

**Перовскитовый** солнечный элемент красного цвета, изготовленный в Массачусетском технологическом институте, украшают золотые электроды; размер элемента — с почтовую марку, но он намного тоньше

ЭНЕРГЕТИКА

# Лучше кремния

Минерал **перовскит**, неожиданно получивший известность, может позволить создавать солнечные элементы, которые будут дешевле и эффективнее господствующих ныне кремниевых

Варун Сиварам, Генри Снэйт  
и Сэмюел Стрэнкс

## ОБ АВТОРАХ

**Варун Сиварам** (Varun Sivaram) — член Совета по международным отношениям. Ведет исследования в областях энергетики, техники и национальной безопасности.



**Генри Снэйт** (Henry J. Snaith) — профессор физики Оксфордского университета и соучредитель и главный научный сотрудник компании *Oxford Photovoltaics*.



**Сэмюэл Стрэнкс** (Samuel D. Stranks) — член научного совета Массачусетского технологического университета. Ведет исследования в области применения перовскита в оптике и электронике.



Сидя в полутемном японском баре, студент магистратуры Майкл Ли (Michael Lee) спешно записал, чтобы не забыть, на салфетке список химических ингредиентов. Ранее в тот же день научный сотрудник Йогогамского университета в Тоине великодушно предоставил ему свой инновационный рецепт изготовления солнечных элементов не из привычного кремния, а из нового материала — перовскита. КПД этих солнечных элементов не превышал 3,8%, поэтому никто не обратил на них внимания, но для Ли это стало источником вдохновения. В 2011 г., собрав факты, он вернулся в Кларендонскую лабораторию Оксфордского университета, где мы втроем работали в то время, и провел серию экспериментов с различными модификациями данного рецепта. Эти эксперименты впервые позволили поднять КПД перовскитовых солнечных элементов выше 10% и вызвали в области чистой энергетики некое подобие нефтяной лихорадки, поскольку ученые во всем мире стали лихорадочно искать способы поднять КПД перовскитовых элементов еще выше.

### ! ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

- Кристаллический кремний уже десятки лет доминирует на рынке солнечных элементов, но опытные элементы из другого кристаллического материала, перовскита, быстро догоняют кремниевые по КПД.
- Перовскитовые элементы могут стать дешевле кремниевых, поскольку изготавливаются при гораздо более низких температурах. Они могут представлять собой рулоны тонкой гибкой пленки разных цветов, что позволит создать более широкий круг изделий, чем из жесткого кремния.
- Большие трудности, однако, остаются. Для предотвращения деградации элементов в течение немногих часов требуются проверенные методы защиты их от воздействия влаги.
- Кроме того, для обеспечения их безопасности необходима надежная герметизация элементов, чтобы не допустить выделения содержащегося в них свинца. Наконец, необходимо добиться увеличения их размеров, сегодня образцы с наиболее высоким КПД имеют размеры всего лишь с ноготь.

Последний зафиксированный рекорд, 20,1%, был достигнут в ноябре 2014 г. в Институте химической технологии в Южной Корее. Для сравнения отметим, что КПД кремниевых солнечных элементов после десятилетий исследований и разработок удалось довести всего примерно до 25%. А исследователи перовскита ставят перед собой задачу превзойти этот уровень. Мы ожидаем также коммерческого дебюта, возможно, усилиями какой-либо новой компании вроде *Oxford Photovoltaics*, в числе учредителей которой — один из нас (Генри Снэйт).

Перовскит заманчив по нескольким причинам. Его ингредиенты распространены на Земле достаточно широко, и ученые могут легко и без больших затрат комбинировать их при низких температурах в высококристаллические тонкие пленки, подобные получаемым из кремния при высоких температурах и больших затратах. В отличие от толстых и жестких кремниевых пластин, перовскитовые пленки тонки и гибки. Возможно,

со временем рулоны таких пленок будут быстро разматываться из специальных принтеров, превращаясь в тонкие и гибкие солнечные элементы в форме листов или покрытий.

Однако чтобы потеснить кремний, им придется преодолеть несколько серьезных преград. Современные опытные образцы имеют размеры всего с ноготь, и для того, чтобы сделать перовскитовые солнечные элементы конкурентоспособными с кремниевыми, исследователям нужно будет найти способы многократно увеличить их размеры. Кроме того, потребуются во много раз повысить их безопасность и длительную стабильность.

### Борьба за КПД

Сегодня наивысшее значение КПД солнечных элементов составляет 25,6%. Почему они не могут превращать в электричество все 100% энергии солнечного света? И почему есть надежда, что КПД перовскитовых солнечных элементов может быть поднят выше этого уровня?

Ответ лежит в свойствах электрона — способного возбуждаться и непредсказуемого. В отсутствие света электроны в материале солнечного элемента остаются связанными со своими атомами и не создают электрического тока. Но падающий на элемент солнечный свет может высвободить некоторые электроны. Эти «возбужденные» электроны, приобретшие дополнительную энергию, блуждают по кристаллической решетке элемента, пока либо не покинут ее, перейдя в электрод в качестве носителей тока, либо не наткнутся на препятствие или не попадут в ловушку, превратив свою энергию в бесполезное тепло.

Чем совершеннее кристаллическая решетка, тем меньше в ней дефектов, нарушающих движение электронов. Кремниевые солнечные элементы для устранения дефектов решетки нагревают до температур, достигающих 900° С. А кристаллические решетки перовскитов почти не содержат дефектов, хотя перовскит обрабатывается при гораздо меньших температурах — всего около 100° С. Поэтому в перовските у возбужденных светом электронов гораздо меньше шансов потерять много энергии из-за столкновений с препятствиями. Поскольку электрическая мощность элемента есть произведение потока электронов в нем (т.е. силы тока) на переносимую ими энергию (напряжение), КПД пе-

ровскитовых элементов может соперничать с КПД кремниевых при гораздо меньших затратах на обработку.

Однако доля энергии солнечного света, преобразуемая полупроводниковым солнечным элементом в электроэнергию, имеет предел — минимум энергии, способной отрывать электроны от атомов. Обусловлен этот предел в основном физическим свойством полупроводника, именуемым шириной запрещенной зоны. Солнечный свет содержит все длины волн видимой части спектра, но возбуждать электроны могут лишь некоторые из них. Остальные просто проходят через полупроводник, не вызывая никаких эффектов.

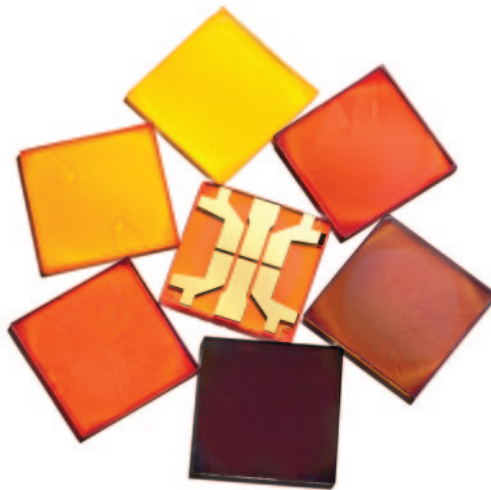
Ширина запрещенной зоны различна у разных полупроводников, и она определяет фундаментальный компромисс: чем она меньше, тем больше доля солнечного спектра, поглощаемая элементом с возбуждением электронов, но при этом тем меньше средняя энергия возбужденных электронов. Поскольку же мощность солнечного элемента зависит как от числа электронов, так и от их энергии, даже элемент с идеальной шириной запрещенной зоны может преобразовывать в электроэнергию лишь около 33% солнечной энергии.

У кремния ширина запрещенной зоны постоянна и не идеальна, но кремний доминирует в солнечной энергетике, поскольку эффективные способы производства солнечных элементов из него хорошо известны. В случае же пе-

ровскита ученые, варьируя состав ингредиентов, могут менять ширину запрещенной зоны, что открывает перспективы получения более высокого КПД, чем у кремниевых элементов. Кроме того, исследователи могут налагать друг на друга слои перовскитов с разными значениями ширины запрещенной зоны, что повышает шансы превзойти КПД кремниевых солнечных элементов. Двухслойные перовскитовые элементы должны быть способны превзойти предел кремниевых в 33%; есть основания считать, что их КПД может достигнуть 46%.

### Обучение старых материалов новым трюкам

Природные формы перовскита, присутствующие в земной коре, известны ученым еще с XIX в. Кристаллы перовскита украшали обложку этого журнала в 1988 г., когда ученые надеялись создать

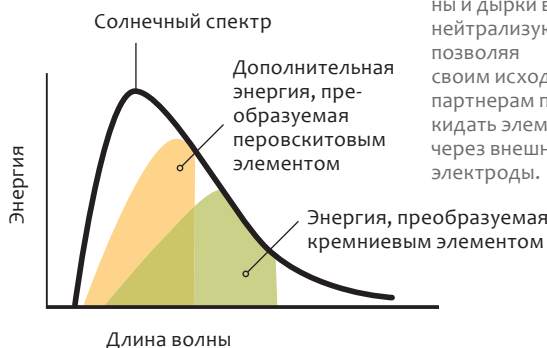


*Перовскитовые пленки могут быть разного цвета, накладываясь на окна или стены, таким образом не только вырабатывая электроэнергию, но и создавая цветовые эффекты*

## Как это работает

### ДВА ЛУЧШЕ ОДНОГО

Солнечные элементы из кремния и перовскита могут не конкурировать между собой, а работать совместно, обеспечивая более высокий КПД преобразования солнечной энергии в электрическую, чем каждый из них по отдельности. В тандемном солнечном элементе (справа) слой перовскита лежит на слое кремния, и вся система генерирует электроны большей энергии, чем каждый из материалов по отдельности, что позволяет получить на выходе более высокое напряжение. Кроме того, перовскит и кремний преобразуют свет в разных участках спектра (внизу), заставляя работать более широкую часть спектра.



Солнечный фотон передает энергию электрону, отрывая его от атома и оставляя дырку в кристаллической решетке. Электрон и дырка движутся к противоположным электродам, создавая электрический ток.

На туннельном переходе электроны и дырки взаимно нейтрализуются, позволяя своим исходным партнерам покидать элементы через внешние электроды.

Фотон высокой энергии (коротковолновый)

Фотон низкой энергии (длинноволновый)

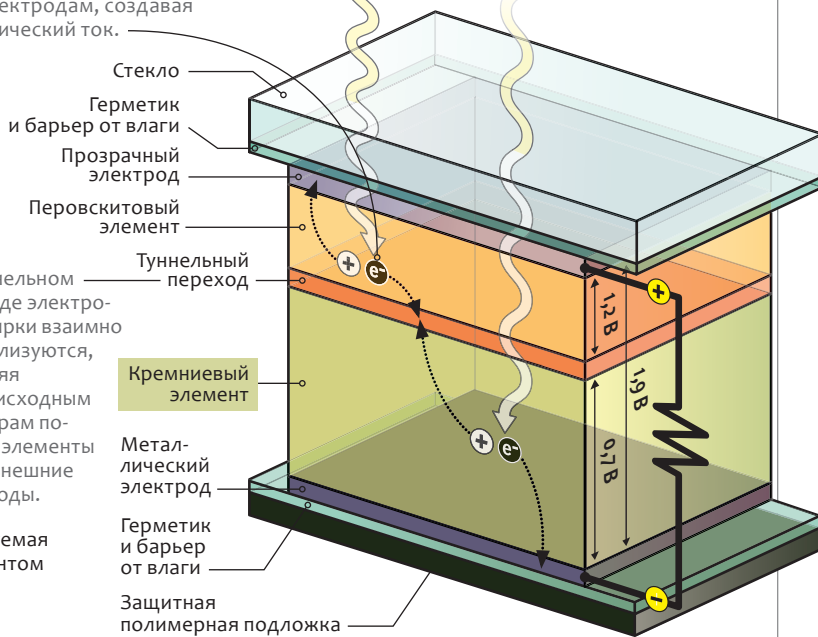


Рисунок не в масштабе

высокотемпературные сверхпроводники (некоторые работы в этом направлении ведутся и сегодня). За два последних десятилетия инженеры создали экспериментальные устройства на основе искусственного перовскита, но возможность использования его в солнечных элементах они проглядели.

Однако в 2009 г. группа из Йогогамского университета в Тоине изготовила солнечный элемент из искусственного перовскита с галогенидом свинца, впервые синтезированного в 1978 г. Нужные для его изготовления материалы ученые растворили, а полученный раствор нанесли методом центрифугирования на стеклянную подложку и высушили. В результате на стекле остался слой нанокристаллов перовскита — это похоже на то, как при высыхании приливных водоемов образуются кристаллы соли. Под воздействием солнечного света в этом слое возникли возбужденные электроны, хоть и в небольшом количестве. Тогда исследователи наложили по обе стороны от нанокристаллов перовскита тонкие слои материала, чтобы облегчить перенос электронов во внешнюю электрическую цепь, создав этим источник электроэнергии.

Первые малые элементы имели КПД всего 3,8% и были крайне нестабильными, переставая работать за считанные часы. Ли изменил состав перовскита и заменил ненадежный слой элемента,

что позволило поднять КПД выше 10%. Подобных успехов добилась и группа, возглавляемая Михаэлем Гретцелем (Michael Grätzel) из швейцарского Национального технологического института в Лозанне и Намгю Парком (Nam-Gyu Park) из корейского Университета Сонгюнган в Сеуле.

Недавний подъем к 20% был обусловлен некоторыми хитроумными инновациями. Создание бездефектной кристаллической пленки требует применения сложных методов нанесения, поэтому группа Сан Ильсока (Sang Il Seok) из корейского Института химической технологии разработала многоступенчатый процесс, обеспечивающий более высокую упорядоченность кристаллов, выпадающих из раствора, нанесенного методом центрифугирования. Оптимизируя этот процесс, корейская группа сумела трижды за 2014 г. повысить КПД получаемых солнечных элементов, доведя его с 16,2% до 20,1%.

Другие ученые упростили процесс добавления слоев других материалов. Новейшие перовскитовые солнечные элементы больше похожи на кремниевые, представляя собой обычную стопку, состоящую из нескольких плоских слоев. В случае кремния именно такая структура обеспечила возможность недорогого массового производства. Недавно исследователи перовскитовых элементов начали нагревать раствор и стеклянную

пластинку, на которую он наносится, в результате чего стали получаться кристаллы на несколько порядков величины более крупные, чем в первых солнечных элементах, — обнадеживающий знак того, что кристаллизация продолжает совершенствоваться.

Ученые разрабатывают и некоторые новые особенности перовскитовых элементов. Изменение соотношения химических компонентов позволяет создавать панели, имеющие легкие оттенки желтого или малинового цветов. Нанося перовскит на стекло отдельными островками, а не ровным слоем, можно получать прозрачные, полупрозрачные или совсем не прозрачные пленки. Сочетание этих вариантов предоставляет архитекторам выбор, позволяя им не ограничиваться жесткими непрозрачными синевато-черными кремниевыми солнечными элементами. Из перовскитовой пленки архитекторы смогут создавать красочные фонарные плафоны, окна и фасады. Вообразите небоскреб с окнами, оттененными перовскитовой пленкой, которая защищает помещения от слишком яркого и горячего солнечного света, превращая его в электроэнергию и позволяя уменьшить расходы на кондиционирование.

### Долгий путь к рынку

До внедрения перовскитовых солнечных элементов в широкую практику предстоит еще долгий путь. Хотя корейские и австралийские ученые недавно продемонстрировали «печатные» элементы размером 10 x 10 см (уже неплохим для конкурентоспособных изделий), элементы с наиболее высоким КПД остаются еще небольшими опытными образцами. Добиваясь увеличения их размеров, лаборатории и новые компании должны обеспечить выполнение трех условий, необходимых для массового производства: убедиться в стабильности солнечных элементов, достаточной, чтобы они могли служить десятилетиями; разработать такой дизайн, чтобы потребители охотно размещали их в своих домах и зданиях; и, наконец, удовлетворить критиков, утверждающих, что приводимые значения КПД перовскитовых солнечных элементов завышены.

Стабильность — это, пожалуй, самое уязвимое место перовскитовых солнечных элементов. Перовскиты могут быстро разрушаться, поскольку они чувствительны к влажности, поэтому их необходимо помещать во влагонепроницаемую оболочку. Элементы, изготовленные нами в инертной среде и заделанные в эпоксидную смолу, стабильно проработали в условиях непрерывного освещения больше 1 тыс. часов. Исследователи

из Хуачжунского научно-технологического университета в Китае в сотрудничестве с Гретцелем сумели добиться стабильной работы перовскитовых солнечных элементов в течение 1 тыс. часов даже без их герметизации, а недавно опубликованные результаты исследования перовскитовых солнечных батарей под открытым небом в Саудовской Аравии показали, что они способны работать в реальных условиях эксплуатации. На недавней конференции Общества исследования материалов в Сан-Франциско мы представили данные компании *Oxford Photovoltaic*, показывающие, что перовскитовые солнечные элементы способны стабильно генерировать мощность в условиях прямого солнечного освещения больше 2 тыс. часов.

## Поскольку перовскитовые солнечные элементы могут быть сделаны легкими и гибкими, они способны найти весьма широкое применение, например в качестве вырабатывающей электроэнергию облицовки стен или окон

Однако в промышленности принято давать солнечным батареям гарантию на 25 лет — это примерно 54 тыс. часов работы при полном солнечном освещении. Поэтому необходимо найти эффективный барьер против влажности, способный прослужить столько же времени, причем в условиях изменений температуры в широком диапазоне. Изготовители кремниевых солнечных батарей решили проблему, помещая их между двумя листами стекла. Для больших наземных установок — идеальное решение. Поскольку же перовскитовые солнечные элементы могут быть сделаны пленочными, т.е. намного более легкими и гибкими, они могут найти гораздо более широкое применение, например в качестве вырабатывающей электроэнергию облицовки стен или окон.

К счастью, некоторых успехов добились компании, пытающиеся выпустить на рынок солнечные элементы из других гибких материалов, в частности полупроводников из селенида индия и галлия. Разработанные ими технологии герметизации работают вполне успешно, но попытки этих компаний потеснить на рынке кремний не приводят к успеху, поскольку их солнечные элементы дороже кремниевых, а их КПД меньше. Перовскитовые же элементы с их более высоким КПД и меньшей себестоимостью должны использовать достижения в области герметизации.

Кроме защиты от внешней влаги не менее важна защита от свинца, небольшое количество которого добавлено в перовскит, находящийся внутри солнечных элементов. Свинец токсичен, поэтому рынок будет требовать надежных гарантий безопасности перовскитовых элементов. Исследователям стоит вновь обратиться к другому, единственному кроме кремния, материалу солнечных элементов, достигшему значительного коммерческого успеха: теллуриду кадмия.

Солнечные панели из этого материала, изготовленные компанией *First Solar*, установлены в разных частях света и по безопасности превосходят требования стандарта, хотя в них присутствует кадмий, который токсичнее свинца. Компания *First Solar* сумела убедить общество, что ее панели надежно герметизированы и кадмий не может

по КПД и стабильности они оказались хуже, поскольку олово со временем вызывало нарушение структуры кристаллической решетки, что затрудняло выход электронов из элементов. Чтобы добиться от элементов с оловом такой же долговременной стабильности и такого же КПД, как у элементов со свинцом, нужно немало потрудиться.

Кроме того, исследователям предстоит решить еще одну меньшую, но заковыристую задачу. Критики утверждают, что приводимые значения КПД могут быть завышенными из-за гистерезиса — разброса показаний, вызванного, вероятно, миграцией заряженных молекул от одной стороны элемента к другой, что может создавать видимость большего тока. Однако величина этой миграции очень мала. Ученые ищут способы остановить ее, но на ближайшее время есть простое решение этой

проблемы: дождаться завершения миграции и замерять КПД в течение длительного времени. Результаты таких измерений обычно получаются близкими к результатам кратковременных первоначальных измерений, но исследователи могут поддаваться соблазну опубликовать те, которые оказались выше. Мы работаем с исследователями всего мира над стандартизацией процедуры измерений с тем, чтобы наши результаты отвечали высоким стандартам тщательности.

Наконец, для достижения коммерческого успеха изготовителям перовскитовых элементов необходимо будет представить оптимистичные экономические данные, чтобы привлечь инвестиции, требуемые для расширения производства. Хотя материалы для перовскитов имеются в изобилии, а пленочные элементы могут изготавливаться на недорогом оборудовании, изготовители не должны попасться в ловушку конкуренции на «кремниевых» условиях. Пространство, на котором можно потеснить кремниевые солнечные панели, мало, поскольку стоимость самих панелей составляет лишь небольшую часть общей стоимости солнечной энергетической установки, а большая часть затрат приходится на так называемое «прочее»: установочные материалы, затраты труда, получение разрешения, инспекции и др. В среднем по США стоимость солнечной энергетической установки для жилого дома составляла в 2014 г. \$3,48 за ватт мощности, хотя стоимость самих панелей не превышала 72 центов за ватт. И даже если стоимость перовскитовых панелей составит от 10 до 20 центов за ватт (а исследователи считают, что это возможно), общая экономия составит лишь незначительные проценты.

Однако перовскитовые компании могут играть и на этих малых процентах, создавая продукты

## Перовскитовые солнечные панели с высоким КПД позволят снизить общую стоимость установки в расчете на ватт мощности, поскольку потребуют меньших трудовых затрат и меньшего количества другого оборудования

выделяться из них даже при 1000° С. Однако основой этих панелей служит стеклянная подложка, так что их невозможно сделать такими легкими и гибкими, как перовскитовые. Но компании, работающие с перовскитом, могут использовать опыт и успехи *First Solar* в деле герметизации и тщательных испытаний продукции.

Обнадеживающие результаты, касающиеся свинца, получены недавно в Массачусетском технологическом институте. Группа Энджелы Белчер (*Angela Belcher*) показала, что утилизация автомобильных аккумуляторов может осуществляться безопасно, а выделяемый в ее процессе свинец — использоваться для производства перовскитовых солнечных элементов. И это дает экологические плюсы. По оценкам Белчер, свинца из одного автомобильного аккумулятора должно хватить для изготовления 700 м<sup>2</sup> перовскитовых элементов. При КПД, равном 20%, в таком теплом, но солнечном климате, как в Лас-Вегасе, этой площади хватит для снабжения электроэнергией 30 домов.

Другой возможный путь — полный отказ от свинца. Наша группа и группа из Северо-Западного университета опубликовали предварительные результаты экспериментов с элементами, в которых свинец был заменен безвредным оловом. Однако

с более высоким КПД, чем у кремниевых. Перовскитовые солнечные панели с высоким КПД позволят снизить общую стоимость установки в расчете на ватт мощности, поскольку потребуют меньшей площади на земле или на крыше, следовательно, меньших трудовых затрат и меньшего количества другого оборудования. Еще более впечатляющим примером изменения правил могут стать перовскитовые продукты для приложений, для которых кремниевые не годятся, например пленки, встраиваемые непосредственно в стеновые или кровельные материалы и материалы для окон.

### Гибридный вариант

Сегодня наибольшие шансы выйти на рынок перовскит имеет в качестве не конкурента, а союзника кремния. Перовскиты могут буквально оседлать успех кремния, получив доступ к 50-миллиардному рынку.

А можно создать их союз, нанеся слой перовскита на слой кремния и тем самым получив «тандемный» солнечный элемент. Перовскиты хорошо используют более коротковолновую часть солнечного спектра — синюю, фиолетовую и ультрафиолетовую, которую кремний не улавливает, генерируя электроны намного более высокой энергии. Специалисты из Стэнфордского университета и Массачусетского технологического института недавно наложили перовскитовый элемент на герметизированный кремниевый, доведя КПД с 11% у исходного кремниевого до 17%. Они создали и тандемный элемент, просто нанеся слой перовскита на слой кремния, так что получилась единая структура. КПД этого устройства составил всего 14%, но его, несомненно, можно будет повысить, усовершенствовав процесс производства. Исходя из двух названных экспериментов, ученые наметили сценарий создания тандемного элемента путем соединения современного кремниевого элемента с современным перовскитовым устройством с использованием хорошо продуманной технологии, что должно позволить получить КПД выше 30% без радикальных изменений кремниевой и перовскитовой технологий.

Если КПД тандемной солнечной панели удастся довести до 30%, это позволит намного уменьшить прочие затраты: площадь панелей будет на треть меньше необходимой для панелей с КПД 20%. Это значит, что нужно будет на треть меньше площади на земле или на крыше, меньше установочных материалов, оборудования и затрат труда. Компания *Oxford Photovoltaics* сотрудничает с традиционными изготовителями кремниевых солнечных батарей в деле повышения их КПД путем нанесения перовскитового покрытия на кремниевые солнечные элементы. Изготовить опытные образцы таких тандемных панелей компания планирует уже в этом году. Со временем дешевые солнечные

покрытия кровельных материалов или стеклов могут изменить всю структуру стоимости домов с электропитанием от солнечных батарей.

### Обратный процесс

Быстрое возвышение перовскитовых солнечных элементов вдохновило ученых и инженеров на изготовление других видов изделий на основе перовскита, которые можно было бы тоже вывести на рынок. В сотрудничестве с нашими коллегами из Кембриджского университета мы недавно создали на основе перовскитов с галогенидами металлов светодиоды и лазеры, которые не поглощают свет, а эффективно излучают его в результате процесса люминесценции.

Такой разворот не был неожиданным. В ходе обратного процесса солнечные элементы из арсенида галлия, имеющие самый высокий в мире КПД, действуют как светодиоды. Дешевые «печатные» светодиоды и лазеры могли бы привести к созданию интересных приложений — от освещения больших площадей до формирования изображений в медицинской аппаратуре.

Исследования в этом новом направлении только начинаются, но мы думаем, что они привлекут больше внимания. Перовскиты заставляют ученых чувствовать себя подобно детям в кондитерской; мы нашли лакомый материал, свойства которого отвечают почти всем нашим пожеланиям: он эффективен, недорог, легок, гибок и приятен на вид. Для полной реализации возможностей перовскитов потребуются совместные усилия академической науки, промышленности и правительств. Но с учетом ожидаемого выигрыша — получения дешевой чистой энергии и создания новых поколений электронных устройств — мы полагаем, что перовскит стоит того, чтобы делать на него ставку. ■

Перевод: И.Е. Сацевич

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ИСТОЧНИКИ

- Биелло Д. Солнечные войны // ВМН, № 1, 2015.
- The Emergence of Perovskite Solar Cells. Martin A. Green, Anita Ho-Baillie and Henry J. Snaith in *Nature Photonics*, Vol. 8, pages 506–514; July 2014.
- Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells. Nam Joong Jeon et al. in *Nature*, Vol. 517, pages 476–480; January 22, 2015.
- Metal-Halide Perovskites for Photovoltaic and Light-Emitting Devices. Samuel D. Stranks and Henry J. Snaith in *Nature Nanotechnology*, Vol. 10, pages 391–402; May 2015.