# Второй отборочный этап

# Индивидуальная часть

## Задача П.1.1. (30 баллов)

Одной из ключевых характеристик солнечного элемента является коэффициент полезного действия (КПД), который обычно вычисляют по графику вольт-амперной характеристики. В эксперименте для его построения солнечный элемент (рис. II.1.1) подключили к сети при помощи электродов и облучили часть батареи площадью 4 мм<sup>2</sup> лампой с излучением, имитирующим солнечное (интенсивность лампы 1000 Вт/м<sup>2</sup>). Далее к элементу прикладывали напряжение, регистрируя ток в цепи, в результате чего получили зависимость тока I [мА] от напряжения V [В] (рис. II.1.2).



Рис. II.1.1: Тестируемый солнечный элемент



Рис. II.1.2: Тестируемый солнечный элемент

По данным зависимости I(V) из Приложения\_1 (https://stepik.org/media/attachments/lesson/421319/%D0%9F%D1%80%D0%B8%D0%B8%D0%B6%D0%B6%D0%B5%D0% BD%D0%B8%D0%B5\_1.xlsx). Вычислите КПД солнечного элемента. Обратите внимание, что для определения реального значения мощности солнечного элемента необходимо брать точку на графике, где она достигает максимума. Ответ дать с точностью до сотых (в процентах).

### Решение

КПД  $\eta$  является отношением полезной работы к реально затраченной. В контексте солнечного элемента это будет отношением мощности солнечного элемента к мощности солнечного излучения, падающего на элемент:

$$\eta = rac{A_{ ext{полезная}}}{A_{ ext{полная}}} = rac{P_{ ext{элемента}}}{P_{ ext{излучения}}}$$

Мощность излучения можно найти как произведение облучаемой площади *s* и интенсивности солнечного излучения *J*:

$$P_{ ext{M3лvyehum}} = Js = 1000 ext{ Bt/m}^2 \cdot 4 ext{mm}^2 = 0,004 ext{ Bt}$$

Мощность элемента вычисляется исходя из данных графика вольт-амперной характеристики. С учетом того, что мощность является произведением тока I на напряжение U, для вычисления КПД используются их значения в точке, где произведение максимально:

$$P_{\text{элемента}} = (IU)_{max}$$

Поиск такой точки можно произвести удобным образом в Microsoft Excel и другом ПО, предназначенном для работы с табличными данными. Дальнейшее описание решения будет производиться на примере решения в Microsoft Excel, так как данные приложения представлены в этой же программе.

Рассчитывается мощность в каждой точке графика как  $I \cdot U$ . На этом этапе важно обратить внимание, что сила тока дается в миллиамперах.

C2		-	$\times$	<	fx	=A	2*B2
	А		В		С		D
1	V[B]	I [мА]		I*U,	Вт		
2	0,002	0,	994939	0,0	01989	878	

Далее находится максимальное значение в массиве полученных данных мощности при помощи функции МАКС. Полученное значение и будет мощностью элемента.

<b>C2</b>		•	$\times$	<	fx	=A	2*B2
	А	E	В		С		D
1	V[B]	I [MA]		I*U,	Вт		
2	0,002	0,	994939	0,0	01989	878	

Полученные мощности элемента и падающего излучения подставляются в исходную формулу расчета КПД:

$$\eta = \frac{P_{\text{элемента}}}{P_{\text{излучения}}} = \frac{0,00083851 \text{ Bt}}{0,004 \text{ Bt}} = 0,20963$$

Домножаем полученное значение на 100, чтобы перевести КПД из долей в проценты. Тогда  $\eta = 20,96\%$ .

**Ответ:**  $20,96 \pm 0,01$ .

### Задача II.1.2. (30 баллов)

### Пункт 1

Для оценки производительности солнечного элемента недостаточно одного значения КПД, так как оно снижается со временем эксплуатации. Более репрезентативной характеристикой является график зависимости КПД солнечного элемента от времени (например, рис. II.1.3)

На основании данных этой зависимости (см. Приложение\_2 — https://stepik. org/media/attachments/lesson/421319/%D0%9F%D1%80%D0%B8%D0%BB%D0%BE%D0%B6% D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5\_2.xlsx) вычислите, какое количество энергии было произведено солнечным элементом площадью 10 м<sup>2</sup> за время наблюдения, если его тестировали при излучении интенсивностью в 1000 BT/м<sup>2</sup>. Ответ дайте в кВт·ч с точностью до сотых.

Для решения этой задачи учитывайте, что работа, выработанная солнечным элементом, будет считаться как интеграл его мощности по времени. Методику его подсчета смотрите также в Приложении \_2.



Рис. П.1.3: Зависимость КПД солнечного элемента от времени

### Решение

Как уже обсуждалось ранее, КПД солнечного элемента высчитывается как отношение мощности солнечного элемента к мощности солнечного излучения, падающего на элемент.

$$\eta = \frac{P$$
элемента  
*Р*излучения

Мощность излучения можно найти как произведение облучаемой площади s на интенсивность солнечного излучения *J*:

$$P_{
m излучения} = Js = 1000 \ {
m Bt/m}^2 \cdot 10 \ {
m m}^2 = 10 \ {
m kBt}$$

Тогда мощность элемента вычисляется как:

$$P_{\text{элемента}} = \eta P_{\text{излучения}} 10 \eta \mathbf{k} \mathbf{B} \mathbf{T}$$

Для дальнейшего вычисления работы элемта необходимо вычислить мощность элемента в каждый момент времени в соответствии с выражением выше, учитывая, что КПД дан в процентах, а не долях.

C2		- : >	< <i>f</i> x :	=0,01*B2*10
	А	В	С	D
1	t, часы	КПД, %	Р элемента, кВт	
2	0	15,95	1,595	

Далее в соответствии с инструкцией по интегрированию вычисляем работу элемента между каждыми двумя промежутками времени как  $A_i = (P_i + P_{i-1}) \cdot \frac{t_i - t_{i-1}}{2}$ так, что  $P_0$  — первое зафиксированное значение мощности, а  $P_n$  — последнее.

D3		>	< 🗸 fx =	=(C2+C3)*(A3-/	A2)/2
	А	В	С	D	E
1	t, часы	КПД, %	Р элемента, кВт	Аі, кВт*ч	
2	0	15,95	1,595		
3	6	15,1139	1,5113901	9,3191703	

В таком случае работа солнечного элемента за все время будет равной сумме:

$$\sum_{i=1}^{n} A_i$$

D43	3	- : >	< 🗸 fx =	=СУММ(D3:D4	2)
	А	В	С	D	E
41	234	6,441727	0,64417265	4,081605	
42	240	6,737918	0,6737918	3,95389335	
43				236,9676507	Σ(Аі), кВт*ч

### Пункт 2

На основе данных, полученных в предыдущем пункте задачи, вычислите, какую долю от максимально возможного значения составляет количество произведенной электроэнергии (максимально возможное значение определяется тем, сколько энергии произвел бы элемент, если бы работал с первоначальной эффективностью все время). Ответ дайте в процентах с точностью до десятых.

### Решение

Максимальное количество электроэнергии было бы произведено, если бы солнечный элемент работал со своей максимальной мощностью в течение всего времени наблюдения.

$$A_{max} = P_{\text{нач}}t = 1,595 \,\text{кBt} \cdot 240 \,\text{ч} = 382,8 \,\text{кBt} \cdot \text{ч}$$

 $P_{\text{начальное}} = P_0$  было посчитано в ходе решения предыдущего пункта задачи.

Таким образом, отношение  $\phi$  реально произведенной энергии A к максимально возможному количеству произведенной электроэнергии  $A_{\text{макс}}$  будет равно:

$$\phi = \frac{A}{A_{max}} = \frac{236,97 \text{ kBT} \cdot \text{ y}}{382,8 \text{ kBT} \cdot \text{ y}}$$

Домножаем полученное значение на 100, чтобы перевести КПД из долей в проценты. Тогда  $\phi = 61,9\%$ .

**Ответ:**  $61,9 \pm 0,2$ .

### Задача II.1.3. (30 баллов)

Актуальной задачей при синтезе материалов для солнечных элементов является поиск методов получения тонких пленок большой площади, так как это необходимо для внедрения солнечных батарей в массовое производство. Так для солнечных элементов на основе йодида свинца метиламмония со структурой перовскита (MAPI) эту задачу можно реализовать следующим образом: заранее нанесенную на подложку пленку свинца погружают в неводный раствор, содержащий  $CH_3NH_3I$  и  $I_2$ , в результате чего проходит реакция:

$$Pb + CH_3NH_3I + I_2 \rightarrow CH_3NH_3PbI_3$$

Одним из важных параметров данного синтеза является толщина используемой свинцовой пленки: от нее напрямую зависит толщина получаемой пленки перовскита. Экспериментально получено, что оптимум толщины пленки перовскита MAPI в качестве светопоглощающего материала в солнечном элементе около 500 нм. Далее вам предстоит рассчитать, какой толщины пленку свинца нужно нарастить, чтобы при синтезе перовскита MAPI получить пленку оптимальной толщины.

### Пункт 1

Для определения искомой толщины пленок свинца необходимо сравнить количество вещества в единице объема свинца и перовскита MAPI. Эту информацию можно получить из кристаллографических данных веществ. Свинец имеет кубическую гранецентрированную решетку (рис. II.1.4), параметр ячейки  $a_{Pb}=4,93$ Å. Перовскит МАРІ также образуется в кубической сингонии (рис. II.1.5), однако параметр ячейки  $a_{MAPI} = 6,27$ Å (число формульных единиц на одну элементарную ячейку равно 1).



Рис. II.1.4: Элементарная ячейка свинца а) в свободном виде, б) в окружении других элементарных ячеек в решетке



Рис. II.1.5: Элементарная ячейка перовскита CH3NH3PbI3 (MAPI)

Рассчитайте количество частиц в элементарной ячейке (т. е. число формульных единиц) свинца, учитывая, что одна частица может принадлежать нескольким элементарным ячейкам сразу.

### Решение

Для расчета формульных единиц необходимо подсчитать, между каким количеством ячеек делится каждый из атомов свинца в элементарной ячейке.

В данном случае 6 атомов свинца находятся в серединах граней ячейки, т. е. на границе двух элементарных ячеек. Еще 8 атомов находятся в вершинах кубической ячейки, т. е. они принадлежат восьми различным элементарным ячейкам.

Таким образом, на одну элементарную ячейку приходится  $\frac{6}{2} + \frac{8}{8} = 4$  атома свинца.

Ответ: 4.

### Пункт 2

Исходя из данных, полученных в предыдущем пункте задачи, вычислите, какой толщины пленку свинца нужно использовать для синтеза, чтобы получить пленку перовскита MAPI толщиной 500 нм. Ответ дайте в нм, округлив до десятых.

### Решение

В ходе реакции количество атомов свинца в пленке не изменяется, а потому количество свинца  $v_{Pb}$  в пленке металла  $v_{met}$  равно количеству свинца в пленке перовскита  $v_{MAPI}$ .

Расчет количества вещества можно провести, найдя произведение объема пленки V (т. е. произведения толщины пленки h на ее площадь s) и молярной плотности вещества  $\rho_v$ . Последнюю определим как количество вещества, приходящегося на единицу объема, т. е. отношение количества частиц в элементарной ячейке z на объем самой элементарной ячейки  $V_{\text{элем}}$ .

И свинец, и перовскит имеют кубическую решетку, поэтому объем элементарной ячейки можно рассчитать как длину ребра ячейки (т. е. параметр ячейки) *a*, возведенную в куб.

$$v = V\rho_v = hs\frac{z}{V_{\rm Jiem}} = \frac{hsz}{a^3}$$

В таком случае подставляем полученное выражение в равенство для количества свинца в пленках:

$$v_{Pb} = v_{Met} = \frac{h_{MAPI}s_{MAPI}z_{MAPI}}{a_{MAPI}^3} = \frac{h_{Met}s_{Met}z_{Met}}{a_{Met}^3}$$

Учитывая, что при конверсии свинца пленка сохраняет свою площадь, толщина пленки металлического свинца будет равна:

$$h_{Met} = h_{MAPI} \frac{s_{MAPI} z_{MAPI}}{a_{MAPI}^3} \cdot \frac{a_{Met}^3}{s_{Met} z_{Met}} = h_{MAPI} \frac{a_{Met}^3 z_{MAPI}}{a_{MAPI}^3 z_{Met}} = 500 \text{ hm} \cdot \frac{(4.93A)^3 \cdot 1}{(6.27A)^3 \cdot 4} = 60,76 \text{ hm}$$

**Ответ:**  $60,8 \pm 0,2$ .

## Задача П.1.4. (40 баллов)

### Пункт 1

Одним из важнейших требований к светопоглощающим материалам в солнечных элементах является высокая доля поглощения солнечного излучения. При этом излучение разных длин волн поглощается в толще вещества неодинаково.

На пленке перовскита  $CH_3NH_3PbI_3$  толщиной в 500 нм выделены два одинаковых участка: первый облучают монохроматическим излучением с длиной волны  $\lambda_1 = 415$  нм, второй — с длиной волны  $\lambda_2 = 700$  нм (рис. II.1.6). Изначальные интенсивности излучения в обоих случаях одинаковые.



Рис. II.1.6: Схема проведения эксперимента

При этом излучение поглощается не полностью, и его остаточная интенсивность описывается законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$I = I_o e^{-\alpha x}$$

Где x — путь, пройденный излучением через материал,  $I_o$  [кВатт/м<sup>2</sup>] — изначальная интенсивность излучения, I [кВатт/м<sup>2</sup>] — интенсивность излучения после прохождения пути x,  $\alpha$  [см<sup>-1</sup>] — коэффициент поглощения индивидуальный для каждого материала для различных длин волн излучения (для перовскита  $CH_3NH_3PbI_3$   $\lambda_1$  соответствует  $\alpha_1 = 2 \cdot 10^5$  см<sup>-1</sup>,  $\lambda_2$  соответствует  $\alpha_2 = 4, 2 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup>).

Вычислите отношение количества поглощенных фотонов с длиной  $\lambda_1$  к количеству поглощенных фотонов с длиной  $\lambda_2$  (учитывайте, что *I* пропорциональна числу непоглощенных фотонов). Ответ дайте с точностью до тысячных.

### Решение

Интенсивность света I дает информацию о том, какая энергия E была передана на площадку s за время t. При этом суммарная передаваемая энергия равна произведению энергии одного фотона  $E_0$  на количество фотонов n, падающих за время t. Сама энергия одного фотона равна  $E_0 = h \frac{c}{\lambda}$ , где h — постоянная планка, c — скорость света,  $\lambda$  — длина волны.

$$I = \frac{E}{st} = \frac{E_0 n}{st} = \frac{h\frac{c}{\lambda}n_0}{st}$$

С учетом выражения выше запишем закон Бугера-Ламберта-Бера для интенсивности излучения, прошедшего через пленку:

$$I = I_0 e^{-ax} = \frac{h_{\overline{\lambda}}^c n_0}{st} \cdot e^{-ax} = \frac{I_0 st}{h_{\overline{\lambda}}^c} \cdot e^{-ax}$$

где  $I_0, n_0$  — начальные интенсивности и количество электронов, падающее за время t.

В таком случае интенсивность поглощенного излучения *I*<sub>a</sub>:

$$I_a = \frac{h\frac{c}{\lambda}n_0}{st} \cdot (1-e)^{-ax}$$

а количество поглощенных па электронов за время t:

$$n_a = \frac{I_0 st}{h_{\overline{\lambda}}^c} \cdot (1 - e^{-ax})$$

Отношение количества поглощенных фотонов  $n_{a1}$  с длиной  $\lambda_1$  к количеству поглощенных фотонов  $n_{a2}$  с длиной  $\lambda_2$  будет равно:

$$\frac{n_{a1}}{n_{a2}} = \frac{I_0 st}{h_{\frac{c}{\lambda_1}}^c} \cdot \frac{h_{\frac{c}{\lambda_2}}}{I_0 st} \cdot \frac{1 - e^{-a_1 x}}{1 - e^{-a_2 x}} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot \frac{1 - e^{-a_1 x}}{1 - e^{-a_2 x}} = \frac{415 \text{HM}}{700 \text{ HM}} \cdot \frac{1 - e^{-2 \cdot 10^5 \text{ c m}^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}}}{1 - e^{-4.2 \cdot 10^4 \text{ c m}^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}}} = 0,6756$$

**Ответ:**  $0,676 \pm 0,005$ .

### Пункт 2

Фотоны несут с собой разную энергию в зависимости от частоты, что описывается формулой:

$$E = hv$$

где E — энергия фотона, h — постоянная планка (6,62 · 10<sup>-34</sup> Дж·с), v — частота излучения (в Герцах).

Из данных предыдущего пункта задачи вычислите отношение энергии поглощенных фотонов с длиной  $\lambda_1$  к энергии поглощенных фотонов с длиной  $\lambda_2$ . Ответ дайте с точностью до тысячных.

### Решение

Энергия поглощенных фотонов  $E_a$  выражается через количество поглощенных фотонов  $n_a$  за время t и энергию одного поглощенного фотона  $E_0$ :

$$E_a = n_a \cdot E_0 = \frac{I_0 st}{h_{\overline{\lambda}}^c} \cdot (1 - e^{-ax}) \cdot h_{\overline{\lambda}}^c = I_0 st \cdot (1 - e^{-ax})$$

В таком случае отношение энергии поглощенных фотонов  $E_{a1}$  с длиной  $\lambda_1$  к энергии поглощенных фотонов  $E_{a2}$  с длиной  $\lambda_2$  будет равно:

$$\frac{E_{a1}}{E_{a2}} = \frac{I_0 st(1 - e^{-a_1 x})}{I_0 st(1 - e^{-a_2 x})} = \frac{1 - e^{-a_1 x}}{1 - e^{-a_2 x}} = \frac{1 - e^{-2 \cdot 10^5 \mathrm{c} \mathrm{\ m}^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-5} \mathrm{\ cm}}}{1 - e^{-4 \cdot 2 \cdot 10^4 \mathrm{\ c} \mathrm{\ m}^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-5} \mathrm{\ cm}}}$$

**Ответ:**  $1,139 \pm 0,005$ .

### Пункт 3

При эксплуатации солнечные батареи поглощают полихроматическое излучение, в котором вклад в общую интенсивность у разных длин волн варьируется, как показано на графике спектра солнечного излучения (рис. II.1.7).



Рис. II.1.7: Соотношение интенсивностей в спектре солнечного излучения у поверхности земли

То есть при проведении эксперимента интенсивность излучения с длиной волны  $\lambda_1$  задали равным 1,1 кВт/м<sup>2</sup>, а для излучения с длиной волны  $\lambda_2 - 1,25$  кВт/м<sup>2</sup>. Основываясь на указанных значениях интенсивностей, а также данных из предыдущих двух пунктов задачи, найдите отношение энергии поглощенных фотонов с длиной  $\lambda_1$  к энергии поглощенных фотонов с длиной  $\lambda_2$ . Ответ дайте с точностью до тысячных.

#### Решение

Как было показано в предыдущем пункте задачи, интенсивность поглощенного излучения  $I_a$  равна:

$$E_a = I_0 st \cdot (1 - e^{-ax})$$

Теперь при расчете отношений энергий нужно будет учитывать, что излучение с разными длинами волн теперь имеет разные интенсивности  $I_{01}$  и  $I_{02}$ :

$$\frac{E_{a1}}{E_{a2}} = \frac{I_0 st(1-e^{-a_1 x})}{I_0 st(1-e^{-a_2 x})} = \frac{I_{01}(1-e^{-a_1 x})}{I_{02}(1-e^{-a_2 x})} = \frac{1.1 \text{kBt/m}^2 \cdot (1-e^{-2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}})}{1.25 \text{ kBt/m}^2 \cdot (1-e^{-4.2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}})}$$

**Ответ:**  $1,003 \pm 0,005$ .

### Задача II.1.5. (30 баллов)

Металлорганические галогениды свинца со структурой перовскита подвержены гидролизу, что значительно осложняет их использование в качестве светопоглощающего слоя фотоэлемента. Однако за счет гидролиза перовскитов возможно минимальными средствами осуществлять оценку соотношения галогенидов в конкретном перовските смешанного состава по данным растворимости галогенидов свинца (для  $PbI_2$  растворимость при комнатной температуре 0,075 г / 100 мл воды и  $PbBr_2 - 0,87$  г / 100 мл воды).

10 грамм перовскита состава  $FAPbI_{3-x}Br_x$  (где  $FA^+ - CH(NH_2)_2^+$ ) подвергли гидролизу в 50 мл воды, в результате чего выпал осадок в виде смеси желтого и

белого порошков. По результатам гравиметрического анализа его масса составила 7,276 г.

Рассчитайте отношение количеств брома и йода в перовските данного состава. Ответ дайте с точностью до сотых.

Считайте, что растворимость солей не является функцией от концентраций ионов, при этом в первую очередь происходит образование соединений с наименьшей растворимостью, и гидролиз проходит полностью.

### Решение

Сначала запишем молярную массу перовскита  $M(FAPbI_{3-x}Brx)$ :

$$M(FAPbT_{2-x}Br_x) = (12+14+5) + 207 + 127(2-x) + 80x = 633 - 47x$$
 г/моль

В таком случае количество перовскита  $v_{per}$  будет определяться как:

$$v_{per} = \frac{m_{per}}{M(FAPbI_{3-x}Br_x)} = \frac{10}{633 - 47x}$$
 моль

Так как гидролиз прошел полностью, весь свинец из перовскита перешел в галогениды. То есть в растворе осталась только часть свинца, входящая в то небольшое количество галогенидов, растворяющееся в воде в условиях эксперимента. При этом растворимость у галогенида органической соли сильно выше, чем у галогенидов свинца, поэтому можем считать, что после гидролиза весь органический катион останется в растворе.

Так же важно упомянуть, что растворимость  $PbI_2$  меньше растворимости  $PbBr_2$ и указано, что выпала смесь желтого и белого порошков (т. е. в смеси присутствуют и  $PbI_2$  и  $PbBr_2$ ), из чего делаем вывод о том, что йода в перовските меньше двух атомов на молекулу, так как иначе при гидролизе весь свинец в перовските был бы израсходован на кристаллизацию  $PbI_2$ .

В таком случае суммарное количество  $PbI_2$  (и в растворе, и в осадке)  $v_{PbI_2}$  равно половине количества йода в перовските:

$$v_{PbI_2} = \frac{v(I)}{2} = \frac{3-x}{2}v_{per} = \frac{3-x}{2} \cdot \frac{10}{633-47x} = \frac{5\cdot(3-x)}{633-47x}$$
 MOJH

При этом суммарное количество  $PbBr_2$  (так же и в растворе, и в осадке) $v_{PbBr_2}$  будет равно разнице количества свинца в перовските  $v_{Pb}$  и количества йодида свинца  $v_{PbI_2}$ :

$$v_{PbBr_2} = v_{Pb} - v_{PbI_2} = \frac{10}{633 - 47x} \cdot \left(1 - \frac{3 - x}{2}\right) = \frac{5 \cdot (x - 1)}{633 - 47x}$$
 молн

Также необходимо рассчитать массу расстворенных галогенидов свинца  $m(PbI_2)_p$ и  $m(PbBr_2)_p$  исходя из их растворимостей  $S(PbI_2)$  и  $S(PbBr_2)$  и объема раствора V:

$$m(PbI_2)_p = S(PbI_2) \cdot V = \frac{0,075 \,\Gamma}{100 \,\mathrm{M}\mathrm{M}} \cdot 5 \,\mathrm{0}\mathrm{M}\mathrm{M} = 0,0375 \,\Gamma$$
$$m(PbBr_2)_p = S(PbBr_2) \cdot V = \frac{0,87 \,\Gamma}{100 \,\mathrm{M}\mathrm{M}} \cdot 50 \,\mathrm{M}\mathrm{M} = 0,435 \,\Gamma$$

Далее запишем суммарную массу выпавшего осадка  $m_{\text{осадка}}$  как сумму полных масс  $m(PbI_2)$  и  $m(PbBr_2)$  (в них включена и масса осадка и масса растворенных веществ) за вычетом массы растворенных галогенидов  $m(PbI_2)_p$  и  $m(PbBr_2)_p$ .

$$m_{oc} = m(PBI_2) - m(PbI_2)_p + m(PbBr_2) - m(PbBr_2)_p =$$

$$= v_{PbI_2}M_{PbI_2} + v_{PbBr_2}M_{PbBr_2} - m(PBI_2)_p - m(PbBr_2)_p$$

7,276 = 461 г/моль  $\cdot \frac{5 \cdot (3-x)}{633 - 47x}$ моль + 367 г/моль  $\cdot \frac{5 \cdot (x-1)}{633 - 47x}$  моль – 0,0375 г – 0,435 г

Решая эту систему, получаем, что x = 1,65. Тогда отношение количества брома к йоду будет:

$$\frac{1,65}{3-1,65} = 1,222$$

**Ответ:**  $1.22 \pm 0.05$ .

# Командная часть

# Полупроводниковый материал

## Теоретическая часть

### Основы зонной теории

Согласно модели атома Бора, электроны в атоме движутся по строго определенным стационарным орбитам, находясь на которых, они не излучают энергию. Энергия излучается или поглощается только при переходе между орбитами. Эти стационарные орбиты называются орбиталями.

Когда несколько атомов находятся рядом в кристаллической решетке, то из-за электростатических сил, действующих между ними, положение орбиталей немного изменяется. Этот эффект называется расщеплением орбиталей. Упрощенно схема расщепления орбиталей представлена на рис. II.2.1. По горизонтальной оси представлено число атомов в кристалле, по вертикальной — энергия. В макроскопическом кристалле (число атомов ~ 10<sup>20</sup>) число орбиталей становится очень большим, а разница в энергии между ними — очень маленькой. Поэтому в приближении зонной теории спектры орбиталей можно считать непрерывными. Эти непрерывные спектры энергий и называются зонами. Зоны бывают двух типов — в одних существуют орбитали, и они называются разрешенными зонами, в других же орбиталей нет, соответственно электроны там не могут находится. Второй тип зон называется запрещенными.

Согласно второму началу термодинамики, любая замкнутая система стремится занять наиболее низкоэнергетическое положение. В приложении к зонной теории, это значит, что электроны в атоме стремятся занять более низкие по энергии орбитали. Поэтому при абсолютном нуле есть некий энергетический уровень, выше которого все орбитали свободны, а ниже которого все орбитали заняты. Этот уровень называется



Рис. II.2.1: Схема образования зон из атомных орбиталей

уровнем Ферми. Он может находится как в разрешенной, так и в запрещенной зоне. Энергия уровня Ферми обычно обозначается как  $E_f$ .

### Классификация веществ по проводимости



Рис. II.2.2: Зонная структура проводников, полупроводников и диэлектриков

В зависимости от расположения энергетических зон относительно уровня Ферми, вещества делятся на три группы:

• **Проводники** — в них уровень Ферми находится в разрешенной энергетической зоне. Соответственно, при любой температуре выше абсолютного нуля, электроны могут свободно перемещаться между орбиталями. Этим и объясняется способность проводников проводить электрический ток.

- Полупроводники в них уровень Ферми лежит в запрещенной зоне. Зона, находящаяся ниже уровня Ферми, называется валентной зоной, а зона, находящаяся выше зоной проводимости. При абсолютном нуле валентная зона полностью заполнена электронами, а зона проводимости полностью свободна. Без сообщения значительного количества энергии веществу, электроны не могут попасть из валентной зоны в зону проводимости и электрический ток не будет проводится веществом. Минимальное количество энергии, которое нужно сообщить электрону, чтобы он попал из валентной зоны в зону проводимости, называется шириной запрещенной зоны или  $E_g$ . Считается, что в полупроводниках  $E_g < 3$  эВ.
- Диэлектрики в них валентная зона и зона проводимости расположены далеко друг от друга (> 3 эВ). Надо заметить, что граница между полупроводниками и диэлектриками условна, часто в литературе вещество с  $E_g = 4$  эВ могут назвать широкозонным полупроводником. Все диэлектрики при сообщении им достаточно больших энергий проводят электрический ток.

Наглядно зонная структура вышеперечисленных типов веществ представлена на рис. II.2.2. Серым цветом закрашены зоны, заполненные электронами, белым цветом — свободные зоны.

В полупроводниках и диэлектриках самую высокую по энергии орбиталь в валентной зоне называют высшей заполненной молекулярной орбиталью, или HOMO (от англ. highest occupied molecular orbital). Энергия этой орбитали обозначается как  $E_v$ . Аналогично, самую низкую по энергии орбиталь в зоне проводимости называют низшей незаполненной молекулярной орбиталью, или LUMO (от англ. lowest unoccupied molecular orbital). Ее энергия обозначается как  $E_c$ . С помощью этих обозначений можно записать формулу для ширины запрещенной зоны:

$$E_g = E_c - E_v. \tag{II.2.1}$$

Спектр солнечного излучения



Рис. II.2.3: Спектр солнечного излучения до и после прохождения атмосферы

Для измерения интенсивности солнечного излучения обычно используется спектральная плотность облученности. Она равна отношению величины облученности, приходящейся на малый интервал длин волн, к ширине этого интервала. На рис. II.2.3 приведен спектр до и после прохождения атмосферы. Как видно, часть излучения поглощается различными атмосферными газами. Для сравнения приведен спектр излучения идеально черного тела, нагретого для 5250°C.

Используя такие спектры, можно оценить, какой процент энергии будет переведен в электрическую при использовании различных полупроводниковых материалов в качестве фотоэлектрического слоя.

Для примера, посчитаем эффективность преобразования для *GaAs* на длине излучения в 500 нм. Как мы знаем, ширины запрещенной зоны *GaAs* равна 1,43 эВ. Энергия фотона с интересующей нас длиной волны будет равна:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{4.136 \cdot 10^{-15} \,\mathrm{sB} \cdot \mathrm{c} \,3 \cdot 10^8 \,\mathrm{m/c}}{500 \cdot 10^{-9} \,\mathrm{m}} = 2,48 \,\mathrm{sB}, \tag{II.2.2}$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света в вакууме. Энергия фотона больше, чем ширина запрещенной зоны, следовательно, ее хватит, чтобы возбудить электрон. Та часть энергии, которая не потратилась на возбуждение электрона, рассеивается в виде тепла. Величина КПД преобразования энергии фотона в электрическую энергию пропорциональна отношению энергии ширины запрещенной зоны к энергии фотона:

КПД (500 нм) = 
$$100 \times \frac{1,43}{2,48} = 57,7(\%).$$
 (II.2.3)

Найдя КПД для каждой длины волны и учитывая интенсивность излучения, можно узнать, какой процент поглощенного излучения будет преобразован в полезную энергию.

### Процент поглощения

Еще одной важной характеристикой материала для солнечных батарей является то, какую часть падающего света он поглощает. Чем больше эта часть, тем более тонкую пленку материала можно использовать для солнечной ячейки, что снижает стоимость производства. Для измерения этой характеристики используется величина, называемая коэффициентом поглощения. Коэффициент поглощения равен отношению поглощенного светового потока к падающему числовому потоку. Так как поглощенный световой поток трудно измерить, на практике используется следующая формула:

$$\alpha = 1 - \frac{\Phi(l)}{\Phi_0},\tag{II.2.4}$$

где  $\Phi(l)$  — это поток излучения после прохождения пластины материала толщиной  $l, \Phi_0$  — падающий поток излучения. Известно, что поток излучения ослабляется экспоненциально с увеличением толщины пластины. То есть,

$$\Phi(l) = \Phi_0 \times \exp(-a \cdot l). \tag{II.2.5}$$

Величина *а* называется нормальным показателем поглощения. Она обратна расстоянию, пройдя которое, поток излучения ослабевает в *е* раз.

Полупроводник	$\mathbf{E}_{g},$ эВ	Показатель поглощения * 10 <sup>5</sup> (для длины
		волны 500 нм), см $^{-1}$
GaAs	1,43	1,07
GaSb	0,69	5,74
ZnSe	2,8	0,126
CdSe	1,85	1,25
CdTe	1,6	0,955
PbS	0,41	5,03
SnTe	0,29	9,56
$CH_3NH_3PbI_3$	1,53	1,33

Таблица II.2.1: Ширина волны и показатели поглощения некоторых полупроводниковых материалов

## Работа в симуляторе

В задаче вам предлагается выбрать материал, наиболее подходящий для использования в солнечных батареях и указать не обходимую толщину пленки.

$$q = \eta \times a \tag{II.2.6}$$

Итоговое качество решения задачи зависит от двух факторов — теоретического КПД преобразования солнечного излучения в полезную энергию ( $\eta$ ) и процента поглощения солнечного излучения (a).

В таблице II.2.1 приведены необходимые константы для материалов, представленных в симуляторе.

### Порядок величин

В данном пункте для каждого численного параметра задачи указывается минимальный порядок величины, который учитывается при расчетах результатов задачи.

- 1. Анализ требований:
  - толщина полупроводникового слоя: с точностью до 1 нм.

### Экономика

Стоимость создания опытного образца: 10000 руб.

Стоимость создания продукта: 50000 руб.

### Преобразование солнечного излучения

В приложенном к задаче файле (вкладка «Проекты» рядом с названием задачи ссылка на файл «Спектральная плотность облученности») приведен спектр солнечного излучения до прохождения атмосферы [1]. Основываясь на нем, вам необходимо рассчитать оптимальную длину волны для преобразования наибольшего количества солнечного излучения в полезную энергию. Для расчетов используйте упрощенную модель — один фотон может передать свою энергию только одному электрону. Если

энергия фотона меньше, чем ширина запрещенной зоны, то электрон не возбуждается. Если энергия фотона больше, чем ширина запрещенной зоны, то лишняя энергия рассеивается в виде тепла.

В симуляторе материалы с КПД выше 35% получают 100% качество.

### Процент поглощения излучения

Оптимальной считается такая толщина пленки, при которой поглощается 90% падающего излучения. Так как процент поглощения нелинейно зависит от толщины пленки, то дальнейшее увеличение толщины неэффективно — слишком много материала тратится на изготовление. Кроме того, ограничена максимальная толщина пленки — 200 нм. Считайте, что если материал при толщине пленки в 200 нм не обеспечивает необходимого процента поглощения, то он плохо подходит для применения в солнечных элементах.

Вообще говоря, коэффициент поглощения зависит от длины волны поглощаемого излучения, но для упрощения расчетов мы предлагаем вам использовать коэффициент для длины волны 500 нм (так как именно на этой длине волны находится пик поглощаемого солнечного излучения).

# Литература

- K.N. Liou. An Introduction to Atmospheric Radiation // International Geophysics 2002. T.84, c.37-64,
- [2] Edward D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids // Academic Press 1997

## Самозаряжающаяся лампа

### Теоретическая часть

\*

#### Вольт-амперная характеристика солнечного элемента

Вольт-амперная характеристика(ВАХ) солнечного элемента (СЭ) представляет из себя суперпозицию кривой I(V) для диода СЭ в темноте и кривой фотогенериру-емого тока.

В отсутствии солнечного света солнечный элемент (СЭ) ведет себя так же, как диод, и имеет соответствующую вольт-амперную характеристику (рис. II.2.4(а). При освещении I(V) кривая смещается из-за увеличения вклада фототока. Чем больше интенсивность излучения, тем больше смещение кривой в область отрицательных значений тока (рис. II.2.4(б). Для удобства принято переворачивать график I(V)относительно оси абсцисс (рис. II.2.4(в) Таким образом выражение для I(V) кривой в новых координатах выглядит как

$$I = I_L - I_0 \times (e^{\beta} - 1), \tag{II.2.7}$$



Рис. II.2.4: Электрическая схема работы солнечной батарейки и график вольтамперной характеристики в темноте (а), под излучением (б, в).

где  $I_L$  — ток, генерируемый светом,  $I_0$  — ток насыщения диода, а

$$\beta = \frac{q_e V}{kT},\tag{II.2.8}$$

где  $q_e$  — заряд электрона, V — прикладываемое напряжение, k — постоянная Больцмана, T — температура проведения эксперимента (в данной задаче 293 К).  $I_L$  вычисляется на основе данных плотности генерируемого фототока  $J_L$  и площади засвеченного элемента s. При этом сама плотность генерируемого фототока в упрощенном случае оценивается по количеству фотовозбужденных электронов, генерируемых на заданной площади элемента за секунду, т. е. по количеству фотонов (с энергией больше  $E_g$  полупроводника), пребывающих на единицу площади элемента в секунду, так как считаем, что один фотон способен выбить один электрон N [м<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>]. Тогда выражение для  $I_L$  представляется следующим образом:

$$I_L = J_L s = Nq_e s. \tag{II.2.9}$$

 $I_0$  вычисляют аналогичным образом из площади элемента s и плотности тока насыщения  $J_0$ :

$$J_0 = \frac{q_e}{k} \frac{15\sigma}{\pi^4} T^3 \int_u^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx,$$
 (II.2.10)

где  $\sigma$  — постоянная Стефана – Больцмана,  $u = \frac{E_g}{kT}$ .

### Определение КПД солнечного элемента

Под коэффициентом полезного действия солнечного элемента  $\eta$  стоит понимать отношение максимальной мощности  $P_{MP}$  самого СЭ к мощности  $P_{in}$  падающего на него излучения.

$$\eta = \frac{P_{MP}}{P_{in}} \tag{II.2.11}$$

Максимальная мощность вычисляется как максимально возможное произведение тока на напряжение или точка максимума функции P(V), график которой представлен на рис. II.2.5.



Рис. II.2.5: График зависимости I(V) и P(V) для солнечного элемента

В то время как мощность падающего излучения вычисляется как произведение суммарной интенсивности излучения  $W_{\Sigma}$ , помноженной на площадь элемента s.

### Поглощение света полупроводником

Поглощение света материалом описывается законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$I = I_0 \times e^{-\alpha x},\tag{II.2.12}$$

где x — путь, пройденный излучением через материал,  $I_0$  [Ватт/м<sup>2</sup>] — изначальная интенсивность излучения, I [Ватт/м<sup>2</sup>] — интенсивность излучения после прохождения пути x,  $\alpha$  [см<sup>-1</sup>] — коэффициент поглощения индивидуальный для каждого материала для различных длин волн излучения. Про коэффициент поглощения (или нормальный показатель поглощения) подробнее можно прочитать в методике к задаче «Полупроводниковый материал». Таким образом, спустя некоторое количество преобразований, учитывая, что интенсивность излучения на выходе из материала пропорциональна количеству непоглощенных материалом фотонов, получаем следующее выражение для количества фотонов, поглощенных полупроводником.

$$N = N_0 \times (1 - e^{-\alpha x}), \tag{II.2.13}$$

где N — количество поглощенных фотонов,  $N_0$  — количество фотонов, падающих на СЭ, с энергией больше  $E_g$  полупроводника (подробнее так же читайте в методике к задаче «Выбор полупроводникового материала»), x — толщина материала.

### Li-ионные аккумуляторы

При разработке солнечной батарейки, как и любого устройства для генерации электроэнергии, всегда возникает вопрос необходимости хранения этой самой энергии. Это связано с различным временем работы и мощностью солнечного элемента и электроприбора, который он питает. Поэтому одна из неотъемлемых частей фото-элемента — аккумулятор, который так же принято называть вторичным источником тока.

Наиболее частый способ хранения электроэнергии — химический. В основе работы аккумуляторов такого типа лежит процесс протекания двух химических реакций: окисления и восстановления. При зарядке аккумулятора происходит преобразование электрической энергии в химическую, чтобы в нужный момент подключить аккумулятор к электроприбору и преобразовать эту энергию обратно в электричество. Реакции окисления и восстановления происходят на электродах: окисление происходит на положительно заряженном электроде (аноде), а восстановление — на отрицательно заряженном (катоде). В ходе реакции на аноде образуются катионы и электроны. Так как электроды соединены между собой средой, через которую могут проходить только катионы (электролитом), образуясь, положительно заряженные частицы начинают движение к противоположному электроду. Электроны, в свою очередь, движутся по внешней цепи, образуя электрический ток, который может быть использован для питания прибора.

Одни из наиболее интересных материалов катода для источников тока — литий и его соединения. Это связано с необычайно высокой удельной емкостью металла (3,83 А·ч/г), и чрезвычайно отрицательным стандартным потенциалом  $E^0_{Li/Li^+} = -3,045$ . Благодаря этим особенностям источники тока на основе соединений лития могут запасать значительные количества энергии при небольшой массе.

Первые источники тока на основе соединений лития начали появляться еще в начале 70-х годов прошлого века, но это были первичные элементы. Окислительновосстановительные реакции в них протекали необратимо, то есть в процессе разрядки электроды портились, и батареи приходили в негодность (первичные источники тока используются и до сих пор, к ним относятся, например, знакомые вам одноразовые щелочные батарейки). Первые литиевые батарейки имели анод, состоящий из металлического лития, идея использования других его соединений пришла гораздо позже. Разработка вторичных источников тока на основе соединений лития оказалась несколько сложнее, поэтому первые перезаряжаемые литиевые элементы появились лишь к началу 90-х годов. Такие аккумуляторы оказались настолько перспективной идеей, что активная работа по их совершенствованию ведется до сих пор. Среди имеющихся на данный момент литиевых аккумуляторов наибольшей популярностью пользуются литий-ионные. В качестве катода в них используются такие соединения лития как  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$  и  $LiMn_2O_4$ , а в качестве анода чаще всего — графит.

Рассмотрим подробнее процессы зарядки и разрядки такого аккумулятора (рис. II.2.6).



Рис. II.2.6: Схема процессов, происходящих в литий-ионном аккумуляторе при зарядке и разрядке

Приложение внешнего напряжения к аккумулятору провоцирует протекание тока от катода к аноду, в процессе чего на аноде накапливается отрицательный заряд. Для того, чтобы этот заряд компенсировать, часть ионов лития покидают решетку катода и, проходя сквозь электролит, встраиваются между слоями графита (этот процесс принято называть интеркаляцией):

$$C_6 + xLi^+ + xe^- \xrightarrow{\text{интеркаляция}} Li_xC_6 \qquad (II.2.14)$$

Таким образом, когда аккумулятор находится в заряженном состоянии, часть ионов лития извлечена из решетки катода и располагается между слоями графита. При разрядке интеркалируют обратно в оксид. Освободившиеся при этом электроны передвигаются по внешней цепи, создавая электрический ток.

LiCoO<sub>2</sub> 
$$\xrightarrow{$$
 интеркаляция  $}$  Li<sup>+</sup> +  $e^-$  + CoO<sub>2</sub> (II.2.15)

То, сколько энергии может сохранить батарея, определяется такой ее характеристикой, как емкость. Однако она показывает не количество энергии, которую может выработать элемент, а заряд, который он может сохранить. Измеряют емкость аккумуляторов обычно не в привычных единицах измерения, кулонах, а в произведении ампер на час (1 А · ч = 3600 Кл), имея ввиду то, какой силы ток аккумулятор мог бы теоретически выдавать на протяжении часа до полной разрядки. Количество работы, которую может совершить такой аккумулятор, можно вычислить, зная рабочее напряжение на его клеммах:

$$A = ItU. \tag{II.2.16}$$

Из схемы работы литий-ионной батареи несложно догадаться, что зависит величина заряда от количества ионов лития, которое может быть извлечено из решетки катода

и интеркалировано в графитовый анод. При этом для расчета теоретической емкости можно воспользоваться законом электролиза Фарадея:

$$Q = It = \frac{Fzm}{M},\tag{II.2.17}$$

где F — постоянная Фарадея (F = 96485 Кл/моль), z — число элементарных зарядов, соответствующее превращению одной молекулы вещества (единица в случае полной деинтеркаляции, на практике обычно меньше), m — масса, а M — молярная масса вещества электрода. Часто пользуются так называемой удельной емкостью, то есть значением заряда, нормированным на массу электрода. Это значение, определяемое как  $\frac{Fz}{M}$ , удобно использовать для вычисления массы катодного материала, необходимого для производства аккумулятора заданной емкости.

## Работа в симуляторе

Согласно логике симулятора, эта задача является третьей частью производственной цепочки, в которую также входят задачи «Полупроводниковый материал» и «Слоистый фотоэлемент». Это значит, что исходным материалом для этой задачи является результат задачи «Слоистый фотоэлемент». Кроме того, итоговое качество этой задачи дополнительно умножается на качество предыдущих задач.

В задаче вам нужно сконструировать фонарь, полностью обеспечивающий себя энергией. То есть такое устройство, которое днем запасает солнечную энергию, а ночью питает лампу накопленной энергией. Соответственно, вам нужно решить, какой площади солнечной батареи будет достаточно, чтобы накопить нужное количество энергии. Кроме того, нужно решить, какого размера аккумулятор нужен, чтобы хранить эту энергию. Итоговое качество задачи считается по следующей формуле:

$$q = V_{eff} \times s_{eff} \times m_{eff}, \tag{II.2.18}$$

где  $V_{eff}$  — эффективность выбора рабочего напряжения,  $s_{eff}$  — эффективность выбора площади солнечного элемента, а  $m_{eff}$  — эффективность выбора массы аккумулятора.

### Порядок величин

В данном пункте для каждого численного параметра задачи указывается минимальный порядок величины, который учитывается при расчетах результатов задачи.

- 1. Анализ требований:
  - вырабатываемая солнечной батареей энергия: с точностью до  $10^{-1}$ BT×ч;
  - энергоемкость аккумулятора: с точностью до 10<sup>-1</sup>Вт×ч.
- 2. Выбор параметров опытного образца
  - рабочее напряжение солнечной батареи: с точностью до 10<sup>-3</sup> В;
  - площадь солнечной батареи: с точностью до 10<sup>-3</sup> м<sup>2</sup>;
  - масса катодного материала аккумулятора: с точностью до 1 г;
  - толщина полупроводникового слоя: с точностью до 1 нм.

### Экономика

Стоимость создания опытного образца: 10000 руб.

Стоимость создания продукта: 50000 руб.

### Рабочее напряжение

В симуляторе Вам нужно выбрать оптимальное рабочее напряжение для солнечного элемента. Для этого нужно построить график мощности от напряжения, как на рис. II.2.5. Чтобы это сделать, нужно посчитать силу тока под излучением и силу тока в темноте. Для того, чтобы посчитать интеграл воспользуйтесь веб-сайтом wolframalpha.com. В качестве ширины запрещенной зоны при расчете используйте значение, полученное в задаче «Слоистый фотоэлемент».

Для расчета силы тока под освещением необходимо воспользоваться приложенным спектром солнечного излучения. Зная мощность солнечного излучения на каждой длине волны, можно посчитать количество падающих фотонов на единицу площади для этой длины волны. Помните, что поглощаются только те фотоны, энергия которых больше ширины запрещенной зоны. Тут надо использовать ширину запрещенной зоны из задачи «Полупроводниковый материал», так как фотоны поглощаются именно фотоэлектрическим слоем. Просуммировав данные по всем поглощаемым длинам волн и воспользовавшись формулой Бугера – Ламберта – Бера, можно получить общее число поглощенных фотонов.

### Площадь солнечного элемента

Считайте, что мощность лампы 200 Вт, а работает она 12 часов в сутки. Для простоты можно принять, что Ваша солнечная батарея работает 8 часов в сутки на полной мощности и еще 4 часа на половинной мощности. Исходя из этих данных, нужно выбрать такую площадь батареи, чтобы запасенной ею энергии хватало на всю ночь работы. Слишком большую площадь тоже неэффективно использовать, так как это приводит к излишней трате материала.

### Масса аккумулятора

В симуляторе Вам нужно указать не всю массу аккумулятора, а только массу катодного материала. Доступные катодные материалы представлены в таблице II.2.2. В таблице колонка «Диапазон х» показывает, в каком диапазоне может происходить деинтеркаляция иона Li без разрушения структуры. Исходя из этих данных, Вам нужно посчитать емкость аккумулятора. Необходимо выбрать такую массу, чтобы выходной мощности хватило на весь цикл работы лампы. Как и в предыдущем пункте, слишком большую массу указывать не следует в целях экономии материала.

Катодный материал	Диапазон х	Молекулярная	Рабочее напря-
		масса, г/моль	жение, В
$Li_x CoO_2$	0,4-1,0	98	4,2
$Li_x Mn_2 O_4$	1-1,8	181	4,3
$Li_x FePO_4$	0,4-1	158	3,3
NMC	0,4-1	97	3,65
$(Li_x Ni_{0,33} Co_{0,33} Mn_{0,33} O_2)$			

Таблица II.2.2: Свойства некоторых катодных материалов для Li-ion аккумуляторов

# Литература

- [1] www.pveducation.org
- [2] Скундин А.М., Брылев О.А. Наноматериалы в соверменных химических источниках тока // Москва, 2011. с. 56.
- [3] Д.А.Хрусталев. Аккумуляторы // Москва, 2003. с. 224.

# Пленка органо неорганического перовскита

## Теоретическая часть

### Солнечные батареи на основе органо-неорганических перовскитов

В последние годы большой интерес в исследовательских кругах вызвали солнечные батареи на основе органо-неорганических перовскитов. Перовскитом называют редкий на поверхности Земли минерал — титанат кальция  $CaTiO_3$ . Этот минерал был открыт в середине XIX века и назван в честь графа Л.А. Перовского. В более широком смысле перовскиты — это материалы с кристаллической структурой, сходной со структурой перовскита (представлена на рис. II.2.7). Химическую формулу перовскитов можно представить в виде  $ABX_3$ , где A и B — катионы, а X анион. Анионы формируют плотнейшую шаровую упаковку, октаэдрические пустоты в которой заняты катионами В. Такой тип упаковки создает кубоктаэдрическую координацию для катионов A.

Перовскиты по своим свойствам являются полупроводниками, что позволяет использовать их в солнечной энергетике. Комбинируя различные катионы и анионы, можно варьировать ширину запрещенной зоны материала, и, следовательно, эффективно поглощать солнечное излучение (подробнее о том, как ширина запрещенной зоны влияет на КПД, рассказывается в методике к задаче «Полупроводниковый материал»).

Наибольшую распространенность приобрели органо-неорганические материалы состава  $CH_3NH_3PbX_3$ , где X = I, Br, Cl. Солнечные батареи на основе таких материалах уже сравнялись с традиционными кремниевыми по КПД (в районе 25%).



Рис. II.2.7: Структура перовскита

Также преимуществом органо-неорганических перовскитов является их низкая стоимость и простота получения (например, их можно просто осаждать из раствора в отличие от кремниевых солнечных батарей, где требовалось получать монокристаллы кремния). Благодаря этому методу получения органо-неорганические перовскиты можно напылять на поверхности с любой степенью кривизны.

Сейчас основным препятствием для коммерческого применения перовскитов является их низкая устойчивость — они быстро деградируют при контакте с водой или воздухом, а также при термических нагрузках. Поэтому сейчас активно ведется разработка защитных слоев, которые могли бы повысить долговечность перовскитных солнечных батарей.

### Методы получения перовскитов

Рассмотрим способы синтеза тонких перовскитных пленок. Для таких пленок очень важна постоянная толщина на всей площади солнечной батареи. Существует несколько методов синтеза и дальнейшего нанесения перовскита на подложку. Выделяют следующие методы:

- одностадийное осаждение из раствора;
- двухстадийное осаждение из раствора;
- пар-ассистируемое осаждение из раствора;
- напыление в вакууме.

Первый из них является самым простым методом, который наиболее часто используется. Однако, пользуясь остальными тремя методами, можно добиться более высокого качества получаемой пленки.

### Одностадийное осаждение из раствора

В одностадийном методе готовится раствор, содержащий оба прекурсора (*CH*<sub>3</sub>*NH*<sub>3</sub>*I* и *PbI*<sub>2</sub> в случае *MAPbI*<sub>3</sub>). После этого полученный раствор наносят на

подложку методом ротационного отложения. Так как молекулы прекурсоров полярны, то используются полярные растворители, наиболее распространенными являются следующие:  $\gamma$ -бутиролактон (ГБЛ), N, N - диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) и N-метилпирролидон (НМП)).

После осаждения проводят удаление растворителя с помощью испарения. Затем проводят отжиг при низких температурах (порядка 100 °C). В ходе отжига и формируется кристаллическая структура перовскита.

Одностадийный метод является наиболее простым по методике. Однако, пленки, полученные этим методом, часто имеют плохую морфологию и кристалличность.

#### Двухстадийное осаждение из раствора

Суть двухстадийного метода осаждения состоит в следующем: было показано, что можно сначала получить пленку йодида свинца с хорошей морфологией. Если потом нанести раствор  $CH_3NH_3I$  на пленку, то йодид метиламмония продиффундирует в структуру  $PbI_2$ , образуя перовскит.

Плюсом этого метода является то, что морфология пленки перовскита обычно определяется морфологией пленки йодида свинца. Минус этого метода в том, что глубина диффузии ограничена, поэтому реакция может пройти неполно. Кроме того, так как в ходе реакции образования перовскита увеличивается объем структуры, то пленка перовскита может отслаиваться от подложки.

### Пар-ассистируемое осаждение из раствора

Есть еще один минус метода двухстадийного осаждения заключается в следующем. При повторном нанесении растворителя на пленку йодида свинца часть вещества может заново раствориться. Эта проблема решена в методе пар-ассистируемого осаждения из раствора. Тут после нанесения пленки йодида свинца йодид метиламмония испаряют и проводят реакцию образования перовскита в газовой фазе. Процесс может проходить в атмосфере инертного газа (например, азота), так как перовскит деградирует при контакте с воздухом.

#### Напыление в вакууме

Схема метода показана на рис. II.2.8. Необходимые количества прекурсоров помещаются в тигли. Тигли обычно изготавливают из тугоплавких металлов или проводящей керамики и нагревают, пропуская через них ток. После этого с помощью вакуумного насоса в камере для напыления устанавливается низкое давления. Тигли с прекурсорами нагреваются до температуры испарения веществ. Подложка во время осаждения вращается, чтобы обеспечить равномерное покрытие.

С помощью метода вакуумного напыления можно получить наиболее качественные пленки. Однако этот метод требует сложной аппаратуры и обладает высокой стоимостью. Из-за этого применение метода в промышленности ограничено.



Рис. II.2.8: Схема установки для термического вакуумного напыления

### Метод ротационного отложения

Метод ротационного отложения («spin-coating» в англоязычной литературе) это один из самых простых методов получения тонких пленок равномерной толщины. Сначала необходимо растворить вещество, пленку которого требуется получить. Потом раствор наносится на подложку. Затем подложка начинает вращаться. Часть растворителя удаляется в процессе вращения из-за испарения, часть удаляется после с помощью отжига. Повторяя этот процесс нужное число раз, можно получать слоистые структуры, например, слоистые солнечные батареи (см. задачу «Слоистый фотоэлемент»).

Схема метода ротационного отложения показана на рис. II.2.9. На схеме A — вращатель, B — подложка, C — напыляемое вещество. Толщину пленки, полученной



Рис. II.2.9: Схема метода ротационного отложения

по методу ротационного отложения, можно рассчитать по следующей формуле:

$$h = x_0 \left(\frac{3e\eta_0}{2\rho_0}\right)^{1/3} \omega^{-1/2}, \qquad (\text{II.2.19})$$

где  $x_0$  — массовая доля вещества в растворе, e — скорость испарения,  $\eta_0$  — динамическая вязкость растворителя,  $\rho_0$  — плотность растворителя, а  $\omega$  — угловая скорость вращения прибора [3].

# Работа в симуляторе

В задаче Вам предстоит получить пленку *MAPbI*<sub>3</sub> с помощью одностадийного метода синтеза. Итоговое качество решения задачи рассчитывается по следующей формуле:

$$q = h \times c, \tag{II.2.20}$$

где h — толщина полученной пленки, а c — точность взятых навесок реагентов.

### Порядок величин

В данном пункте для каждого численного параметра задачи указывается минимальный порядок величины, который учитывается при расчетах результатов задачи.

- 1. Анализ требований:
  - толщина пленки: с точностью до 1 нм.
- 2. Выбор параметров опытного образца
  - масса  $PbI_2$ : с точностью до  $10^{-3}$  г;
  - масса масса  $CH_3NH_3I$ : с точностью до  $10^{-3}$  г;
  - скорость вращения подложки: с точностью до 1 об/мин.

### Экономика

Стоимость создания опытного образца: 10000 руб.

Стоимость создания продукта: 50000 руб.

### Толщина пленки

В этой задаче мы считаем, что оптимальная толщина пленки перовскитного материала равна 100 нм. Для контроля толщины пленки вам необходимо варьировать следующие параметры: массовая доля осаждаемого вещества в растворе, растворитель и частота вращения прибора.

Частоту вращения можно задавать в пределах от 0 до 6000 оборотов в минуту (считайте это ограничением прибора). Скорость испарения *е* вообще говоря это сложный параметр, зависящий от многих условий. Он обычно определяется для конкретных условий эксперимента после проведения серии измерений. Но для простоты при работе в симуляторе считайте его равным 200 нм/с<sup>1/2</sup>. Список доступных растворителей с их свойствами указан в таблице II.2.3.

### Количество реагентов

Вам нужно указать массу прекурсоров, необходимых для получения перовскита. Считайте, что вещества реагируют в соотношении 1:1. Рассчитывайте массу веществ на 1 литр раствора с нужной массовой долей. Важно помнить, что не должна быть превышена растворимость перовскита в выбранном растворителе.

Растворитель	Вязкость (дина-	Плотность, г/мл	Максимальная
	мическая), мПа*с		растворимость,
			г/мл
C3H6O	0,306	0,7899	0,02
ДМСО	2,473	1,1	0,4
ДМФА	0,795	0,9445	0,8
GBL	1,564	0,8174	$0,\!53$
NMP	1,686	1,027	0,028

Таблица II.2.3: Свойства растворителей, представленных в симуляторе [1], [2].

# Литература

- J. Clay Hamill, Jeffrey Schwartz, and Yueh-Lin Loo. Influence of Solvent Coordination on Hybrid Organic—Inorganic Perovskite Formation // ACS Energy Letters 2018. c. 92-97
- [2] Zulqarnain Arain, Cheng Liu, Yi Yang, M. Mateen, Yinke Ren, Yong Ding, Xuepeng Liu, Zulfiqar Ali, Manoj Kumar, Songyuan Dai. Elucidating the dynamics of solvent engineering for perovskite solar cell // Science China Materials 2019. T. 62, c. 161-172
- [3] J. Danglad-Flores, S. Eickelmann, H. Riegler, Deposition of polymer films by spin casting: A quantitative analysis, Chemical Engineering Science 2018.

# Слоистый фотоэлемент

## Теоретическая часть

### Типы проводимости в полупроводниках

Для того, чтобы понять принципы проводимости в полупроводниках, необходимо рассмотреть их зонную структуру. Об основах зонной теории написано в методике к задаче «Полупроводниковый материал». При абсолютном нуле в полупроводнике вся валентная зона полностью заполнена электронами, а вся зона проводимости полностью не заполнена. Из-за этого переноса заряда происходить не может и электрический ток не проводится. Чтобы нелегированный полупроводник начал проводить ток, ему нужно сообщить энергию. Получив эту энергию, некоторые электроны будут переходить из валентной зоны в зону проводимости. В результате возникает электрон-дырочная пара. Электроны переносят отрицательный заряд, дырки — положительный. С ростом температуры количество возникающих электрон-дырочных пар увеличивается и проводимость возрастает, а сопротивление падает. Примерная зависимость сопротивления в нелегированном полупроводнике от температуры представлена на рис. II.2.10. Такой тип проводимости называется собственной.



Рис. II.2.10: Зависимость сопротивления в полупроводниках от температуры

Теперь рассмотрим примесную проводимость. Примеси в полупроводниках бывают двух типов — донорные (отдающие электроны, или *n*-тип, от англ. «negative») и акцепторные (отнимающие электроны, *p*-тип, от англ. «positive»).

Рассмотрим различия в донорных и акцепторных примесях на примере кремния. У кремния на внешнем электронном уровне находится 4 электрона. Каждый из этих 4-х электронов образует связь с соседними атомами кремния в кристаллической решетке. Схематичное изображение кристаллической решетки кремния, а также донорных и акцепторных примесей в ней, представлено на рис. II.2.11. Электроны на рисунке обозначены черными точками, дырки — белыми. Допируем кремний небольшим количеством элемента 15-ой группы, например, фосфора. У фосфора 5 электронов на внешнем энергетическом уровне, 4 из них тратится на образование связей в кристаллической решетке. Пятый электрон можно оторвать от атома, затратив сравнительно небольшое количество энергии, после чего он может свободно двигаться по кристаллу, обеспечивая проводимость материала.

Если же допировать кремний элементом 13-ой группы, например, индием, то последний использует три своих электрона, чтобы образовать три связи, а на месте четвертой связи образуется отсутствие электрона, то есть дырка.



Рис. II.2.11: Донорные и акцепторные примеси на примере кремния

Рассмотрим вышесказанное с точки зрения зонной теории. Энергетическая диа-

грамма полупроводников с донорными и акцепторными примесями представлена на рис. II.2.12. Валентные зоны на рисунке закрашены серым цветом, зоны проводимости не закрашены.

В полупроводниках *n*-типа появляются дополнительные энергетические уровни, заполненные электронами (их энергия обозначена как  $E_d$ ). Эти уровни находятся близко к нижней границе зоны проводимости, поэтому нужно сравнительно небольшое количество энергии, чтобы электроны перешли туда и могли участвовать в переносе зарядов.

В полупроводниках p-типа возникают незаселенные энергетические уровни, расположенные близко к верхней границе валентной зоны (их энергия обозначена как  $E_a$ ). Когда при сообщении им энергии электроны переходят из валентной зоны на акцепторные уровни, то в валентной зоне образуются дырки, которые и являются в таких полупроводниках основными носителями зарядов.



Рис. II.2.12: Зонная структура проводников *n*- и *p*-типа

### Устройство р-п перехода

Если соединить полупроводник с *n*-типом проводимости и полупроводник с *p*-типом проводимости, то на стыке возникнет область, называемая *p*-*n* переходом. В донорном полупроводнике основными носителями заряда являются электроны, в акцепторном полупроводнике — дырки. При соединении этих полупроводников носители заряда из-за хаотического теплового движения начнут мигрировать в ту область, где их концентрация ниже. Встретившись, электрон и дырка могут рекомбинировать. Следовательно, на стыке полупроводников, возникнет область, обедненная носителями заряда. На границе *n*-области из-за недостатка электронов возникает положительный заряд, а на границе *p*-области из-за нехватки дырок — отрицательный. Эта разница зарядов на стыке полупроводников приводит к появлению электрического поля. Поле будет отталкивать носители зарядов из зоны стыка полупроводников.

Зонная структура *p*-*n* перехода показана на рис. II.2.13. Под действием электрического поля положение зон в зоне перехода меняется. В *n*-зоне нижняя граница зоны проводимости понижается, в p-зоне повышается высшая граница валентной зоны. Электроны стремятся занять более низкое по энергии положение, поэтому не переходят в p-зону. Так как дырка — это отсутствие электрона, то она стремится занять более высокое по энергии положение. Поэтому дырки не переходят из p-зоны в n-зону.



Рис. II.2.13: Зонная структура *p*-*n* перехода

### Устройство солнечных батарей

Фотоэлектрический эффект, то есть генерация тока под воздействием света на полупроводники, был известен науке еще с 1839 года, когда его открыл французский ученый Александр Эдмон Беккерель. Первые прототипы солнечных батарей существовали с конца 19 века, но не находили промышленного применения из-за низкого коэффициента полезного действия и сложности изготовления.

В 1918 году польский химик Ян Чохральский изобрел способ выращивания монокристаллов, который был позже назван его именем. По методу Чохральского зародыш кристалла опускают в расплавленный материал, а затем медленно вынимают при вращении. Пример монокристалла кремния, выращенного по методу Чохральского, показан на рис. II.2.14. В монокристаллах проводимость намного выше, чем в поликристаллах так как границы между зернами не мешаю движению носителей заряда. Поэтому когда появился сравнительно недорогой метод производства монокристаллов, солнечная энергетика начала активно развиваться.



Рис. II.2.14: Кристалл кремния, выращенный по методу Чохральского

Устройство солнечной батареи на основе кремния показано на рис. II.2.15. Оно основано в первую очередь на свойствах *p*–*n* перехода. К его границам подключают

два металлических электрода, которые служат для сбора зарядов из полупроводника. Тот электрод, который будет обращен к солнцу, наносят узкими полосами, чтобы блокировать как можно меньшую часть света. Под излучением в граничном слое происходит генерация электрон-дырочных пар. Электрическое поле на границе полупроводников *p*- и *n*-типа отталкивает носители заряда по направлению к электродам. Электрод, подключенный к *n*-области, называют катодом, к *p*-области — анодом. На электродах возникает разность потенциалов, благодаря чему при подключении нагрузки к ним, может выполняться полезная работа. Так происходит **разделение зарядов** в солнечном элементе.



Рис. II.2.15: Схема устройства солнечной батареи на основе кремния

### Солнечные ячейки слоистого типа

Со временем стали появляться солнечные ячейки, основанные на других полупроводниках. Проблема заключалась в сложности получения монокристаллов этих полупроводников, а, следовательно, в более низкой проводимости по сравнению с монокристаллическим кремнием. Решением стало создание солнечных элементов слоистого типа. В них фотоматериал наносился слоем толщиной порядка нескольких сотен нм, остальная часть батарейки была занята материалами с хорошей проводимостью.



Рис. II.2.16: Устройство слоистой солнечной батареи



Рис. II.2.17: Зонная структура слоистой солнечной батареи

Устройство такой солнечной батарейки приведено на рис. II.2.16, а ее энергетическая диаграмма — на рис. II.2.17. На рисунках используются следующие обозначения: LUMO — низшая свободная молекулярная орбиталь, HOMO — высшая заполненная молекулярная орбиталь. Классические слоистые солнечные ячейки состоят из пяти слоев:

- Катод.
- Электрон-транспортный слой, он же дырочно-блокирующий слой. Служит для транспортировки электронов к катоду. Положение запрещенной зоны подбирается так, чтобы возбужденные электроны могли переходить на него, а дырки нет.
- Фотоэлектрический слой полупроводник.
- Дырочно-транспортный слой, он же электрон-блокирующий. Служит для транспортировки дырок к аноду. Положение запрещенной зоны подбирается так, чтобы дырки могли переходить на него, а электроны нет.
- Анод.

Такая структура позволяет достичь высокой эффективности разделения зарядов и избежать рекомбинации. Нужно помнить, что хотя бы один электрод должен быть прозрачен для солнечных лучей. Для этого используются электроды на основе прозрачных оксидных стекол. Самыми распространенными являются ITO (твердый раствор оксидов индия и олова, обычно в соотношении 9:1) и FTO (оксид олова, допированный фтором). Архитектура, в которой прозрачный электрод является катодом, называется прямой, анодом — инвертированной.

### ВАХ солнечных батарей

Еще одним важным параметром эффективности солнечной ячейки является ее вольт- амперная характеристика (BAX, показана на рис. II.2.18).



Рис. II.2.18: ВАХ солнечной батареи

С ее помощью можно узнать максимальную мощность, которую может производить солнечная ячейка. Мощность — это одна из важнейших характеристик солнечных батарей. Как известно, мощность равна произведению тока на напряжение. На графике показана зависимость тока от напряжения (красная линия) и мощности от напряжения (синяя линяя). У ВАХ есть несколько интересных точек, которые могут напрямую повлиять на максимальную мощность:

- $I_{sc}$  ток короткого замыкания. Это ток, который возникает в цепи, когда напряжение равно 0 (то есть, когда солнечный элемент замкнут накоротко). Он равен максимальному току, который способен создать солнечный элемент. Ток короткого замыкания зависит в основном от интенсивности излучения.
- V<sub>oc</sub> Напряжение холостого хода. Это максимальное напряжение, которое может создать солнечный элемент. Оно возникает, когда ток равен 0 (то есть, в разомкнутой цепи). Напряжение холостого хода зависит от ширины запрещенной зоны солнечного элемента.

В слоистых солнечных элементах под шириной запрещенной зоны обычно понимается разность энергии низшей свободной орбитали электрон-транспортного слоя и энергии высшей заполненной орбитали дырочно-транспортного слоя.

## Работа в симуляторе

В симуляторе Вам потребуется выбрать материалы для создания солнечной ячейки в соответствии с принципами, которые были рассказаны выше. Итоговое качество решения задачи рассчитывается по следующей формуле:

$$q = d \times E_{eff},\tag{II.2.21}$$

где d — эффективность разделения зарядов, а  $E_{eff}$  — оптимальность ширины запрещенной зоны получившейся солнечной ячейки.

### Порядок величин

В данном пункте для каждого численного параметра задачи указывается минимальный порядок величины, который учитывается при расчетах результатов задачи.

- 1. Анализ требований:
  - толщина полупроводникового слоя: с точностью до 1 нм.
- 2. Выбор параметров опытного образца:
  - толщина полупроводникового слоя: с точностью до 1 нм.

### Экономика

Стоимость создания опытного образца: 10000 руб.

Стоимость создания продукта: 50000 руб.

### Эффективность разделения зарядов

Вам нужно выбрать материалы для слоев солнечной ячейки начиная от катода и заканчивая анодом. Данные об энергетических зонах материалов, представленных в задаче, собраны в таблицах II.2.4-II.2.6. Помните, что свет должен поглощаться полупроводником, который находится в середине солнечной ячейки, поэтому хотя бы один из электродов должен быть прозрачен.

Для того, чтобы выбрать проводник, который будет использоваться при сборке батареи в этой задачи, нужно сначала решить задачу «Полупроводниковый материал». Согласно логике симулятора, Вы сначала выбираете полупроводник, который будете использовать, а потом конструируете ячейку на его основе. Поэтому итоговое качество решения этой задачи будет дополнительно умножаться на качество решения задачи «Полупроводниковый материал».

К материалам блокирующих слоев применяются некоторые ограничения:

Чтобы обеспечить эффективность разделения зарядов, НОМО дырочно- транспортного слоя должна лежать выше НОМО полупроводника, а LUMO электронтранспортного слоя — ниже LUMO полупроводника.

Нужно обеспечить блокировку электронов и дырок, чтобы исключить рекомбинацию. В симуляторе считается, что барьер в 0,3 эВ достаточен для эффективной блокировки. Следовательно, НОМО дырочно-блокирующего слоя должна быть ниже НОМО полупроводника минимум на это значение. Аналогично для LUMO электронблокирующего слоя и LUMO полупроводника.

При переходе электрона на катод или дырки на анод скачок по энергии должен быть не очень высоким — иначе появляется вероятность излучательной рекомбинации. Для симулятора оптимально, если этот скачок составит <70% от ширины запрещенной зоны соответствующего транспортного слоя.

### Ширина запрещенной зоны

Как было показано в разделе «ВАХ солнечных батарей», напряжение холостого хода напрямую влияет на итоговую мощность солнечного элемента. В свою очередь,

напряжение холостого хода зависит от ширины запрещенной зоны элемента, поэтому последняя является целевым параметром в симуляторе. Оптимальной считается ширина запрещенной зоны не менее 0,5 Эв.

Транспортный материал	$\mathbf{E}_v$ , э $\mathbf{B}$	$\mathbf{E}_{c}$ , э $\mathbf{B}$
Spiro-OMeTAD	-5,22	-2,05
CuSCN	-5,3	-1,5
TiO <sub>2</sub>	-7,4	-4,2
TCTA	-5,9	-2,7
$SnO_2$	-8	-4,5
$Al_2O_3$	-9,8	-1
P <sub>3</sub> HT	-5	-3
PCBM	-6,5	-4

Таблица II.2.4: Зонная структура некоторых транспортных материалов [1]

Таблица II.2.5: Зонная структура некоторых полупроводниковых материалов

Полупроводник	$\mathbf{E}_v$ , э $\mathbf{B}$	$\mathbf{E}_{c},$ э $\mathbf{B}$
Si	-5,21	-4,05
GaAs	-5,49	-4,07
GaSb	-4,75	-4,06
ZnSe	-7,05	-4,25
CdSe	-6,62	-4,77
CdTe	-5,4	-3,8
PbS	-5,11	-4,7
SnTe	-4,4	-4,11
$MAPbI_3$	-5,43	-3,9

Таблица II.2.6: Зонная структура некоторых электродных материалов [2]

Электрод	$\mathbf{E}_{f},$ э $\mathbf{B}$
ITO	-4,46
FTO	-4,7
Ag	-4,3
Au	-5
Cu	-4,6
Pt	-5,36

# Литература

- S.Zheng, G.Wang, T.Liu, L.Lou, S.Xiao, S.Yang. Materials and structures for the electron transport layer of efficient and stable perovskite solar cells // Science China Chemistry 2019, T.62, c.800-809.
- [2] P.Jeon, H.Lee, J.Lee, K.Jeong, J.Lee, Y.Yi. Interface state and dipole assisted hole injection improvement with 1,4,5,8,-naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride in organic light-emitting devices // APL: Organic Electronics and Photonics 2011.

- [3] J.Gao, Y.Lee, K.M.Yu, S.Mao, W.Walukiewicz. Electronically Controlled Chemical Stability of Compound Semiconductor Surfaces // ACS Applied Materials & Interfaces 2019. T.11.
- M.Tarun, M.Zafar Iqbal, M.Mccluskey. Nitrogen is a deep acceptor in ZnO // AIP Advances 2011.
- [5] C.Murawski, S.Reineke, B.Lüssem, K.Leo. Influence of the Electron Blocking Layer on the Performance of Multilayer White Organic Light-Emitting Diodes // MRS Proceedings 2012.
- [6] C.Van de Walle, J.Neugebauer. Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions // Nature 2003, T.423, c.626-628.

# OLED дисплей

## Вступление

Эффект электролюминесценции в органических материалах был открыт в начале 1950-х годов французским химиком А.Бернанозом. Однако низкая проводимость существовавших тогда органических материалов замедлила развитие области. Поэтому активное исследование светодиодов на основе органических материалов началось только в 70-х годах прошлого века. В 2000 году Алан Хигер, Алан Макдиармид и Хидэки Сиракава получили Нобелевскую премию по химии за «открытие и исследование проводящих органических полимеров».

В начале 2000-х годов появились первые массовые электронные устройства, использующие OLED дисплеи. Например, компания Samsung выпустила в 2004 году первый телефон с OLED экраном (рис. II.2.19). К концу 2010 года многие компании, например Samsung, Sony, LG, выпустили OLED дисплеи для мониторов и телевизоров с диагональю более 10 дюймов.

Давайте перечислим основные конкурентные преимущества OLED дисплеев. Одним из важнейших качеств является более низкое энергопотребление, чем у прямых конкурентов — жидкокристаллических и плазменных дисплеев. Это связано с тем, что экранам на основе органических светодиодов не нужна дополнительная подсветка, а сами светодиоды дают высокую яркость излучения при небольших затратах мощности. Также, такие экраны обладают широким углом обзора (до 178°) и крайне высокой контрастностью по сравнению с ЖК дисплеями. Кроме того, пластическая структура органических материалов позволяет создавать гибкие дисплеи (рис. II.2.20).

Главным недостатком OLED дисплеев является низкий срок работы синего светодиода по сравнению с красными и зеленым светодиодами. Из-за этого при долгой эксплуатации появляется эффект выгорания экрана.



Рис. II.2.19: Samsung X120, первый телефон с OLED дисплеем



Рис. II.2.20: Гибкий OLED дисплей от компании Sharp

# Теоретическая часть

## Принцип работы светодиодов

Светодиоды, как и солнечные батареи, являются полупроводниковыми устройствами, работающими на основе p-n перехода. Про p-n переход подробно можно прочитать в методике к задаче «Слоистый фотоэлемент». В зоне перехода существует два типа тока:

- Диффузионный ток возникает за счет хаотичного движения зарядов из области, в которой их концентрация больше, в ту область, где их концентрация меньше. Так, электроны из *n*-области стремятся попасть в *p*-область, а дырки наоборот из *p* в *n*-область.
- Дрейфовый ток возникает из-за области пространственного заряда, которая отталкивает заряды из зоны *p*–*n* перехода. Так, электроны отталкиваются в *n*-область, а дырки в *p*-область.

Если к p-n переходу не приложено внешнее напряжения, то диффузионный и дрейфовый токи уравновешивают друг друга. Они равны по модулю, но противоположны по направлению:

$$\vec{f}_D = -\vec{J}_E, \qquad (\text{II}.2.22)$$

где  $\overrightarrow{J}_D$  — плотность диффузионного тока, а  $\overrightarrow{J}_E$  — плотность дрейфового тока.

В полупроводниковых устройствах электрод, который подключают к *n*-области, обычно называют катодом, а электрод, подключаемый к *p*-области — анодом.

Если на катод подать отрицательный потенциал, а на анод — положительный, то электроны начнут притягиваться к аноду, а дырки — к катоду. Следовательно, усилится диффузионный ток. Область пространственного заряда на границе p- и n-областей будет уменьшаться, и, следовательно, меньше мешать прохождению заряда через переход. Такое подаваемое напряжение называется напряжением прямого смещения. Чем выше напряжение прямого смещения, тем выше ток, протекающий через p-n переход.

Если же наоборот подать отрицательный потенциал на анод, а положительный на катод, то зона, обедненная носителями зарядов на стыке областей, будет расти. Следовательно, зарядам будет сложнее проходить через *p*–*n* переход. В этом случае подаваемое напряжение называется напряжением обратного смещения. Сначала при повышении напряжения ток растет незначительно. Однако при слишком высоких напряжениях может происходить так называемый пробой диода, и ток резко возрастает.

Прямое и обратное смещения показаны на рис. II.2.21. Белым цветом на рисунках обозначена область, обедненная носителями зарядов. Черной стрелкой обозначена индукция электрического поля, создаваемого из-за внешней разности потенциалов. Красная стрелка — индукция, создаваемая областью пространственного заряда на границе *p*- и *n*-областей.



Рис. II.2.21: Прямое (а) и обратное (б) смещение в случае различных направлений вектора напряженности внешнего электрического поля

В солнечной батарее при падении света на устройство генерируются дополнительные электрон-дырочные пары, что усиливает пространственный заряд в зоне перехода. Из-за этого дрейфовый ток начинает преобладать над диффузионным, и возникает обратное смещение. В случае солнечной батареи обратное смещение повышает эффективность разделения зарядов.

В светодиодах же к *p*–*n* переходу прикладывается напряжение прямого смещение. При этом электроны и дырки движутся к зоне перехода, где и рекомбинируют с излучением фотона. Энергия этого фотона зависит от ширины запрещенной зоны полупроводника. Благодаря этому светодиоды излучают монохроматический свет (то

есть с одинаковой длиной волны). Это выгодно отличает их от обычных ламп, в которых конкретный цвет можно получить только с использованием светофильтров.

### RGB кодировка цветов

RGB (от англ. «red» — красный, «green» — зеленый, «blue» — синий) — это цветовая модель, использующаяся для цветовоспроизведения в электронных устройствах. Согласно этой модели, любой цвет можно получить путем сложения трех основных цветов — красного, синего и зеленого. RGB — это аддитивная модель. Это значит, что цвета получаются путем добавления к черному, при смешении всех трех цветов получается белый. Эти три цвета выбраны из за особенностей строения человеческого глаза. Именно на этом принципе и строятся современные цветные дисплеи. Каждый пиксель на экране на самом деле состоит из трех субпикселей, каждый из которых отвечает за излучение света с определенной длиной волны. Подавая разное напряжение на эти субпиксели, можно влиять на интенсивность излучаемого ими света и, соответственно, на окончательный цвет пикселя. На рис. II.2.22 показан один из вариантов расположения субпикселей на матрице дисплея.



Рис. II.2.22: Один из вариантов матрицы RGB дисплея

### ОLED дисплеи

В последнее время популярность на рынке приобрели дисплеи на основе технологии OLED (от англ. «organic light-emitting diodes» — органические светоизлучающие диоды). При создании этих дисплеев используются те же принципы, что и для солнечных батарей — например, похожая слоистая структура (см. методику к задаче «Слоистый фотоэлемент»). Главное отличие заключается в том, что вместо фотоэлектрического слоя в OLED дисплеях находится эмиссионный слой. Именно ширина запрещенной зоны этого слоя определяет длину волны испускаемого фотона. Также тут применяются транспортные и блокирующие слои для носителей зарядов. Если в солнечных батареях эти слои нужны для эффективного разделения зарядов, то в диодах благодаря им рекомбинация протекает преимущественно в эмиссионном слое. Существует три основных подхода к проектированию дисплея на основе OLED (fig. II.2.23). Первый и самый простой подход — для каждого пикселя использовать 3 диода — красный, синий, и зеленый. Второй подход — использовать белый светодиод на всей плоскости дисплея, а различные цвета получать с помощью светофильтров. Такой подход проще в части напыления светодиодных пленок, но он проигрывает остальным подходам в энергоэффективности (так как значительная часть света теряется при прохождении через светофильтр). Третий подход —

использовать светодиоды, излучающие в синем свете по всей плоскости дисплея, но покрыть их люминофорами. Люминофоры — материалы, поглощающие излучение с одной длиной волны, а излучающие свет с другой длиной войны.



Рис. II.2.23: Три основных подхода для создания RGB субпикселей

### OLED материалы и методы нанесения

Сейчас OLED материалы делятся на две основные группы — микромолекулярные материалы и полимерные материалы. Различают их по массе молекулы (условная граница стоит на 1000 г/моль). Полимерные материалы состоят из цепей многократно повторяющихся фрагментов, поэтому их молекулярная масса велика. С точки зрения производства дисплеев основная разница между этими группами состоит в методах их нанесения. Микромолекулярные материалы обычно наносят с помощью технологии вакуумного напыления. Этот метод заключается в том, что органическое вещество помещают в вакуумную камеру, после чего нагревают и переводят в газообразное состояние. Затем пары конденсируются на охлажденном основании дисплея. Недостаток метода заключается в том, что часть материала остается на стенках камеры, и переработать его получается не всегда. Если с помощью метода вакуумного напыления нужно нанести матрицу из пикселей, то используются так называемые теневые сетки — тонкие металлические пластины с отверстиями под пиксели. Это еще более ресурсозатратно из-за того, что большая часть вещества остается на сетке.

Недавно была разработана новая методика, которая была названа технологией малых сканирующих сеток. Она заключается в том, что теневая сетка неподвижно закрепляется, а основание дисплея двигается. Из-за этого сетка может быть меньше основания, что упрощает сборку дисплеев большого размера и приводит к снижению затрат материала.

Для нанесения полимерных материалов технология вакуумного напыления подходит слабо, так как из-за высокой молекулярной массы их температура кипения зачастую слишком велика. Зато эти материалы устойчивы в растворах (в отличие от используемых в промышленности микромолекулярных материалов), поэтому их можно наносить с помощью обычной струйной печати — намного более дешевой технологии, чем вакуумное напыления. Она также пригодна для создания матрицы пикселей, ведь положение матрицы можно просто задать в программе принтера. Также устойчивость полимеров в растворе можно использовать в технологии ротационного отложения (она подробно описана в задаче «Пленка органо-неорганического перовскита»)

# Работа в симуляторе

В ходе задачи вам нужно создать свой вариант OLED дисплея. Нужно выбрать, каким из трех вышеописанных подходов вы будете пользоваться (раздельные эмиттеры, белый эмиттер + светофильтры, или синий эмиттер + люминофоры).

Цвет	Длина волны, нм
Красный	625-700
Оранжевый	590-625
Желтый	565-590
Зеленый	500-565
Голубой	485-500
Синий	450-485
Фиолетовый	390-450

Таблица II.2.7: Соответствие цветов длинам волн

Итоговое качество выполнения задачи рассчитывается по следующей формуле:

$$q = \eta \times d, \tag{II.2.23}$$

Где  $\eta$  — эффективность световой отдачи образца, а d — эффективность напыления. В таблице II.2.7 представлено соответствие цветов длинам волн, принятое в симуляторе.

### Порядок величин

В данном пункте для каждого численного параметра задачи указывается минимальный порядок величины, который учитывается при расчетах результатов задачи.

- 1. Анализ требований:
  - оптимальная светоотдача: с точностью до  $10^{-1}$  Лм/Вт.
- 2. Выбор параметров опытного образца
  - массовая доли материалов: с точностью до  $10^{-2}$  %.

### Экономика

Стоимость создания опытного образца: 10000 руб.

Стоимость создания продукта: 50000 руб.

### Световая отдача образца

В случае первого варианта структуры дисплея (три раздельных эмиттера) проверяется световая отдача каждого из эмиттеров. Ни одна из них не должна быть ниже 20 Лм/Вт. В случае с белым эмиттером вам необходимо выбрать, в каком соотношении нужно взять излучающие материалы, чтобы получить стабильное белое излучение. То есть, если Вы выбрали красный излучающий материал со световой отдачей в 10 Лм/Вт, а синий и зеленый материал со световой отдачей 20 Лм/Вт, то доля первого материала должна быть в 2 раза больше. Суммарная световая отдача считается по формуле:

$$\eta = \eta_r \cdot \omega_r + \eta_g \cdot \omega_g + \eta_b \cdot \omega_b, \tag{11.2.24}$$

где  $\eta_{r,g,b}$  — световые отдачи соответствующих эмиттеров, а  $\omega_{r,g,b}$  — их массовые доли.

Белый излучающий слой можно получить двумя способами — или, как было описано выше, комбинировать красный, зеленый и синий излучающие материалы, или можно скомбинировать синий и оранжевый излучающие материалы, которые тоже суммарно дают белый цвет. Для последнего случая формула выше меняется:

$$\eta = \eta_o \cdot \omega_o + \eta_b \cdot \omega_b, \tag{II.2.25}$$

где индекс *о* обозначает оранжевый излучающий материал. В симуляторе требуется, чтобы светоотдача по каждому из компонентов цвета отличалась не больше, чем на 1 Лм/Вт.

В третьем случае (синий эмиттер + люминофоры) световая отдача снижается при переходе через люминофоры. Каждый новый слой люминофора в симуляторе уменьшает светоотдачу диода на 20 %.

### Эффективность нанесения

Вам необходимо выбрать подходящий метод нанесения из описанных выше. При выборе метода нанесения нужно обращать внимание как на тип материала (полимерный/ микромолекулярный), так и на то, нужно ли наносить материал упорядоченной матрицей.

Если Вы выбрали первый вариант структуры дисплея, вам нужно для каждого из трех излучающих материалов указать способ нанесения. В случае со вторым вариантом все три излучающих материала наносятся одновременно и образуют один слой. В третьем варианте нужно сначала нанести синий излучающий материал, после чего поверх него наносятся люминофоры. Список доступных в симуляторе люминофоров находится в таблице II.2.9. Если в таблице указаны две длины волны возбуждения, то можно использовать любую из них. Считайте, что материал возбуждается при воздействии излучения с длиной волны ±10 нм от указанной в таблице.

Список доступных материалов представлен в таблице II.2.8.

Материалы	Длина волны излучения, нм	Светоотдача, Лм/Вт	
Полимерные			
MEH-PPV	590	16	
PF	428	31,4	
$F_8BT$	477	16,6	
$F_8T_2$	517	2.9	
Микромолекулярные			
Alq <sub>3</sub>	468	3,5	
$Ir(2-phq)_3$	600	16	
$Ir(pp_3)_3$	513	54,2	
$Ir(piq)_3$	632	21.9	
$Ir(ppy)_2(acac)$	501	24,1	
4CzIPN	551	63,4	
TBPe	480	23,4	
$Ir(piq)_2(acac)$	633	24.2	

Таблица II.2.8: Излучающие материалы для OLED

Таблица II.2.9: Люминофоры

Люминофоры	Длина волны	Длина волны
	возбуждения, нм	излучения, нм
$Sr_4Al_{14}O_{25}:Mn^{4+}$	450	652
$CaMg_2Al_{16}O_{27}:Mn^{4+}$	468	655
$Y_{6}W_{2}O_{15}:Eu^{3+}$	466/538	612
$beta$ -Sialon: $Eu^{2+}$	450	540
$Ca_8Mg(SiO_4)_4C_{12}:Eu^{2+}$	470	505
$Sr[LiAl_3N_4]:Eu^{2+}$	485/560	668

# Литература

- [1] N. H. A. Rahman, A. Manut, S. S. Shariffudin, A. B. Rosli, M. Hannas and M. Rusopio Electroluminescence behavior of MEH-PPV based organic light emitting diode // RSM 2013 IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics, Langkawi 2013, c. 265-268.
- [2] E.Orselli, J.Maunoury, D.Bascour, J.P.Catinat. Orange phosphorescent organic lightemitting diodes with high operational stability // Organic Electronics 2012, т.13, в.9, c.1506-1510.
- [3] C.Sekine, Y.Tsubata, T.Yamada, M.Kitano, S.Doi. Recent progress of high performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics // Science and Technology of Advanced Materials 2014, T.15, B.3.