

Способ самовосстановления поврежденных фотоэлементов с использования полимераЛ. Буджемила^{1*} В.В. Давыдов^{1,2,3}¹Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича
Россия, 193232, Санкт-Петербург, пр. Большевиков д.22, к.1²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)
Россия, 195251, Санкт-Петербург³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Россия, 195251, Санкт-Петербург

(Поступила в редакцию 14.06.2025; подписана в печать 10.10.2025)

Различные воздействия, особенно при экстремальных погодных условиях, на фотоэлементы способствуют появлению в них микротрещин, что приводит к ухудшению их производительности. Перовскитный материал в сочетании с самовосстанавливающимся полимером может образовывать композит с двойной непрерывной переплетенной сетью. Этот композит позволяет самовосстанавливаться структурным связям в фотоэлементе за счет синергетического роста зерен и процессов твердой диффузии даже при температурах 333 К. Ионы могут мигрировать, чтобы заполнить зазоры или трещины, а их подвижность позволяет реорганизовать кристаллическую структуру, восстанавливая электрическую связность. Нами были оптимизированы различные экспериментальные методы для достижения лучшей эффективности PSC (perovskite solar cell) в атмосферных условиях путем изменения концентраций самовосстанавливающегося полимера, включенного в перовскитный материал, для выявления наиболее подходящего. Измерения I–V показывают повышение эффективности поврежденного фотоэлемента до базового значения, которое было в начальный момент эксплуатации фотоэлемента при концентрации полимера в 4%. Такой подход обеспечивает потенциальную защиту от потери эффективности из-за микротрещин в течении нескольких повреждений, что повышает эффективность использования пленок из перовскита на солнечных панелях.

PACS: 72.15.-v

УДК: 53.08

Ключевые слова: самовосстанавливающийся полимер, солнечный элемент, микротрещина, перовскит, поверхностный слой, эффективность преобразования.

ВВЕДЕНИЕ

Экономическое развитие и рост населения требуют генерации новой электроэнергии в условиях, когда потенциал других возобновляемых источников энергии исчерпан. Солнечная энергия присутствует на всех участках территории Земли и обладает потенциалом для широкого использования, особенно в изолированных районах, где традиционные источники энергии могут быть менее доступны, или очень высоки по себестоимости [1–3]. Это особенно важно при обеспечении электроэнергией удаленных от инфраструктуры объектов, например островов, небольших объектов в пустыне и в высокогорье, автономных станций мониторинга и многого другого [4, 5]. Отдельным направлением развития солнечной энергетики является разработка и эксплуатация солнечных панелей в космосе. Такие солнечные панели работают в условиях повышенной радиации и экономически нецелесообразны для использования на Земле. Их стоимость очень высока.

В настоящее время на рынке солнечной энергии доминируют технологии на основе кремния. И этот тип ячеек испытывает разные виды деградации, некоторые из которых могут привести к снижению эффективности, а другие могут полностью вывести из строя всю

солнечную панель. Причинами этой деградации могут быть воздействие экстремальных температур, влажности и УФ-излучения, а также град. Град, особенно больших размеров, оказывает механическое напряжение на защитную поверхность солнечных панелей, что может привести к повреждению и образованию трещин в материале фотоэлектрического преобразователя. Это может привести к физическим изменениям в структуре материала. В нашей работе мы предлагаем для уменьшения этой неизбежной при эксплуатации деградации фотоэлектрического элемента за счет микротрещин использовать самовосстанавливающийся полимер, который включается в перовскитный материал для обеспечения стабильности динамики носителей заряда в солнечном элементе в случае микротрещин.

Предложен способ межзеренной сшивки с использованием макромолекулярной промежуточной фазы, созданной с полимерным основанием Льюиса, для производства высокоэффективных и стабильно работающих перовскитных солнечных элементов. Интеграция полимеров с межзеренной сшивкой в перовскитный солнечный элемент (PSC), в частности, цезий-свинцовый иодид CsPbI₃ и цезий-свинцовый бром CsPbBr₃, представляет собой значительный прогресс в поисках стабильных и эффективных фотоэлектрических устройств. Выбор CsPbI₃ и CsPbBr₃ основан на их различной ширине запрещенной зоны 1.73 эВ и 2,3 эВ соответственно. Перовскитные материалы с кристаллической структурой ABX₃ являются полу-

* lariessai21@gmail.com



Рис. 1. Одностадийные методы осаждения для включения полимеров при изготовлении PSCs

проводниками с высоким поглощением света, настраиваемой шириной запрещенной зоны и высокой подвижностью носителей, что определяет их как перспективный материал для солнечных элементов следующего поколения. Однако присущая CsPbI_3 или CsPbBr_3 нестабильность под воздействием экологических негативных факторов, препятствует их практическому применению [6, 7]. Включение самовосстанавливающегося полимера в матрицу ABX_3 позволяет повысить прочность и долговечность материала, сохраняя при этом его высокие оптоэлектронные свойства. Самовосстанавливающиеся полимеры предназначены для автономного восстановления повреждений посредством динамических химических связей, которые могут восстанавливаться после их разрыва. Эту способность можно объяснить различными физическими явлениями, включая обратимые ковалентные связи и ионные взаимодействия. Установленные улучшения, достигнутые с помощью композиционной и межфазной инженерии [8], привели к быстрому повышению эффективности преобразования энергии PCE (power conversion efficiency) [9, 10]. При применении к CsPbI_3 или CsPbBr_3 эти полимеры могут эффективно уменьшить последствия микротрещин кремниевой подложки под воздействием негативных факторов окружающей среды. Механизм самовосстановления действует на молекулярном уровне, где полимерные цепи перестраиваются в ответ на повреждение, восстанавливая структурную целостность и поддерживая эффективные пути переноса заряда.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В наших исследованиях используются солнечные элементы третьего поколения. Они в основном покрыты слоями различных материалов. Первый образец изготовлен из двухслойного кристаллического кремния (с-Si) толщиной 0.18 мкм [11]. Среди различных доступных методов нанесения покрытий для нанесения различных слоев PSC использовался метод центрифугирования. Использовалось 200 мкл раствора PEDOT:PSS для нанесения первого слоя на кремниевую подложку методом центрифугирования. Скорость нанесения покрытия составляла 1500 об/мин в течение 60 с. Далее был применен термический отжиг при температуре 373 К в течение 10 мин. После высыхания слоя, используя одноэтапный подход, полимерный полипропилен карбонат (PPC, $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3]_n$) (polypropylenecarbonate) [12] на основе Льюиса был включен в активный слой CsPbI_3 и CsPbBr_3 , как показано на рис. 1.

Подложка была покрыта смесью активного слоя CsPbI_3 /самовосстанавливающийся полимер PPC и CsPbI_3 /самовосстанавливающийся полимер PPC. Параметры вращения (круговая скорость) для раствора активного слоя составляли 800 об/мин в течение 60 с во время нанесения раствора при комнатной температуре. Добавление полимера способствовало более гладкому осаждению из-за повышенной вязкости, что также отражалось на качестве пленки.

Второй электрод в солнечный элемент был нанесен

методом вакуумного испарения, при этом алюминиевый электрод был нанесен на активный слой при давлении 10^{-6} Торр. После этого солнечный элемент был извлечен из вакуумной камеры и протестирован с использованием системы измерения ВАХ.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Восстановление поверхностей тонких пленок представлено в изображениях, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Вставки на рис. 1 показывают морфологию композитных пленок. Процесс самовосстановления композитных пленок перовскит-полимера был исследован с использованием свободного падения груза массой 0.18 г (имитация града) в зависимости от силы удара (разная скорость частиц града). Этот процесс создает микротрещину на поверхности. Созданные нами пленки с полимером имеют квазипериодическую структуру, однородную и компактную, без точечных отверстий. Повторяющиеся звенья длинноцепочечного полимерного основания Льюиса могут потенциально взаимодействовать с различными молекулами-предшественниками перовскита с образованием аддуктов кислоты и основания Льюиса, что приводит к образованию макромолекулярной промежуточной фазы, характеризующейся улучшенной координацией и дальним молекулярным упорядочением вдоль полимерной цепи (рис. 2).

Прекурсоры для металлогалогенидных перовскитов, включая галогениды Pb (II) (такие как PbI_2 , PbBr_2 или PbCl_2) и органические галогениды (такие как $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), являются кислотами Льюиса. Взаимодействие кислоты Льюиса с основанием Льюиса может привести либо к окислительно-восстановительной реакции, либо к образованию аддукта [13]. Последний состоит из кислоты и основания, соединенных связью, которая включает общие электроны, происходящие от основания Льюиса. Длинноцепочечные полимеры могут быть иммобилизованы после кристаллизации перовскита, тогда как добавки с малыми молекулами демонстрируют значительную диффузионную и дрейфовую подвижность внутри пленки перовскита во время работы [14].

На рис. 3 представлены результаты исследований эффективности процессов восстановления солнечных элементов с использованием полимера.

Кривые I–V были записаны до и после самовосстановления для оценки влияния на производительность устройства. До самовосстановления микротрещины PSCc-Si/CsPbI_3 демонстрировали ток короткого замыкания (J_{sc}) 22.5 mA/cm^2 , напряжение холостого хода (V_{oc}) 1.05 V и коэффициент заполнения (FF) 75% , что привело к уменьшению эффективности преобразования мощности (PCE) до 21% . После процесса самовосстановления характеристики I-VPSCc-Si/CsPbI₃/PPC 4% продемонстрировали значительное улучшение (J_{sc} увеличился до 24.8 mA/cm^2 , V_{oc} уве-

личился до 1.12 V , а FF улучшился до 78%). Это обеспечило PCE порядка 23.8% , что привело к повышению абсолютной эффективности примерно на 2.8% . На рис. 3, а представлен результат введения PPC в концентрации 4% , который обеспечил наибольшие изменения в FF , который увеличивается с 0.443 (для PSC с микротрещинами) до 0.546 (с PSC PPC с 4% и PPC с 2%). Увеличение FF указывает на увеличение способности извлекать дырки между слоем перовскита и углеродным электродом в PSC без дырочного проводника, а скорость, с которой извлекаются электроны и дырки, имеет тенденцию быть более сбалансированной. Установленные улучшения можно отнести к восстановлению дефектов и границ зерен в слое перовскита, что способствовало лучшему переносу заряда и снижению потерь на рекомбинацию. Полученные результаты обосновывают использование самовосстановления для повышения производительности и долговечности перовскитных солнечных элементов в практических приложениях.

На рис. 3, в, г представлены результаты измерения внешней квантовой эффективности (EQE) c-Si/CsPbI₃/PPC с концентрацией 4% после процесса самовосстановления. Полученные результаты показали значительные улучшения по всему спектру. Первоначально EQE показал пиковое значение 80% на $\lambda = 550 \text{ nm}$, что соответствует максимуму поглощения материала перовскита. Однако c-Si/CsPbI₃/PPC с 4% и c-Si/CsPbI₃/PPC с 2% после самовосстановления показали EQE максимум 75% и 72% соответственно. Это является основным критерием для выбора процента концентрации полимера. Для PSCc-Si/CsPbI₃ с микротрещинами потери по эффективности составляют 40% по сравнению с PSC до микротрещин. Такая тенденция наблюдается для второго изученного типа pPSCc-Si/CsPbBr₃/PPC с 4% . Кроме того, анализ спектрального отклика показал, что обработка самовосстановлением эффективно смягчила дефектные состояния, что привело к улучшению подвижности носителей в фотоэлектрическом элементе и повышению его срока эксплуатации. Этот факт также подтверждается данными по ВАХ изготовленных фотоэлектрических преобразователей при освещении AM 1.5 интенсивностью 100 mW/cm^2 , которые представлены на рис. 3, д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что применение самовосстанавливающихся полимеров в перовските солнечных элементов повышает их производительность при длительной эксплуатации в условиях положительных температур (возможна эксплуатация при условиях снижения температуры незначительно ниже нуля на непродолжительное время (например, ночной период в Сахаре)). Эффективность процесса самовосстановления подтверждается спектральным откликом, который показал постоянные значения EQE, превышающие

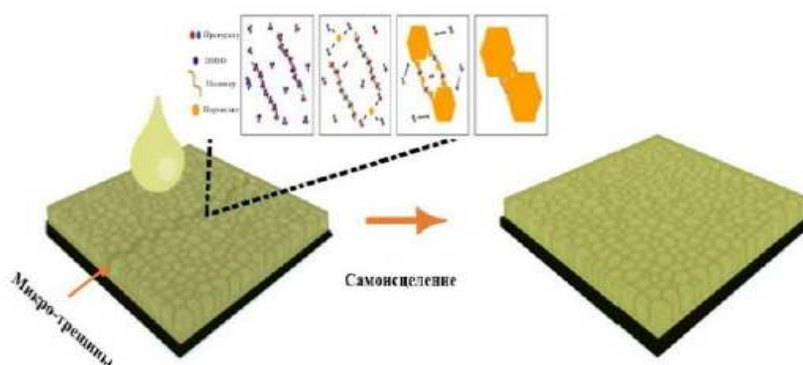


Рис. 2. Иллюстрация кристаллизации с использованием шивающего агента на PSC

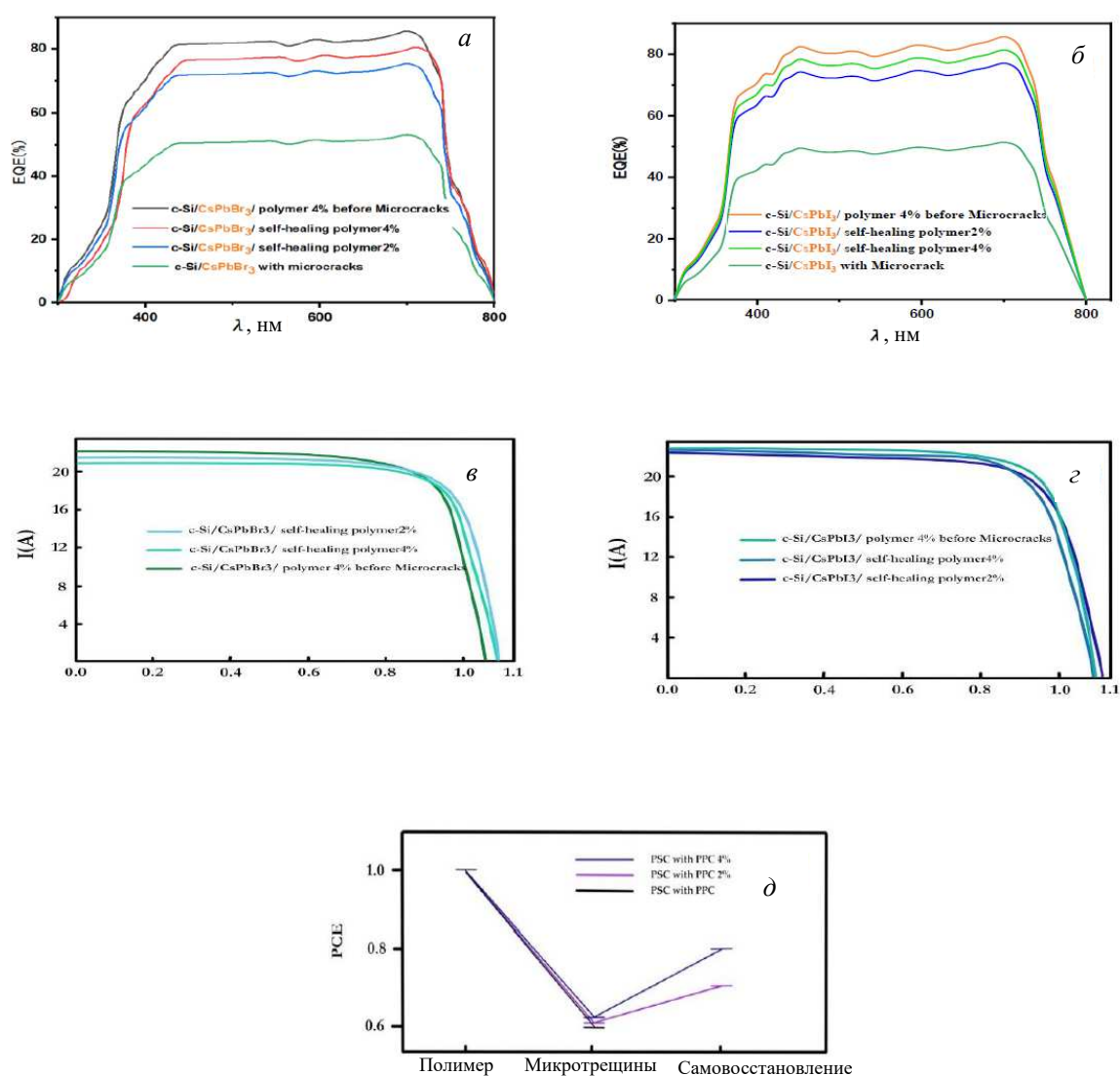


Рис. 3. а, б — Классические спектры EQE; в, г — Кривые I-V для перовскитного солнечного элемента PSC; д — процесс самовосстановления при комнатной температуре для случая микротрещин в PSCs с PPC 2% и 4%

75% в диапазоне 400–800 нм, что свидетельствует об эффективной компенсации дефектных состояний.

Все это дает основание сделать вывод, что полученные результаты вносят вклад в продолжающиеся уси-

лия по повышению коммерческой жизнеспособности фотоэлектрических технологий на основе перовскита.

-
- [1] *Boudjemila L., Bobyl A., Davydov V., Malyshkin V.* On a Moving Average with Internal Degrees of Freedom. Proceedings of the 2022 International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech 2022, 2022, pp. 191–194, October 2022.
- [2] *Deng Y., Davydov V.* Search for New Solutions to Improve the Efficiency of Solar Cells Using in Saint Petersburg and Hong Kong. Proceedings of the 2023 International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech 2023, 2023, pp. 348–351, October 2023.
- [3] *Kostik N., Bobyl A., Davydov R., Chatterjee S.* Modelling Energy Production and Consumption in Relation to Climate Parameters. Proceedings of the 2021 International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech 2021, 2021, pp. 273–277, October 2021.
- [4] *Rud V. et. al.* // *Energies*. **16**(5). 2319 (2023).
- [5] *Kostik N.R., Tarasov S.A., Bobyl A.V., Terukov E.I.* // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. **1096**(1). 012031. (2022).
- [6] *Jeon N.J. et. al.* // *Nature*. **517**. 476 (2015).
- [7] *McMeekin D.P. et. al.* // *Science*. **351**. 151 (2016).
- [8] *Zhou H. et. al.* // *Science*. **345**. 542 (2014).
- [9] *Tingbin Y. et. al.* // *Energy Environ. Science*. **5**. 8208 (2012).
- [10] *Wang W. et. al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **7**(7). 3994 (2015).
- [11] *Boiko M.E. et. al.* *Technical Physics*. **60**(11). 1575 (2015).
- [12] *Boudjemila L. et. al.* // *Physics of the Solid State*. **64**. 1670 (2022).
- [13] *Han T.H. et. al.* // *Nat. Communication*. **10**(1). 2019 (2018).
- [14] *Lee J. et. al.* // *CHEMPR*. **3**. 290 (2017).

Reviving fissured solar cells through self-healing

L. Boudjemila^{1,a}, V.V. Davidov^{1,2,3}

¹*The Bonch-Bruевич Saint-Petersburg State University of Telecommunications
St.Petersburg, 193232, Russia*

²*Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»
St.Petersburg, 195251, Russia*

³*Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University
St.Petersburg, 195251, Russia
E-mail: ^alariessai21@gmail.com*

Solar cells are very fragile, and exposure to extreme weather conditions may cause micro-cracks, leading to a degradation in their performance. Therefore, a perovskite material combined with a self-healing polymer can form a composite with a dual continuous interwoven network. This composite undergoes healing through synergistic grain growth and solid diffusion processes at moderately elevated temperatures of 333 K. The ions can migrate to fill gaps or fissures, and their ionic mobility allows for the reorganization of the crystal structure, potentially restoring electrical connectivity. Various experimental techniques have been optimized in order to achieve better efficiency of the PSCs in atmospheric condition by varying the concentrations of the self-healing polymer incorporated into the perovskite material to find the suitable one. The I-V measurements show a reduction of loss in efficiency from 40% of the damaged solar cell. This approach can provide potential protection against efficiency loss due to micro-fissures while also benefiting from the optoelectrical properties of the perovskite material.

PACS: 72.15.-v

Keywords: self-healing polymer, solar cell, microcrack, perovskite, surface layer, conversion efficiency.

Received 14 June 2025.

Сведения об авторах

- Буджемила Линда — инженер кафедры физики; e-mail: lariessai21@gmail.com
- Давыдов Вадим Владимирович — доктор физ.-мат. наук, профессор; e-mail: davydov_vadim66@mail.ru.