. G. Khalil, *J Nanomater* **2019**, 2019, 1867271.
- [107] M. R. Narayan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16, 208.
- [108] U. Mahajan, K. Prajapat, M. Dhonde, K. Sahu, P. M. Shirage, *Nano-Structures & Nano-Objects* **2024**, 37, 101111.
- [109] S. Bai, A. K. Amiruddin, A. K. Pandey, M. Samykano, M. S. Ahmad, K. Sharma, V. V. Tyagi, *Energy Engineering* **2021**, 118, 737.
- [110] B. E. Hardin, E. T. Hoke, P. B. Armstrong, J. H. Yum, P. Comte, T. Torres, J. M. J. Fréchet, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, M. D. McGehee, *Nature Photonics* 2009 3:7 **2009**, 3, 406.
- [111] F. Légalité, D. Escudero, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin, O. Fabrice, *Dyes and Pigments* **2019**, 171, 107693.
- [112] K. L. Wu, S. Te Ho, C. C. Chou, Y. C. Chang, H. A. Pan, Y. Chi, P. T. Chou, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 5642.
- [113] M. Barrera, I. Crivelli, B. Loeb, *J Mol Model* **2016**, 22, 1.
- [114] T. W. Rees, E. Baranoff, *Polyhedron* **2014**, 82, 37.
- [115] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J Am Chem Soc* **1993**, 115, 6382.
- [116] A. R. K. Selvaraj, S. Hayase, *J Mol Model* **2012**, 18, 2099.
- [117] C. L. Wang, Y. C. Chang, C. M. Lan, C. F. Lo, E. W. G. Diau, C. Y. Lin, *Energy Environ Sci* **2011**, 4, 1788.
- [118] Y. Ren, D. Zhang, J. Suo, Y. Cao, F. T. Eickemeyer, N. Vlachopoulos, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Nature* 2022 613:7942 **2022**, 613, 60.
- [119] H. C. Weerasinghe, F. Huang, Y. B. Cheng, *Nano Energy* **2013**, 2, 174.

- [120] S. G. Hashmi, M. Özkan, J. Halme, S. M. Zakeeruddin, J. Paltakari, M. Grätzel, P. D. Lund, *Energy Environ Sci* **2016**, 9, 2453.
- [121] G. Hashmi, K. Miettunen, T. Peltola, J. Halme, I. Asghar, K. Aitola, M. Toivola, P. Lund, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, 15, 3717.
- [122] J. Liu, Y. Li, S. Arumugam, J. Tudor, S. Beeby, *Mater Today Proc* **2018**, 5, 13753.
- [123] D. Zhang, M. Stojanovic, Y. Ren, Y. Cao, F. T. Eickemeyer, E. Socie, N. Vlachopoulos, J. E. Moser, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Nature Communications* 2021 12:1 **2021**, 12, 1.
- [124] S. Zhang, F. Huang, X. Guo, Y. Xiong, Y. Huang, H. Ågren, L. Wang, J. Zhang, *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, 62, e202302753.
- [125] T. H. Tsai, S. C. Chiou, S. M. Chen, *Int J Electrochem Sci* **2011**, 6, 3333.
- [126] A. Ebenezer Anitha, M. Dotter, *Energies* 2023, Vol. 16, Page 5129 **2023**, 16, 5129.
- [127] H. Sakamoto, S. Igarashi, M. Uchida, K. Niume, M. Nagai, *Org Electron* **2012**, 13, 514.
- [128] D. Keaens, M. Calvin, *J Chem Phys* **1958**, 29, 950.
- [129] A. Jain, R. Kothari, V. V. Tyagi, R. Kumar Rajamony, M. Shakeel Ahmad, H. Mohan Singh, S. Raina, A. K. Pandey, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2024**, 63, 103632.
- [130] S. Li, H. Zhang, S. Yue, al -, A. Maeda, R. Liu, K. Yu, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **2024**, 13, 035001.
- [131] M. V. Dambhare, B. Butey, S. V. Moharil, *J Phys Conf Ser* **2021**, 1913, 012053.
- [132] E. Kymakis, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga, *J Appl Phys* **2003**, 93, 1764.
- [133] E. Muchuweni, E. T. Mombeshora, B. S. Martincigh, V. O. Nyamori, *Front Chem* **2022**, 9, 733552.
- [134] Akshita, D. Shukla, T. K. Gupta, K. Lodhi, *Engineering Materials* **2024**, Part F3404, 411.
- [135] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *Journal of Materials Research* 2004 19:7 **2004**, 19, 1924.
- [136] S. Ahn, W. Jang, J. H. Park, D. H. Wang, *Org Electron* **2015**, 24, 325.
- [137] E. çetin Yilmaz, M. K. Yeşilyurt, I. V. öner, G. ömeroğlu, A. N. özakin, *Periodicals of Engineering and Natural Sciences* **2017**, 5, 152.
- [138] P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec, *Appl Phys Lett* **2002**, 81, 3885.
- [139] Y. A. M. Ismail, T. Soga, T. Jimbo, *Int Sch Res Notices* **2012**, 2012, 385415.
- [140] G. Williams, S. Suttty, R. Klenkler, H. Aziz, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, 124, 217.
- [141] Y. Li, W. Huang, D. Zhao, L. Wang, Z. Jiao, Q. Huang, P. Wang, M. Sun, G. Yuan, *Molecules* **2022**, 27, DOI 10.3390/MOLECULES27061800.
- [142] S. Yuan, W. Luo, M. Xie, H. Peng, *RSC Adv* **2025**, 15, 2470.

- [143] X. Li, X. Kong, G. Sun, Y. Li, *eScience* **2023**, 3, 100171.
- [144] H. S. Park, Y. W. Han, H. S. Lee, S. J. Jeon, D. K. Moon, *ACS Appl Energy Mater* **2020**, 3, 3745.
- [145] W. Zhang, Y. Yue, R. Yang, Y. Zhang, W. Du, G. Lu, J. Zhang, H. Zhou, X. Zhang, Y. Zhang, *Energy Environ Sci* **2024**, 17, 2182.
- [146] K. Liu, Y. Jiang, G. Ran, F. Liu, W. Zhang, X. Zhu, *Joule* **2024**, 8, 835.
- [147] P. Ding, D. Yang, S. Yang, Z. Ge, *Chem Soc Rev* **2024**, 53, 2350.
- [148] J. Wu, M. Gao, Y. Chai, P. Liu, B. Zhang, J. Liu, L. Ye, *Materials Reports: Energy* **2021**, 1, 100062.
- [149] E. K. Solak, E. Irmak, *RSC Adv* **2023**, 13, 12244.
- [150] A. T. Raisa, S. N. Sakib, M. J. Hossain, K. A. Rocky, A. Kowsar, *Solar Energy Advances* **2025**, 100105.
- [151] “Multi Junction Solar Cells - Efficiency Beyond Conventional Limits,” can be found under <https://www.hackatronic.com/multijunction-solar-cells/>, **n.d.**
- [152] J. F. Geisz, M. A. Steiner, N. Jain, K. L. Schulte, R. M. France, W. E. McMahon, E. E. Perl, D. J. Friedman, *IEEE J Photovolt* **2018**, 8, 626.
- [153] “Fraunhofer ISE Develops the World’s Most Efficient Solar Cell with 47.6 Percent Efficiency - Fraunhofer ISE,” can be found under <https://www.ise.fraunhofer.de/en/press-media/press-releases/2022/fraunhofer-ise-develops-the-worlds-most-efficient-solar-cell-with-47-comma-6-percent-efficiency.html>, **n.d.**
- [154] R. M. France, J. F. Geisz, T. Song, W. Olavarria, M. Young, A. Kibbler, M. A. Steiner, *Joule* **2022**, 6, 1121.
- [155] Y. Yao, H. Liu, W. Wu, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **2014**, 32, DOI 10.1116/1.4898198/102916.
- [156] A. Bielawny, P.-T. Miclea, A. v. Rhein, R. B. Wehrspohn, S. van Riesen, S. Glunz, <https://doi.org/10.1117/12.662567> **2006**, 6197, 24.
- [157] A. Barnett, D. Kirkpatrick, C. Honsberg, D. Moore, M. Wanlass, K. Emery, R. Schwartz, D. Carlson, S. Bowden, D. Aiken, A. Gray, S. Kurtz, L. Kazmerski, M. Steiner, J. Gray, T. Davenport, R. Buelow, L. Takacs, N. Shatz, J. Bortz, O. Jani, K. Goossen, F. Kiamilev, A. Doolittle, I. Ferguson, B. Unger, G. Schmidt, E. Christensen, D. Salzman, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2009**, 17, 75.
- [158] S. Darbe, M. D. Escarra, E. C. Warmann, H. A. Atwater, *Energy Sci Eng* **2019**, 7, 2572.
- [159] B. D. Chrysler, S. E. Shaheen, R. K. Kostuk, <https://doi.org/10.1117/1.JPE.12.022206> **2022**, 12, 022206.
- [160] A. Barnett, D. Kirkpatrick, C. Honsberg, D. Moore, M. Wanlass, K. Emery, R. Schwartz, D. Carlson, S. Bowden, D. Aiken, A. Gray, S. Kurtz, L. Kazmerski, M. Steiner, J. Gray, T. Davenport, R. Buelow, L. Takacs, N. Shatz, J. Bortz, O. Jani, K. Goossen, F. Kiamilev, A. Doolittle, I. Ferguson, B. Unger, G.

- Schmidt, E. Christensen, D. Salzman, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2009**, 17, 75.
- [161] I. M. Peters, C. D. Rodríguez Gallegos, L. Lüer, J. A. Hauch, C. J. Brabec, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2023**, 31, 1006.
- [162] U. Ortabasi, H. W. Friedman, *AIP Conf Proc* **2004**, 738, 142.
- [163] B. Mitchell, G. Peharz, G. Siefert, M. Peters, T. Gandy, J. C. Goldschmidt, J. Benick, S. W. Glunz, A. W. Bett, F. Dimroth, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2011**, 19, 61.
- [164] J. F. Geisz, R. M. France, K. L. Schulte, M. A. Steiner, A. G. Norman, H. L. Guthrey, M. R. Young, T. Song, T. Moriarty, *Nature Energy* 2020 5:4 **2020**, 5, 326.
- [165] L. Barrutia, I. García, E. Barrigón, M. Ochoa, C. Algora, I. Rey-Stolle, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2020**, 207, 110355.
- [166] A. Baiju, M. Yarema, *Front Energy Res* **2022**, 10, 971918.
- [167] D. Alcer, M. Tirrito, L. Hrachowina, M. T. Borgström, *ACS Appl Nano Mater* **2024**, 7, 2352.
- [168] B. Hagar, I. Sayed, P. C. Colter, S. M. Bedair, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2020**, 215, 110653.
- [169] M. Hinojosa, I. Lombardero, C. Algora, I. García, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2022**, 248, 112000.
- [170] O. M. Saif, A. H. Zekry, M. Abouelatta, A. Shaker, *Silicon* 2023 15:15 **2023**, 15, 6329.
- [171] Y. Cheng, L. Ding, *SusMat* **2021**, 1, 324.
- [172] M. Yamaguchi, *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* **2002**, 14, 84.
- [173] P. T. Chiu, *Photovoltaics for Space: Key Issues, Missions and Alternative Technologies* **2023**, 79.
- [174] K. W. J. Barnham, G. Duggan, *J Appl Phys* **1990**, 67, 3490.
- [175] C. de Mello Donegá, *Chem Soc Rev* **2011**, 40, 1512.
- [176] H. Aqoma, S. H. Lee, I. F. Imran, J. H. Hwang, S. H. Lee, S. Y. Jang, *Nature Energy* 2024 9:3 **2024**, 9, 324.
- [177] N. T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chem Rev* **2014**, 114, 7610.
- [178] J. Park, J. Joo, G. K. Soon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 4630.
- [179] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J Am Chem Soc* **1993**, 115, 8706.
- [180] G. K. Soon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N. M. Hwang, J. G. Park, T. Hyeon, *J Am Chem Soc* **2007**, 129, 12571.
- [181] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem Rev* **2005**, 105, 1025.

- [182] G. H. Carey, A. L. Abdelhady, Z. Ning, S. M. Thon, O. M. Bakr, E. H. Sargent, *Chem Rev* **2015**, *115*, 12732.
- [183] G. K. Soon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N. M. Hwang, J. G. Park, T. Hyeon, *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 12571.
- [184] J. Pan, A. O. El-Ballouli, L. Rollny, O. Voznyy, V. M. Burlakov, A. Goriely, E. H. Sargent, O. M. Bakr, *ACS Nano* **2013**, *7*, 10158.
- [185] G. Shilpa, P. M. Kumar, D. K. Kumar, P. R. Deepthi, V. Sadhu, A. Sukhdev, R. R. Kakarla, *Mater Sci Energy Technol* **2023**, *6*, 533.
- [186] Z. Pan, H. Rao, I. Mora-Seró, J. Bisquert, X. Zhong, *Chem Soc Rev* **2018**, *47*, 7659.
- [187] H. Lee, M. Wang, P. Chen, D. R. Gamelin, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Nano Lett* **2009**, *9*, 4221.
- [188] G. Zhu, L. Pan, T. Xu, Z. Sun, *ACS Appl Mater Interfaces* **2011**, *3*, 1472.
- [189] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, P. V. Kamat, *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 2385.
- [190] J. M. Luther, J. Gao, M. T. Lloyd, O. E. Semonin, M. C. Beard, A. J. Nozik, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 3704.
- [191] X. Y. Yu, J. Y. Liao, K. Q. Qiu, D. Bin Kuang, C. Y. Su, *ACS Nano* **2011**, *5*, 9494.
- [192] N. Parsi Benekohal, V. González-Pedro, P. P. Boix, S. Chavhan, R. Tena-Zaera, G. P. Demopoulos, I. Mora-Seró, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 16391.
- [193] J. Duan, H. Zhang, Q. Tang, B. He, L. Yu, *J Mater Chem A Mater* **2015**, *3*, 17497.
- [194] I. Mora-Seró, *Adv Energy Mater* **2020**, *10*, 2001774.
- [195] Z. Ahmad, M. A. Najeeb, R. A. Shakoor, S. A. Al-Muhtaseb, F. Touati, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *82*, 1551.
- [196] C. N. R. Rao, *Encyclopedia of Physical Science and Technology* **2003**, 707.
- [197] Q. A. Akkerman, L. Manna, *ACS Energy Lett* **2020**, *5*, 604.
- [198] M. Q. Khan, K. Ahmad, M. Q. Khan, K. Ahmad, *Recent Advances in Nanophotonics - Fundamentals and Applications* **2020**, DOI 10.5772/INTECHOPEN.94376.
- [199] Y.-H. ; Liao, Y.-H. ; Chang, T.-H. ; Lin, K.-M. ; Lee, M.-C. Wu, Y.-H. Liao, Y.-H. Chang, T.-H. Lin, K.-M. Lee, M.-C. Wu, *Materials* **2024**, *Vol. 17*, Page 2722 **2024**, *17*, 2722.
- [200] M. H. Miah, M. U. Khandaker, M. B. Rahman, M. Nur-E-Alam, M. A. Islam, *RSC Adv* **2024**, *14*, 15876.
- [201] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang, *Science (1979)* **2015**, *347*, 967.
- [202] L. P. Lekesi, L. F. Koao, S. V. Motloun, T. E. Motaung, T. Malevu, *Applied Sciences* **2022**, *Vol. 12*, Page 672 **2022**, *12*, 672.

- [203] V. D’Innocenzo, G. Grancini, M. J. P. Alcocer, A. R. S. Kandada, S. D. Stranks, M. M. Lee, G. Lanzani, H. J. Snaith, A. Petrozza, *Nature Communications* 2014 5:1 **2014**, 5, 1.
- [204] F. Yang, L. Dong, D. Jang, B. Saparov, K. C. Tam, K. Zhang, N. Li, C. J. Brabec, H. J. Egelhaaf, *Adv Energy Mater* **2021**, 11, 2101219.
- [205] A. S. Marques, R. M. Faria, J. N. Freitas, A. F. Nogueira, *Ind Eng Chem Res* **2021**, 60, 7145.
- [206] T. Soto-Montero, S. Kralj, W. Soltanpoor, J. S. Solomon, J. S. Gómez, K. P. S. Zanoni, A. Paliwal, H. J. Bolink, C. Baeumer, A. P. M. Kentgens, M. Morales-Masis, T. Soto-Montero, S. Kralj, W. Soltanpoor, J. S. Solomon, C. Baeumer, M. Morales-Masis, J. S. Gómez, A. P. M. Kentgens, K. P. S. Zanoni, A. Paliwal, H. J. Bolink, *Adv Funct Mater* **2024**, 34, 2300588.
- [207] Z. Saki, M. M. Byranvand, N. Taghavinia, M. Kedia, M. Saliba, *Energy Environ Sci* **2021**, 14, 5690.
- [208] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J Am Chem Soc* **2009**, 131, 6050.
- [209] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science (1979)* **2012**, 338, 643.
- [210] “cell-pv-eff-emergingpv.jpg (5006×2456),” can be found under https://www.nrel.gov/images/libraries/pv-images/cell-pv-eff-emergingpv.jpg?sfvrsn=88873923_2, **n.d.**
- [211] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, B. Liu, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J Am Chem Soc* **2012**, 134, 17396.
- [212] J. H. Kim, P. W. Liang, S. T. Williams, N. Cho, C. C. Chueh, M. S. Glaz, D. S. Ginger, A. K. Y. Jen, *Advanced Materials* **2015**, 27, 695.
- [213] K. C. Wang, J. Y. Jeng, P. S. Shen, Y. C. Chang, E. W. G. Diau, C. H. Tsai, T. Y. Chao, H. C. Hsu, P. Y. Lin, P. Chen, T. F. Guo, T. C. Wen, *Scientific Reports* 2014 4:1 **2014**, 4, 1.
- [214] Z. Liu, A. Zhu, F. Cai, L. M. Tao, Y. Zhou, Z. Zhao, Q. Chen, Y. B. Cheng, H. Zhou, *J Mater Chem A Mater* **2017**, 5, 6597.
- [215] S. S. Mali, C. K. Hong, *Nanoscale* **2016**, 8, 10528.
- [216] E. Yenel, M. Kus, *Scientific Reports* 2023 13:1 **2023**, 13, 1.
- [217] D. Wang, Q. Chen, H. Mo, J. Jacobs, A. Thomas, Z. Liu, *Mater Adv* **2020**, 1, 2057.
- [218] D. Liu, T. L. Kelly, *Nature Photonics* 2013 8:2 **2013**, 8, 133.
- [219] Z. Song, S. C. Watthage, A. B. Phillips, M. J. Heben, <https://doi.org/10.1117/1.JPE.6.022001> **2016**, 6, 022001.
- [220] W. Hui, X. Kang, B. Wang, D. Li, Z. Su, Y. Bao, L. Gu, B. Zhang, X. Gao, L. Song, W. Huang, *Nano Lett* **2023**, 23, 2195.
- [221] R. R. Sova, Shobih, W. Budiawan, W. Septina, L. Yuliantini, Y. Firdaus, E. Almuqoddas, B. Yulianto, N. M. Nursam, *Synth Met* **2024**, 306, 117646.

- [222] L. Huang, J. Xu, X. Sun, Y. Du, H. Cai, J. Ni, J. Li, Z. Hu, J. Zhang, *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, 8, 9811.
- [223] Q. Hu, J. Wu, C. Jiang, T. Liu, X. Que, R. Zhu, Q. Gong, *ACS Nano* **2014**, 8, 10161.
- [224] W. Ke, G. Fang, J. Wan, H. Tao, Q. Liu, L. Xiong, P. Qin, J. Wang, H. Lei, G. Yang, M. Qin, X. Zhao, Y. Yan, *Nature Communications* 2015 6:1 **2015**, 6, 1.
- [225] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. Il Seok, *Science (1979)* **2015**, 348, 1234.
- [226] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, B. Liu, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J Am Chem Soc* **2012**, 134, 17396.
- [227] R. Sharif, A. Khalid, S. W. Ahmad, A. Rehman, H. G. Qutab, H. H. Akhtar, K. Mahmood, S. Afzal, F. Saleem, *Nanoscale Adv* **2023**, 5, 3803.
- [228] N. Marinova, S. Valero, J. L. Delgado, *J Colloid Interface Sci* **2017**, 488, 373.
- [229] H. Fujiwara, *Hybrid Perovskite Solar Cells: Characteristics and Operation* **2021**, 1.
- [230] M. I. Asghar, J. Zhang, H. Wang, P. D. Lund, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 77, 131.
- [231] T. S. Sherkar, C. Momblona, L. Gil-Escrig, J. Ávila, M. Sessolo, H. J. Bolink, L. J. A. Koster, *ACS Energy Lett* **2017**, 2, 1214.
- [232] G. Saianand, P. Sonar, G. J. Wilson, A. I. Gopalan, V. A. L. Roy, G. E. Unni, K. Mamun Reza, B. Bahrami, K. Venkatramanan, Q. Qiao, *Journal of Energy Chemistry* **2021**, 54, 151.
- [233] B. Nath, · Praveen, C. Ramamurthy, · Gopalkrishna Hegde, · Debiprosad, R. Mahapatra, *ISSS Journal of Micro and Smart Systems* 2022 11:1 **2022**, 11, 61.
- [234] M. B. Rahman, N. Noor-E-Ashrafi, M. H. Miah, M. U. Khandaker, M. A. Islam, *RSC Adv* **2023**, 13, 17130.
- [235] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature* 1998 395:6702 **1998**, 395, 583.
- [236] W. Feng, L. Lin, H. Li, B. Chi, J. Pu, J. Li, *Int J Hydrogen Energy* **2017**, 42, 3938.
- [237] J. Lian, B. Lu, F. Niu, P. Zeng, X. Zhan, J. Lian, B. Lu, F. Niu, P. Zeng, X. Zhan, *Small Methods* **2018**, 2, 1800082.
- [238] F. Xie, J. Zhu, Y. Li, D. Shen, A. Abate, M. Wei, *J Power Sources* **2019**, 415, 8.
- [239] S. Di Mo, W. Y. Ching, *Phys Rev B* **1995**, 51, 13023.
- [240] M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, *Nature* 2013 501:7467 **2013**, 501, 395.
- [241] J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature* 2013 499:7458 **2013**, 499, 316.
- [242] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science (1979)* **2012**, 338, 643.

- [243] M. Kim, G. H. Kim, T. K. Lee, I. W. Choi, H. W. Choi, Y. Jo, Y. J. Yoon, J. W. Kim, J. Lee, D. Huh, H. Lee, S. K. Kwak, J. Y. Kim, D. S. Kim, *Joule* **2019**, 3, 2179.
- [244] Y. Wang, J. Wan, J. Ding, J. S. Hu, D. Wang, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, 58, 9414.
- [245] H. Lu, J. Zhong, C. Ji, J. Zhao, D. Li, R. Zhao, Y. Jiang, S. Fang, T. Liang, H. Li, C. M. Li, *Nano Energy* **2020**, 68, 104336.
- [246] A. Kogo, Y. Sanehira, M. Ikegami, T. Miyasaka, *J Mater Chem A Mater* **2015**, 3, 20952.
- [247] F. Xie, J. Zhu, Y. Li, D. Shen, A. Abate, M. Wei, *J Power Sources* **2019**, 415, 8.
- [248] S. Takahashi, S. Uchida, P. V. V. Jayaweera, S. Kaneko, H. Segawa, *Scientific Reports* **2023**, 13, 1.
- [249] A. Möllmann, D. Gedamu, P. Vivo, R. Frohnhoven, D. Stadler, T. Fischer, I. Ka, M. Steinhorst, R. Nechache, F. Rosei, S. G. Cloutier, T. Kirchartz, S. Mathur, *Adv Eng Mater* **2019**, 21, 1801196.
- [250] H. Lu, J. Zhong, C. Ji, J. Zhao, D. Li, R. Zhao, Y. Jiang, S. Fang, T. Liang, H. Li, C. M. Li, *Nano Energy* **2020**, 68, 104336.
- [251] X. Ren, L. Xie, W. Bin Kim, D. G. Lee, H. S. Jung, S. Liu, *Solar RRL* **2019**, 3, 1900176.
- [252] H. Hu, B. Dong, H. Hu, F. Chen, M. Kong, Q. Zhang, T. Luo, L. Zhao, Z. Guo, J. Li, Z. Xu, S. Wang, D. Eder, L. Wan, *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, 8, 17999.
- [253] A. E. Shalan, S. Narra, T. Oshikiri, K. Ueno, X. Shi, H. P. Wu, M. M. Elshanawany, E. W. G. Diau, H. Misawa, *Sustain Energy Fuels* **2017**, 1, 1533.
- [254] P. H. T. Ngo, T. A. N. Vo, K. V. Le Vo, V. S. Nguyen, T. C. Wei, *Electrochim Acta* **2024**, 503, 144802.
- [255] H. Zhu, T. hao Zhang, Q. ya Wei, S. jin Yu, H. Gao, P. chun Guo, J. ke Li, Y. xiang Wang, *Energy Reports* **2022**, 8, 3166.
- [256] H. Lu, Y. Ma, B. Gu, W. Tian, L. Li, *J Mater Chem A Mater* **2015**, 3, 16445.
- [257] A. Huang, L. Lei, J. Zhu, Y. Yu, Y. Liu, S. Yang, S. Bao, X. Cao, P. Jin, *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, 9, 2016.
- [258] M. Shahiduzzaman, S. Fukaya, E. Y. Muslih, L. Wang, M. Nakano, M. Akhtaruzzaman, M. Karakawa, K. Takahashi, J. M. Nunzi, T. Taima, *Materials* **2020**, Vol. 13, Page 2207 **2020**, 13, 2207.
- [259] Y. Wu, D. Yan, J. Peng, T. Duong, Y. Wan, S. P. Phang, H. Shen, N. Wu, C. Barugkin, X. Fu, S. Surve, D. Grant, D. Walter, T. P. White, K. R. Catchpole, K. J. Weber, *Energy Environ Sci* **2017**, 10, 2472.
- [260] H. Shen, S. T. Omelchenko, D. A. Jacobs, S. Yalamanchili, Y. Wan, D. Yan, P. Phang, T. Duong, Y. Wu, Y. Yin, C. Samundsett, J. Peng, N. Wu, T. P. White, G. G. Andersson, N. S. Lewis, K. R. Catchpole, *Sci Adv* **2018**, 4, DOI 10.1126/SCIADV.AAU9711/SUPPL_FILE/AAU9711_SM.PDF.
- [261] P. Zhang, J. Wu, T. Zhang, Y. Wang, D. Liu, H. Chen, L. Ji, C. Liu, W. Ahmad, Z. D. Chen, S. Li, *Advanced Materials* **2018**, 30, 1703737.

- [262] Z. Liang, Q. Zhang, L. Jiang, G. Cao, *Energy Environ Sci* **2015**, 8, 3442.
- [263] G. Yang, H. Tao, P. Qin, W. Ke, G. Fang, *J Mater Chem A Mater* **2016**, 4, 3970.
- [264] D. Zheng, G. Wang, W. Huang, B. Wang, W. Ke, J. Leigh Logsdon, H. Wang, Z. Wang, W. Zhu, J. Yu, M. R. Wasielewski, M. G. Kanatzidis, T. J. Marks, A. Facchetti, D. Zheng, G. Wang, W. Huang, B. Wang, W. Ke, J. L. Logsdon, Z. Wang, W. Zhu, M. R. Wasielewski, M. G. Kanatzidis, T. J. Marks, A. Facchetti, H. Wang, J. Yu, *Adv Funct Mater* **2019**, 29, 1900265.
- [265] A. F. Palmstrom, G. E. Eperon, T. Leijtens, R. Prasanna, S. N. Habisreutinger, W. Nemeth, E. A. Gaulding, S. P. Dunfield, M. Reese, S. Nanayakkara, T. Moot, J. Werner, J. Liu, B. To, S. T. Christensen, M. D. McGehee, M. F. A. M. van Hest, J. M. Luther, J. J. Berry, D. T. Moore, *Joule* **2019**, 3, 2193.
- [266] T. Das, N. kumar Rana, P. Garg, A. Bera, A. Guchhait, *Journal of Physical Chemistry C* **2023**, 127, 21504.
- [267] P. Zhang, J. Wu, T. Zhang, Y. Wang, D. Liu, H. Chen, L. Ji, C. Liu, W. Ahmad, Z. D. Chen, S. Li, *Advanced Materials* **2018**, 30, 1703737.
- [268] J. Luo, Y. Wang, Q. Zhang, *Solar Energy* **2018**, 163, 289.
- [269] J. You, L. Meng, T. Bin Song, T. F. Guo, W. H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N. De Marco, Y. Yang, *Nature Nanotechnology* 2015 11:1 **2015**, 11, 75.
- [270] J. Yang, B. D. Siempelkamp, E. Mosconi, F. De Angelis, T. L. Kelly, *Chemistry of Materials* **2015**, 27, 4229.
- [271] J. Luo, Y. Wang, Q. Zhang, *Solar Energy* **2018**, 163, 289.
- [272] S. Jeong, S. Seo, H. Park, H. Shin, R. Li, / Chemcomm, C. Communication, *Chemical Communications* **2019**, 55, 2433.
- [273] Q. Jiang, X. Zhang, J. You, Q. Jiang, X. Zhang, J. You, *Small* **2018**, 14, 1801154.
- [274] K. Schutt, P. K. Nayak, A. J. Ramadan, B. Wenger, Y.-H. Lin, H. J. Snaith, K. Schutt, P. K. Nayak, A. J. Ramadan, B. Wenger, Y. Lin, H. J. Snaith, *Adv Funct Mater* **2019**, 29, 1900466.
- [275] D. Liu, T. L. Kelly, *Nature Photonics* 2013 8:2 **2013**, 8, 133.
- [276] J. You, L. Meng, T. Bin Song, T. F. Guo, W. H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N. De Marco, Y. Yang, *Nature Nanotechnology* 2015 11:1 **2015**, 11, 75.
- [277] X. Wu, J. Zhang, M. Qin, K. Liu, Z. Lv, Z. Qin, X. Guo, Y. Li, J. Xu, G. Li, H. Yan, X. Lu, *EcoMat* **2022**, 4, e12192.
- [278] J. Cao, B. Wu, R. Chen, Y. Wu, Y. Hui, B.-W. Mao, N. Zheng, J. Cao, R. H. Chen, Y. Y. Q Wu, Y. Hui, B. Mao, N. F. Zheng, B. H. Wu, *Advanced Materials* **2018**, 30, 1705596.
- [279] D. Zhang, X. Zhang, S. Bai, C. Liu, Z. Li, W. Guo, F. Gao, *Solar RRL* **2019**, 3, 1900154.

- [280] R. Chen, J. Cao, Y. Duan, Y. Hui, T. T. Chuong, D. Ou, F. Han, F. Cheng, X. Huang, B. Wu, N. Zheng, *J Am Chem Soc* **2019**, *141*, 541.
- [281] P. Zhang, F. Yang, G. Kapil, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, T. Minemoto, S. S. Pandey, T. Ma, S. Hayase, *Org Electron* **2018**, *62*, 615.
- [282] M. M. Tavakoli, R. Tavakoli, P. Yadav, J. Kong, *J Mater Chem A Mater* **2019**, *7*, 679.
- [283] K. Schutt, P. K. Nayak, A. J. Ramadan, B. Wenger, Y.-H. Lin, H. J. Snaith, K. Schutt, P. K. Nayak, A. J. Ramadan, B. Wenger, Y. Lin, H. J. Snaith, *Adv Funct Mater* **2019**, *29*, 1900466.
- [284] A. L. Hunt, S. C. K. Yong, J. F. Alder, *Analytical Communications* **1996**, *33*, 323.
- [285] Q. Jiang, X. Zhang, J. You, Q. Jiang, X. Zhang, J. You, *Small* **2018**, *14*, 1801154.
- [286] L. Xiong, Y. Guo, J. Wen, H. Liu, G. Yang, P. Qin, G. Fang, L. B. Xiong, Y. X. Guo, H. R. Liu, G. Yang, P. L. Qin, G. J. Fang, J. Wen, *Adv Funct Mater* **2018**, *28*, 1802757.
- [287] W. Ke, G. Fang, Q. Liu, L. Xiong, P. Qin, H. Tao, J. Wang, H. Lei, B. Li, J. Wan, G. Yang, Y. Yan, *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 6730.
- [288] E. H. Anaraki, A. Kermanpur, L. Steier, K. Domanski, T. Matsui, W. Tress, M. Saliba, A. Abate, M. Grätzel, A. Hagfeldt, J. P. Correa-Baena, *Energy Environ Sci* **2016**, *9*, 3128.
- [289] J. P. Correa Baena, L. Steier, W. Tress, M. Saliba, S. Neutzner, T. Matsui, F. Giordano, T. J. Jacobsson, A. R. Srimath Kandada, S. M. Zakeeruddin, A. Petrozza, A. Abate, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *Energy Environ Sci* **2015**, *8*, 2928.
- [290] S. Jeong, S. Seo, H. Park, H. Shin, R. Li, / Chemcomm, C. Communication, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 2433.
- [291] Y. Hou, E. Aydin, M. De Bastiani, C. Xiao, F. H. Isikgor, D. J. Xue, B. Chen, H. Chen, B. Bahrami, A. H. Chowdhury, A. Johnston, S. W. Baek, Z. Huang, M. Wei, Y. Dong, J. Troughton, R. Jalmood, A. J. Mirabelli, T. G. Allen, E. Van Kerschaver, M. I. Saidaminov, D. Baran, Q. Qiao, K. Zhu, S. De Wolf, E. H. Sargent, *Science (1979)* **2020**, *367*, 1135.
- [292] E. Köhnen, M. Jošt, A. B. Morales-Vilches, P. Tockhorn, A. Al-Ashouri, B. Macco, L. Kegelmann, L. Korte, B. Rech, R. Schlatmann, B. Stannowski, S. Albrecht, *Sustain Energy Fuels* **2019**, *3*, 1995.
- [293] R. Lin, K. Xiao, Z. Qin, Q. Han, C. Zhang, M. Wei, M. I. Saidaminov, Y. Gao, J. Xu, M. Xiao, A. Li, J. Zhu, E. H. Sargent, H. Tan, *Nature Energy* **2019**, *4*, 864.
- [294] A. F. Palmstrom, G. E. Eperon, T. Leijtens, R. Prasanna, S. N. Habisreutinger, W. Nemeth, E. A. Gaulding, S. P. Dunfield, M. Reese, S. Nanayakkara, T. Moot, J. Werner, J. Liu, B. To, S. T. Christensen, M. D. McGehee, M. F. A. M. van Hest, J. M. Luther, J. J. Berry, D. T. Moore, *Joule* **2019**, *3*, 2193.
- [295] D. P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G. E. Eperon, M. Saliba, M. T. Hörantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, *Science (1979)* **2016**, *351*, 151.

- [296] M. Abuhelaiqa, S. Paek, Y. Lee, K. T. Cho, S. Heo, E. Oveisi, A. J. Huckaba, H. Kanda, H. Kim, Y. Zhang, R. Humphry-Baker, S. Kinge, A. M. Asiri, M. K. Nazeeruddin, *Energy Environ Sci* **2019**, 12, 1910.
- [297] B. Roose, J. P. C. Baena, K. C. Gödel, M. Graetzel, A. Hagfeldt, U. Steiner, A. Abate, *Nano Energy* **2016**, 30, 517.
- [298] J. Xu, A. Buin, A. H. Ip, W. Li, O. Voznyy, R. Comin, M. Yuan, S. Jeon, Z. Ning, J. J. McDowell, P. Kanjanaboos, J. P. Sun, X. Lan, L. N. Quan, D. H. Kim, I. G. Hill, P. Maksymovych, E. H. Sargent, *Nature Communications* 2015 6:1 **2015**, 6, 1.
- [299] D. Luo, W. Yang, Z. Wang, A. Sadhanala, Q. Hu, R. Su, R. Shivanna, G. F. Trindade, J. F. Watts, Z. Xu, T. Liu, K. Chen, F. Ye, P. Wu, L. Zhao, J. Wu, Y. Tu, Y. Zhang, X. Yang, W. Zhang, R. H. Friend, Q. Gong, H. J. Snaith, R. Zhu, *Science (1979)* **2018**, 360, 1442.
- [300] X. Sun, L. Y. Ji, W. W. Chen, X. Guo, H. H. Wang, M. Lei, Q. Wang, Y. F. Li, *J Mater Chem A Mater* **2017**, 5, 20720.
- [301] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, J. Huang, *Nature Communications* 2014 5:1 **2014**, 5, 1.
- [302] C. H. Chiang, C. G. Wu, *Nature Photonics* 2016 10:3 **2016**, 10, 196.
- [303] S. M. Dai, H. R. Tian, M. L. Zhang, Z. Xing, L. Y. Wang, X. Wang, T. Wang, L. L. Deng, S. Y. Xie, R. Bin Huang, L. S. Zheng, *J Power Sources* **2017**, 339, 27.
- [304] L. Gil-Escrig, C. Momblona, M. Sessolo, H. J. Bolink, *J Mater Chem A Mater* **2016**, 4, 3667.
- [305] Y. Xing, C. Sun, H. L. Yip, G. C. Bazan, F. Huang, Y. Cao, *Nano Energy* **2016**, 26, 7.
- [306] L. C. Palilis, M. Vasilopoulou, A. Verykios, A. Soultati, E. Polydorou, P. Argitis, D. Davazoglou, A. R. bin Mohd Yusoff, M. K. Nazeeruddin, *Adv Energy Mater* **2020**, 10, 2000910.
- [307] D. Zhao, Z. Zhu, M. Y. Kuo, C. C. Chueh, A. K. Y. Jen, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55, 8999.
- [308] D. S. Choi, S. N. Kwon, S. I. Na, *Nanomaterials* 2020, Vol. 10, Page 1082 **2020**, 10, 1082.
- [309] A. Anctil, C. W. Babbitt, R. P. Raffaele, B. J. Landi, *Environ Sci Technol* **2011**, 45, 2353.
- [310] A. Nowak-Król, K. Shoyama, M. Stolte, F. Würthner, *Chemical Communications* **2018**, 54, 13763.
- [311] C. Yan, S. Barlow, Z. Wang, H. Yan, A. K. Y. Jen, S. R. Marder, X. Zhan, *Nature Reviews Materials* 2018 3:3 **2018**, 3, 1.
- [312] J. L. Wu, W. K. Huang, Y. C. Chang, B. C. Tsai, Y. C. Hsiao, C. Y. Chang, C. T. Chen, C. T. Chen, *J Mater Chem A Mater* **2017**, 5, 12811.
- [313] D. Wang, T. Ye, Y. Zhang, *J Mater Chem A Mater* **2020**, 8, 20819.
- [314] D. Zou, F. Yang, Q. Zhuang, M. Zhu, Y. Chen, G. You, Z. Lin, H. Zhen, Q. Ling, *ChemSusChem* **2019**, 12, 1155.
- [315] J. H. Heo, S. C. Lee, S. K. Jung, O. P. Kwon, S. H. Im, *J Mater Chem A Mater* **2017**, 5, 20615.

- [316] M. Ichikawa, Y. Yokota, H. G. Jeon, G. D. R. Banoukepa, N. Hirata, N. Oguma, *Org Electron* **2013**, *14*, 516.
- [317] D. B. Shaikh, A. A. Said, R. S. Bhosale, W. Chen, S. V. Bhosale, A. L. Puyad, S. V. Bhosale, Q. Zhang, *Asian J Org Chem* **2018**, *7*, 2294.
- [318] D. B. Shaikh, A. Ali Said, Z. Wang, P. Srinivasa Rao, R. S. Bhosale, A. M. Mak, K. Zhao, Y. Zhou, W. Liu, W. Gao, J. Xie, S. V. Bhosale, S. V. Bhosale, Q. Zhang, *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**, *11*, 44487.
- [319] S. K. Jung, J. H. Heo, D. W. Lee, S. H. Lee, S. C. Lee, W. Yoon, H. Yun, D. Kim, J. H. Kim, S. H. Im, O. P. Kwon, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 224.
- [320] S. K. Jung, J. H. Heo, D. W. Lee, S. H. Lee, S. C. Lee, W. Yoon, H. Yun, D. Kim, J. H. Kim, S. H. Im, O. P. Kwon, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 224.
- [321] J. Li, Q. Zhang, *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7*, 28049.
- [322] D. Zhao, Z. Zhu, M. Y. Kuo, C. C. Chueh, A. K. Y. Jen, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 8999.
- [323] P. Y. Gu, N. Wang, A. Wu, Z. Wang, M. Tian, Z. Fu, X. W. Sun, Q. Zhang, *Chem Asian J* **2016**, *11*, 2135.
- [324] P. Y. Gu, N. Wang, C. Wang, Y. Zhou, G. Long, M. Tian, W. Chen, X. W. Sun, M. G. Kanatzidis, Q. Zhang, *J Mater Chem A Mater* **2017**, *5*, 7339.
- [325] N. Wang, K. Zhao, T. Ding, W. Liu, A. S. Ahmed, Z. Wang, M. Tian, X. W. Sun, Q. Zhang, *Adv Energy Mater* **2017**, *7*, 1700522.
- [326] A. Ali Said, J. Xie, Q. Zhang, A. A. Said, J. Xie, Q. Zhang, *Small* **2019**, *15*, 1900854.
- [327] J. Y. Kim, J. W. Lee, H. S. Jung, H. Shin, N. G. Park, *Chem Rev* **2020**, *120*, 7867.
- [328] S. Peng, Z. Wen, T. Ye, X. Xiao, K. Wang, J. Xia, J. Sun, T. Zhang, G. Mei, H. Liu, B. Xu, X. Li, R. Chen, G. Xing, K. Wang, Z. Tang, *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, *12*, 31863.
- [329] Z. Liu, L. Krückemeier, B. Krogmeier, B. Klingebiel, J. A. Márquez, S. Levchenko, S. Öz, S. Mathur, U. Rau, T. Unold, T. Kirchartz, *ACS Energy Lett* **2019**, *4*, 110.
- [330] C. C. Boyd, R. Cheacharoen, T. Leijtens, M. D. McGehee, *Chem Rev* **2019**, *119*, 3418.
- [331] M. V. Khenkin, E. A. Katz, A. Abate, G. Bardizza, J. J. Berry, C. Brabec, F. Brunetti, V. Bulović, Q. Burlingame, A. Di Carlo, R. Cheacharoen, Y. B. Cheng, A. Colmann, S. Cros, K. Domanski, M. Dusza, C. J. Fell, S. R. Forrest, Y. Galagan, D. Di Girolamo, M. Grätzel, A. Hagfeldt, E. von Hauff, H. Hoppe, J. Kettle, H. Köbler, M. S. Leite, S. (Frank) Liu, Y. L. Loo, J. M. Luther, C. Q. Ma, M. Madsen, M. Manceau, M. Matheron, M. McGehee, R. Meitzner, M. K. Nazeeruddin, A. F. Nogueira, Ç. Odabaşı, A. Osherov, N. G. Park, M. O. Reese, F. De Rossi, M. Saliba, U. S. Schubert, H. J. Snaith, S. D. Stranks, W. Tress, P. A. Troshin, V. Turkovic, S. Veenstra, I. Visoly-Fisher, A. Walsh, T. Watson, H. Xie, R. Yıldırım, S. M. Zakeeruddin, K. Zhu, M. Lira-Cantu, *Nature Energy* **2020** *5:1* **2020**, *5*, 35.

- [332] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, *Energy Environ Sci* **2014**, 7, 982.
- [333] J. A. Steele, H. Jin, I. Dovgaliuk, R. F. Berger, T. Braeckvelt, H. Yuan, C. Martin, E. Solano, K. Lejaeghere, S. M. J. Rogge, C. Notebaert, W. Vandezande, K. P. F. Janssen, B. Goderis, E. Debroye, Y. K. Wang, Y. Dong, D. Ma, M. Saidaminov, H. Tan, Z. Lu, V. Dyadkin, D. Chernyshov, V. Van Speybroeck, E. H. Sargent, J. Hofkens, M. B. J. Roefsaers, *Science (1979)* **2019**, 365, 679.
- [334] Y. An, J. Hidalgo, C. A. R. Perini, A. F. Castro-Méndez, J. N. Vagott, K. Bairley, S. Wang, X. Li, J. P. Correa-Baena, *ACS Energy Lett* **2021**, 6, 1942.
- [335] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg Chem* **2013**, 52, 9019.
- [336] A. Marronnier, G. Roma, S. Boyer-Richard, L. Pedesseau, J. M. Jancu, Y. Bonnassieux, C. Katan, C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, J. Even, *ACS Nano* **2018**, 12, 3477.
- [337] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. Il Seok, *Nature 2015 517:7535* **2015**, 517, 476.
- [338] G. W. Kim, G. Kang, M. Malekshahi Byrnavand, G. Y. Lee, T. Park, *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, 9, 27720.
- [339] M. Malekshahi Byrnavand, F. Behboodi-Sadabad, A. Alrhman Eliwi, V. Trouillet, A. Welle, S. Ternes, I. M. Hossain, M. R. Khan, J. A. Schwenzer, A. Farooq, B. S. Richards, J. Lahann, U. W. Paetzold, *J Mater Chem A Mater* **2020**, 8, 20122.
- [340] T. Jesper Jacobsson, J. P. Correa-Baena, M. Pazoki, M. Saliba, K. Schenk, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *Energy Environ Sci* **2016**, 9, 1706.
- [341] D. Bi, W. Tress, M. I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Schenk, A. Abate, F. Giordano, J. P. Correa Baena, J. D. Decoppet, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *Sci Adv* **2016**, 2, DOI 10.1126/SCIADV.1501170/SUPPL_FILE/1501170_SM.PDF.
- [342] N. Pellet, P. Gao, G. Gregori, T. Y. Yang, M. K. Nazeeruddin, J. Maier, M. Grätzel, *Angewandte Chemie - International Edition* **2014**, 53, 3151.
- [343] M. Saliba, S. Orlandi, T. Matsui, S. Aghazada, M. Cavazzini, J. P. Correa-Baena, P. Gao, R. Scopelliti, E. Mosconi, K. H. Dahmen, F. De Angelis, A. Abate, A. Hagfeldt, G. Pozzi, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, *Nat Energy* **2016**, 1, 1.
- [344] M. Kulbak, D. Cahen, G. Hodes, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, 6, 2452.
- [345] H. Lu, Y. Liu, P. Ahlawat, A. Mishra, W. R. Tress, F. T. Eickemeyer, Y. Yang, F. Fu, Z. Wang, C. E. Avalos, B. I. Carlsen, A. Agarwalla, X. Zhang, X. Li, Y. Zhan, S. M. Zakeeruddin, L. Emsley, U. Rothlisberger, L. Zheng, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Science (1979)* **2020**, 370, DOI 10.1126/SCIENCE.ABB8985/SUPPL_FILE/ABB8985-LU-SM.PDF.
- [346] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. Il Seok, *Nature 2015 517:7535* **2015**, 517, 476.
- [347] Z. Saki, M. M. Byrnavand, N. Taghavinia, M. Kedia, M. Saliba, *Energy Environ Sci* **2021**, 14, 5690.

- [348] T. Singh, T. Miyasaka, *Adv Energy Mater* **2018**, *8*, 1700677.
- [349] M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J. Y. Seo, A. Ummadisingu, S. M. Zakeeruddin, J. P. Correa-Baena, W. R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Science (1979)* **2016**, *354*, 206.
- [350] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science (1979)* **2012**, *338*, 643.
- [351] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, S. Il Seok, *Nano Lett* **2013**, *13*, 1764.
- [352] Y. Shao, Y. Yuan, J. Huang, *Nat Energy* **2016**, *1*, 15001.
- [353] S. Chen, Y. Hou, H. Chen, M. Richter, F. Guo, S. Kahmann, X. Tang, T. Stubhan, H. Zhang, N. Li, N. Gasparini, C. O. R. Quiroz, L. S. Khanzada, G. J. Matt, A. Osvet, C. J. Brabec, *Adv Energy Mater* **2016**, *6*, 1600132.
- [354] L. Zhu, J. Xiao, J. Shi, J. Wang, S. Lv, Y. Xu, Y. Luo, Y. Xiao, S. Wang, Q. Meng, X. Li, D. Li, *Nano Res* **2015**, *8*, 1116.
- [355] S. Wang, A. Cabrereros, Y. Yang, A. S. Hall, S. Valenzuela, Y. Luo, J. P. Correa-Baena, M. cheol Kim, Ø. Fjeldberg, D. P. Fenning, Y. S. Meng, *Cell Rep Phys Sci* **2020**, *1*, 100103.
- [356] L. Calió, S. Kazim, M. Grätzel, S. Ahmad, *Angewandte Chemie - International Edition* **2016**, *55*, 14522.
- [357] S. Li, Y. L. Cao, W. H. Li, Z. S. Bo, *Rare Metals 2021 40:10* **2021**, *40*, 2712.
- [358] H. Kim, J. Lim, S. Park, S. Song, *Dyes and Pigments* **2023**, *218*, 111449.
- [359] M. Hatamvand, P. Vivo, M. Liu, M. Tayyab, D. Dastan, X. Cai, M. Chen, Y. Zhan, Y. Chen, W. Huang, *Vacuum* **2023**, *214*, 112076.
- [360] T. H. Schloemer, J. A. Christians, J. M. Luther, A. Sellinger, *Chem Sci* **2019**, *10*, 1904.
- [361] N. J. Jeon, H. G. Lee, Y. C. Kim, J. Seo, J. H. Noh, J. Lee, S. Il Seok, *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 7837.
- [362] D. Bi, W. Tress, M. I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Schenk, A. Abate, F. Giordano, J. P. Correa Baena, J. D. Decoppet, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *Sci Adv* **2016**, *2*, DOI 10.1126/SCIADV.1501170/SUPPL_FILE/1501170_SM.PDF.
- [363] Q. Jiang, Z. Chu, P. Wang, X. Yang, H. Liu, Y. Wang, Z. Yin, J. Wu, X. Zhang, J. You, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1703852.
- [364] Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Yang, Y. Chen, Z. Chu, Q. Ye, X. Li, Z. Yin, J. You, *Nat Photonics* **2019**, *13*, 460.
- [365] J. Luo, J. Xia, H. Yang, L. Chen, Z. Wan, F. Han, H. A. Malik, X. Zhu, C. Jia, *Energy Environ Sci* **2018**, *11*, 2035.
- [366] J. Luo, J. Xia, H. Yang, H. A. Malik, F. Han, H. Shu, X. Yao, Z. Wan, C. Jia, *Nano Energy* **2020**, *70*, 104509.
- [367] Z. Liu, L. Krückemeier, B. Krogmeier, B. Klingebiel, J. A. Márquez, S. Levchenko, S. Öz, S. Mathur, U. Rau, T. Unold, T. Kirchartz, *ACS Energy Lett* **2019**, *4*, 110.

- [368] X. Zheng, Y. Hou, C. Bao, J. Yin, F. Yuan, Z. Huang, K. Song, J. Liu, J. Troughton, N. Gasparini, C. Zhou, Y. Lin, D. J. Xue, B. Chen, A. K. Johnston, N. Wei, M. N. Hedhili, M. Wei, A. Y. Alsalloum, P. Maity, B. Turedi, C. Yang, D. Baran, T. D. Anthopoulos, Y. Han, Z. H. Lu, O. F. Mohammed, F. Gao, E. H. Sargent, O. M. Bakr, *Nature Energy* **2020** 5:2 **2020**, 5, 131.
- [369] Y. Zhang, M. Elawad, Z. Yu, X. Jiang, J. Lai, L. Sun, *RSC Adv* **2016**, 6, 108888.
- [370] N. Y. Nia, F. Matteocci, L. Cina, A. Di Carlo, *ChemSusChem* **2017**, 10, 3854.
- [371] E. H. Jung, N. J. Jeon, E. Y. Park, C. S. Moon, T. J. Shin, T. Y. Yang, J. H. Noh, J. Seo, *Nature* **2019** 567:7749 **2019**, 567, 511.
- [372] M. Saliba, S. Orlandi, T. Matsui, S. Aghazada, M. Cavazzini, J. P. Correa-Baena, P. Gao, R. Scopelliti, E. Mosconi, K. H. Dahmen, F. De Angelis, A. Abate, A. Hagfeldt, G. Pozzi, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, **2016**, 1, 1.
- [373] J. Zhang, B. Xu, L. Yang, C. Ruan, L. Wang, P. Liu, W. Zhang, N. Vlachopoulos, L. Kloo, G. Boschloo, L. Sun, A. Hagfeldt, E. M. J. Johansson, *Adv Energy Mater* **2018**, 8, 1701209.
- [374] N. J. Jeon, H. Na, E. H. Jung, T. Y. Yang, Y. G. Lee, G. Kim, H. W. Shin, S. Il Seok, J. Lee, J. Seo, *Nat Energy* **2018**, 3, 682.
- [375] X. D. Zhu, X. J. Ma, Y. K. Wang, Y. Li, C. H. Gao, Z. K. Wang, Z. Q. Jiang, L. S. Liao, *Adv Funct Mater* **2019**, 29, 1807094.
- [376] J. Zhou, L. Tan, Y. Liu, H. Li, X. Liu, M. Li, S. Wang, Y. Zhang, C. Jiang, R. Hua, W. Tress, S. Meloni, C. Yi, *Joule* **2024**, 8, 1691.
- [377] R. Singh, P. K. Singh, B. Bhattacharya, H. W. Rhee, *Appl Mater Today* **2019**, 14, 175.
- [378] W. Yu, F. Li, H. Wang, E. Alarousu, Y. Chen, B. Lin, L. Wang, M. N. Hedhili, Y. Li, K. Wu, X. Wang, O. F. Mohammed, T. Wu, *Nanoscale* **2016**, 8, 6173.
- [379] H. Rao, S. Ye, W. Sun, W. Yan, Y. Li, H. Peng, Z. Liu, Z. Bian, Y. Li, C. Huang, *Nano Energy* **2016**, 27, 51.
- [380] C. Liu, X. Zhou, S. Chen, X. Zhao, S. Dai, B. Xu, *Advanced Science* **2019**, 6, 1801169.
- [381] S. Ye, W. Sun, Y. Li, W. Yan, H. Peng, Z. Bian, Z. Liu, C. Huang, *Nano Lett* **2015**, 15, 3723.
- [382] N. Arora, M. I. Dar, A. Hinderhofer, N. Pellet, F. Schreiber, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science (1979)* **2017**, 358, 768.
- [383] J. Kim, Y. Lee, A. J. Yun, B. Gil, B. Park, *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**, 11, 46818.
- [384] K. C. Wang, P. S. Shen, M. H. Li, S. Chen, M. W. Lin, P. Chen, T. F. Guo, *ACS Appl Mater Interfaces* **2014**, 6, 11851.
- [385] X. Xu, Z. Liu, Z. Zuo, M. Zhang, Z. Zhao, Y. Shen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Yang, M. Wang, *Nano Lett* **2015**, 15, 2402.

- [386] K. Cao, Z. Zuo, J. Cui, Y. Shen, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, M. Wang, *Nano Energy* **2015**, 17, 171.
- [387] S. Yue, K. Liu, R. Xu, M. Li, M. Azam, K. Ren, J. Liu, Y. Sun, Z. Wang, D. Cao, X. Yan, S. Qu, Y. Lei, Z. Wang, *Energy Environ Sci* **2017**, 10, 2570.
- [388] P. Ru, E. Bi, Y. Zhang, Y. Wang, W. Kong, Y. Sha, W. Tang, P. Zhang, Y. Wu, W. Chen, X. Yang, H. Chen, L. Han, *Adv Energy Mater* **2020**, 10, 1903487.
- [389] B. Lyu, L. Yang, Y. Luo, X. Zhang, J. Zhang, *J Mater Chem C Mater* **2022**, 10, 10775.
- [390] Z. Liu, H. He, *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion: Photovoltaic and Solar Energy* **2019**, 165.
- [391] A. R. Uhl, *Counter Electrodes for Dye-sensitized and Perovskite Solar Cells* **2018**, 421.
- [392] L. Liang, Y. Cai, X. Li, M. K. Nazeeruddin, P. Gao, *Nano Energy* **2018**, 52, 211.
- [393] S. Svanström, T. J. Jacobsson, G. Boschloo, E. M. J. Johansson, H. Rensmo, U. B. Cappel, *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, 12, 7212.
- [394] E. Muchuweni, B. S. Martincigh, V. O. Nyamori, *Advanced Energy and Sustainability Research* **2021**, 2, 2100050.
- [395] M. Que, B. Zhang, J. Chen, X. Yin, S. Yun, *Mater Adv* **2021**, 2, 5560.
- [396] N. G. Park, K. Zhu, *Nature Reviews Materials* 2020 5:5 **2020**, 5, 333.
- [397] R. A. Afre, D. Pugliese, *Micromachines* 2024, Vol. 15, Page 192 **2024**, 15, 192.
- [398] N. Zarabinia, T. M. Brown, *Adv Mater Technol* **2024**, 2400831.
- [399] A. Bahtiar, S. Rahmanita, Y. D. Inayat, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* **2017**, 196, 012037.
- [400] Y. Han, H. Xie, E. L. Lim, D. Bi, *Solar RRL* **2022**, 6, 2101007.
- [401] Y. Yan, Y. Yang, M. Liang, M. Abdellah, T. Pullerits, K. Zheng, Z. Liang, *Nature Communications* 2021 12:1 **2021**, 12, 1.
- [402] A. Hosseinmardi, A. Moshaii, M. Khodabandeh, Z. Bagheri, S. Abbasian, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2020**, 31, 16671.
- [403] M. Adnan, J. K. Lee, *Sci Rep* **2018**, 8, 1.
- [404] M. Adnan, Z. Irshad, J. K. Lee, *RSC Adv* **2020**, 10, 29010.
- [405] C. Yadav, S. Kumar, *Results in Surfaces and Interfaces* **2024**, 14, 100210.
- [406] M. Rani, M. M. Khan, A. Numan, M. Khalid, S. M. Abbas, M. Iqbal, M. A. Mansoor, *J Alloys Compd* **2025**, 1010, 177648.
- [407] C. Zuo, L. Ding, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60, 11242.

- [408] D. Beynon, E. Parvazian, K. Hooper, J. McGettrick, R. Patidar, T. Dunlop, Z. Wei, P. Davies, R. Garcia-Rodriguez, M. Carnie, M. Davies, T. Watson, *Advanced Materials* **2023**, 35, 2208561.
- [409] E. Parvazian, T. Watson, *Nat Commun* **2024**, 15, 1.
- [410] H. C. Weerasinghe, N. Macadam, J. E. Kim, L. J. Sutherland, D. Angmo, L. W. T. Ng, A. D. Scully, F. Glenn, R. Chantler, N. L. Chang, M. Dehghanimadvar, L. Shi, A. W. Y. Ho-Baillie, R. Egan, A. S. R. Chesman, M. Gao, J. J. Jasieniak, T. Hasan, D. Vak, *Nature Communications* 2024 15:1 **2024**, 15, 1.
- [411] T. I. Alanazi, *Results Phys* **2023**, 44, 106144.
- [412] J. E. Bishop, J. A. Smith, D. G. Lidzey, *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, 12, 48237.
- [413] Y. Deng, C. H. van Brackle, X. Dai, J. Zhao, B. Chen, J. Huang, *Sci Adv* **2019**, 5, DOI 10.1126/SCIADV.AAX7537/SUPPL_FILE/AAX7537_SM.PDF.
- [414] R. Patidar, D. Burkitt, K. Hooper, D. Richards, T. Watson, *Mater Today Commun* **2020**, 22, 100808.
- [415] K. K. Shin Thant, C. Seriwattanachai, T. Jittham, N. Thamangraksat, P. Sakata, P. Kanjanaboos, *Adv Energy Mater* **2024**, 15, 2403088.
- [416] S. S. Sangale, D. S. Mann, H. J. Lee, S. N. Kwon, S. I. Na, *Commun Mater* **2024**, 5, 1.
- [417] M. Al Katrib, L. Perrin, E. Planes, *ACS Appl Energy Mater* **2022**, 5, 4461.
- [418] M. Al-Katrib, L. Perrin, L. Flandin, E. Planes, *Adv Mater Technol* **2023**, 8, 2300964.
- [419] R. Pesch, A. Diercks, J. Petry, A. Welle, R. Pappenberger, F. Schackmar, H. Eggers, J. Sutter, U. Lemmer, U. W. Paetzold, *Solar RRL* **2024**, 8, 2400165.
- [420] D. A. Chalkias, A. Mourtzikou, G. Katsagounos, A. N. Kalarakis, E. Stathatos, *Small Methods* **2023**, 7, 2300664.
- [421] T. Abzieher, D. T. Moore, M. Roß, S. Albrecht, J. Silvia, H. Tan, Q. Jeangros, C. Ballif, M. T. Hoerantner, B. S. Kim, H. J. Bolink, P. Pistor, J. C. Goldschmidt, Y. H. Chiang, S. D. Stranks, J. Borchert, M. D. McGehee, M. Morales-Masis, J. B. Patel, A. Bruno, U. W. Paetzold, *Energy Environ Sci* **2024**, 17, 1645.
- [422] Y. Jiang, S. He, L. Qiu, Y. Zhao, Y. Qi, *Appl Phys Rev* **2022**, 9, DOI 10.1063/5.0085221/2835290.
- [423] L. Qiu, S. He, Y. Jiang, Y. Qi, *J Mater Chem A Mater* **2021**, 9, 22759.
- [424] J. Zhou, X. Tian, R. Chen, W. Chen, X. Meng, X. Guan, J. Wang, S. Liu, F. Ren, S. Zhang, Y. Zhang, Z. Liu, W. Chen, *Chemical Engineering Journal* **2023**, 461, 141914.
- [425] M. M. Tavakoli, L. Gu, Y. Gao, C. Reckmeier, J. He, A. L. Rogach, Y. Yao, Z. Fan, *Sci Rep* **2015**, 5, 1.
- [426] D. Lin, Z. Zhan, X. Huang, P. Liu, W. Xie, *Mater Today Adv* **2022**, 16, 100277.
- [427] K. B. Lohmann, J. B. Patel, M. U. Rothmann, C. Q. Xia, R. D. J. Oliver, L. M. Herz, H. J. Snaith, M. B. Johnston, *ACS Energy Lett* **2020**, 5, 710.
- [428] P. Fan, D. Gu, G. X. Liang, J. T. Luo, J. L. Chen, Z. H. Zheng, D. P. Zhang, *Sci Rep* **2016**, 6, 1.

- [429] “Leaders in perovskite solar technology | Oxford PV,” can be found under <https://www.oxfordpv.com/>, **n.d.**
- [430] “Swift Solar - Unlocking the full potential of solar energy,” can be found under <https://www.swiftsolar.com/>, **n.d.**
- [431] “Solliance Solar Research,” can be found under <https://www.solliance.eu/>, **n.d.**
- [432] Y. Rong, Y. Hu, A. Mei, H. Tan, M. I. Saidaminov, S. Il Seok, M. D. McGehee, E. H. Sargent, H. Han, *Science (1979)* **2018**, 361, DOI 10.1126/SCIENCE.AAT8235/ASSET/FA0D3D3C-9EC5-44B8-A024-C9EC9D4B5244/ASSETS/GRAPHIC/361_AAT8235_FA.JPEG.
- [433] T. A. Chowdhury, M. A. Bin Zafar, M. Sajjad-Ul Islam, M. Shahinuzzaman, M. A. Islam, M. U. Khandaker, *RSC Adv* **2023**, 13, 1787.
- [434] H. Li, C. Lai, Z. Wei, X. Zhou, S. Liu, L. Qin, H. Yi, Y. Fu, L. Li, M. Zhang, F. Xu, H. Yan, M. Xu, D. Ma, Y. Li, *Chemosphere* **2023**, 344, 140395.
- [435] T. A. Chowdhury, M. A. Bin Zafar, M. Sajjad-Ul Islam, M. Shahinuzzaman, M. A. Islam, M. U. Khandaker, *RSC Adv* **2023**, 13, 1787.
- [436] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee, H. J. Snaith, *Nat Commun* **2013**, 4, 1.
- [437] F. Mei, S. P. J. Fancy, Y. A. A. Shen, J. Niu, C. Zhao, B. Presley, E. Miao, S. Lee, S. R. Mayoral, S. A. Redmond, A. Etxeberria, L. Xiao, R. J. M. Franklin, A. Green, S. L. Hauser, J. R. Chan, *Nat Med* **2014**, 20, 954.
- [438] A. E. Magdalin, P. D. Nixon, E. Jayaseelan, M. Sivakumar, S. K. N. Devi, M. S. P. Subathra, N. M. Kumar, N. Ananthi, *Results in Engineering* **2023**, 20, 101438.
- [439] M. Ren, X. Qian, Y. Chen, T. Wang, Y. Zhao, *J Hazard Mater* **2022**, 426, 127848.
- [440] H. J. Snaith, A. Abate, J. M. Ball, G. E. Eperon, T. Leijtens, N. K. Noel, S. D. Stranks, J. T. W. Wang, K. Wojciechowski, W. Zhang, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, 5, 1511.
- [441] W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Energy Environ Sci* **2015**, 8, 995.
- [442] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, J. Huang, *Nat Commun* **2014**, 5, 1.
- [443] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. Il Seok, *Nat Mater* **2014**, 13, 897.
- [444] J. J. Yoo, S. S. Shin, J. Seo, *ACS Energy Lett* **2022**, 7, 2084.
- [445] R. Sharma, A. Sharma, S. Agarwal, M. S. Dhaka, *Solar Energy* **2022**, 244, 516.
- [446] E. Raza, Z. Ahmad, *Energy Reports* **2022**, 8, 5820.
- [447] Z. Liu, R. Lin, M. Wei, M. Yin, P. Wu, M. Li, L. Li, Y. Wang, G. Chen, V. Carnevali, L. Agosta, V. Slama, N. Lempesis, Z. Wang, M. Wang, Y. Deng, H. Luo, H. Gao, U. Rothlisberger, S. M. Zakeeruddin, X. Luo, Y. Liu, M. Grätzel, H. Tan, *Nat Mater* **2025**, 24, 252.

- [448] “Reference Air Mass 1.5 Spectra | Grid Modernization | NREL,” can be found under <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5>, **n.d.**
- [449] “What is Raman scattering,” can be found under <https://www.renishaw.com/es/descripcion-basica-de-la-espectroscopia-raman--25805>, **n.d.**
- [450] B. R. Sutherland, *Joule* **2020**, 4, 984.
- [451] W. Shockley, H. J. Queisser, *J Appl Phys* **1961**, 32, 510.
- [452] A. R. Zanatta, *Results in Optics* **2022**, 9, 100320.
- [453] B. R. Sutherland, *Joule* **2020**, 4, 984.
- [454] S. K. Jung, N. G. Park, J. W. Lee, *Mater Today Energy* **2023**, 37, 101401.
- [455] D. A. Jacobs, M. Langenhorst, F. Sahli, B. S. Richards, T. P. White, C. Ballif, K. R. Catchpole, U. W. Paetzold, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, 10, 3159.
- [456] L. Shen, Z. Li, T. Ma, *Appl Energy* **2020**, 260, 114333.
- [457] S. Kar, N. F. Jamaludin, N. Yantara, S. G. Mhaisalkar, W. L. Leong, *Nanophotonics* **2021**, 10, 2103.
- [458] H. Hu, S. X. An, Y. Li, S. Orooji, R. Singh, F. Schackmar, F. Laufer, Q. Jin, T. Feeney, A. Diercks, F. Gota, S. Moghadamzadeh, T. Pan, M. Rienäcker, R. Peibst, B. A. Nejand, U. W. Paetzold, *Energy Environ Sci* **2024**, 17, 2800.
- [459] K. Jäger, J. Sutter, M. Hammerschmidt, P. I. Schneider, C. Becker, *Nanophotonics* **2021**, 10, 1991.
- [460] H. Zhang, J. Toudert, *Sci Technol Adv Mater* **2018**, 19, 411.
- [461] F. Berry, R. Mermet-Lyauoz, J. M. Cuevas Davila, A. Djemmah, H. S. Nguyen, C. Seassal, E. Fourmond, C. Chevalier, M. Amara, E. Drouard, F. Berry, R. Mermet-Lyauoz, J. M. Cuevas Davila, D. A. Djemmah, H. S. Nguyen, C. Seassal, E. Fourmond, C. Chevalier, M. Amara, E. Drouard, *Adv Energy Mater* **2022**, 12, 2200505.
- [462] M. I. Hossain, W. Qarony, S. Ma, L. Zeng, D. Knipp, Y. H. Tsang, *Nano-Micro Letters* 2019 11:1 **2019**, 11, 1.
- [463] S. Yan Zhan, X. Hu, H. Li, H. Zhao, G. Li, T. Zhang, K. Zhang, Y. Zhan, C. Li, bc Zhigang Che, H. Cheung Shum, ce Xiaotian Hu, *Energy Environ Sci* **2023**, 16, 4135.
- [464] S. S. Dipta, A. Uddin, G. Conibeer, *Heliyon* **2022**, 8, e11380.
- [465] S. K. Jung, N. G. Park, J. W. Lee, *Mater Today Energy* **2023**, 37, 101401.
- [466] K. Li, S. Zhang, Y. I. Ruan, D. Li, T. Zhang, H. Zhen, *Optics Express*, Vol. 27, Issue 16, pp. A1004-A1013 **2019**, 27, A1004.
- [467] D. L. Wang, H. J. Cui, G. J. Hou, Z. G. Zhu, Q. B. Yan, G. Su, *Sci Rep* **2016**, 6, 1.
- [468] B. Lipovšek, J. Krč, M. Topič, *2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, WCPEC 2018 - A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC and 34th EU PVSEC* **2018**, 85.

- [469] R. Biswas, J. Shinar, A. Peer, J.-M. Park, R. Shinar, *Optics Express*, Vol. 25, Issue 9, pp. 10704-10709 **2017**, 25, 10704.
- [470] P. Tockhorn, J. Sutter, A. Cruz, P. Wagner, K. Jäger, D. Yoo, F. Lang, M. Grischek, B. Li, J. Li, O. Shargaieva, E. Unger, A. Al-Ashouri, E. Köhnen, M. Stolterfoht, D. Neher, R. Schlatmann, B. Rech, B. Stannowski, S. Albrecht, C. Becker, *Nature Nanotechnology* 2022 17:11 **2022**, 17, 1214.
- [471] F. J. Ramos, M. Oliva-Ramírez, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, A. R. González-Elipé, S. Ahmad, *J Mater Chem A Mater* **2016**, 4, 4962.
- [472] J. Feng, X. Wang, J. Li, H. Liang, W. Wen, E. Alvianto, C. W. Qiu, R. Su, Y. Hou, *Nature Communications* 2023 14:1 **2023**, 14, 1.
- [473] M. I. Hossain, W. Qarony, S. Ma, L. Zeng, D. Knipp, Y. H. Tsang, *Nano-Micro Letters* 2019 11:1 **2019**, 11, 1.
- [474] M. H. Elshorbagy, B. García-Cámara, E. López-Fraguas, R. Vergaz, *Nanomaterials* 2019, Vol. 9, Page 791 **2019**, 9, 791.
- [475] J. Wei, R. P. Xu, Y. Q. Li, C. Li, J. De Chen, X. D. Zhao, Z. Z. Xie, C. S. Lee, W. J. Zhang, J. X. Tang, *Adv Energy Mater* **2017**, 7, 1700492.
- [476] E. Camarillo Abad, H. J. Joyce, L. C. Hirst, *APL Photonics* **2024**, 9, DOI 10.1063/5.0176458/2933148.
- [477] D. Chen, P. Manley, P. Tockhorn, D. Eisenhauer, G. Köppel, M. Hammerschmidt, S. Burger, S. Albrecht, C. Becker, K. Jäger, <https://doi.org/10.1117/1.JPE.8.022601> **2018**, 8, 022601.
- [478] Y. Wu, H. Pan, Y. Xu, M. Hou, Q. Huang, Y. Ding, G. Hou, Y. Zhao, X. Zhang, *Journal of Physics: Energy* **2021**, 3, 035004.
- [479] J. B. Patel, A. D. Wright, K. B. Lohmann, K. Peng, C. Q. Xia, J. M. Ball, N. K. Noel, T. W. Crothers, J. Wong-Leung, H. J. Snaith, L. M. Herz, M. B. Johnston, *Adv Energy Mater* **2020**, 10, 1903653.
- [480] J. Feng, X. Wang, J. Li, H. Liang, W. Wen, E. Alvianto, C. W. Qiu, R. Su, Y. Hou, *Nature Communications* 2023 14:1 **2023**, 14, 1.
- [481] P. Tockhorn, J. Sutter, A. Cruz, P. Wagner, K. Jäger, D. Yoo, F. Lang, M. Grischek, B. Li, J. Li, O. Shargaieva, E. Unger, A. Al-Ashouri, E. Köhnen, M. Stolterfoht, D. Neher, R. Schlatmann, B. Rech, B. Stannowski, S. Albrecht, C. Becker, *Nature Nanotechnology* 2022 17:11 **2022**, 17, 1214.
- [482] M. J. Mendes, O. Sanchez-Sobrado, S. Haque, T. Mateus, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, *Solar Cells and Light Management: Materials, Strategies and Sustainability* **2020**, 315.
- [483] X. Yin, J. Zhai, P. Du, W. H. Chen, L. Song, J. Xiong, F. Ko, *Chemical Engineering Journal* **2022**, 439, 135703.
- [484] D. Zheng, C. Schwob, Y. Prado, Z. Ouzit, L. Coolen, T. Pauporté, *Nano Energy* **2022**, 94, 106934.
- [485] T. Klinavičius, N. Khinevich, A. Tamulevičienė, L. Vidal, S. Tamulevičius, T. Tamulevičius, *Journal of Physical Chemistry C* **2024**, 128, 9662.

- [486] Y. F. Li, Z. L. Kou, J. Feng, H. B. Sun, *Nanophotonics* **2020**, 9, 3111.
- [487] B. Ai, Z. Fan, Z. J. Wong, *Microsystems & Nanoengineering* **2022** 8:1 **2022**, 8, 1.
- [488] A. Furube, S. Hashimoto, *NPG Asia Materials* **2017** 9:12 **2017**, 9, e454.
- [489] Q. Luo, C. Zhang, X. Deng, H. Zhu, Z. Li, Z. Wang, X. Chen, S. Huang, *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, 9, 34821.
- [490] W. Xie, J. Zhou, S. Huang, W. Ou-Yang, W. Xie, Z. Sun, X. Chen, *Org Electron* **2018**, 59, 272.
- [491] H. Talebi, F. Emami, *Semicond Sci Technol* **2022**, 37, 055002.
- [492] H. Zhang, J. Toudert, *Sci Technol Adv Mater* **2018**, 19, 411.
- [493] M. D. Nelson, M. Di Vece, *Nanomaterials* **2019**, Vol. 9, Page 437 **2019**, 9, 437.
- [494] X. Lu, Y. Li, C. Dong, Y. Gao, G. Yue, K. Liu, Z. Wang, S. Qu, F. Tan, *Journal of Materials Research and Technology* **2023**, 24, 8162.
- [495] J. Hao, H. Hao, J. Li, L. Shi, T. Zhong, C. Zhang, J. Dong, J. Xing, H. Liu, Z. Zhang, *Nanomaterials* **2018**, Vol. 8, Page 815 **2018**, 8, 815.
- [496] Y. Dong, J. Zhang, H. Zhang, W. Wang, B. Hu, D. Xia, K. Lin, L. Geng, Y. Yang, *Nanomicro Lett* **2024**, 16, 1.
- [497] L. C. Chen, C. H. Tien, K. L. Lee, Y. T. Kao, *Energies* **2020**, Vol. 13, Page 1471 **2020**, 13, 1471.
- [498] G. Perrakis, G. Perrakis, A. C. Tasolamprou, G. Kenanakis, E. N. Economou, E. N. Economou, S. Tzortzakis, S. Tzortzakis, S. Tzortzakis, M. Kafesaki, M. Kafesaki, *OSA Continuum*, Vol. 3, Issue 6, pp. 1436-1444 **2020**, 3, 1436.
- [499] A. Vossier, J. Zeitouny, E. A. Katz, A. Dollet, G. Flamant, J. M. Gordon, *Sustain Energy Fuels* **2018**, 2, 2060.
- [500] N. J. Y. Liew, Z. (Jason) Yu, Z. Holman, H. J. Lee, *Appl Therm Eng* **2022**, 201, 117823.
- [501] A. Mojiri, R. Taylor, E. Thomsen, G. Rosengarten, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 28, 654.
- [502] L. A. Weinstein, K. McEnaney, E. Strobach, S. Yang, B. Bhatia, L. Zhao, Y. Huang, J. Loomis, F. Cao, S. V. Boriskina, Z. Ren, E. N. Wang, G. Chen, *Joule* **2018**, 2, 962.
- [503] M. ElKabbash, T. Letsou, S. A. Jalil, N. Hoffman, J. Zhang, J. Rutledge, A. R. Lininger, C. H. Fann, M. Hinczewski, G. Strangi, C. Guo, *Nature Nanotechnology* **2021** 16:4 **2021**, 16, 440.