

PEROWSKITY – PRZYSZŁOŚĆ TECHNOLOGII FOTOWOLTAICZNEJ

PEROVSKITES – THE FUTURE OF PHOTOVOLTAIC TECHNOLOGY

Justyna Czajka

*Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich,
Seminarijna 3, Bydgoszcz, 85-326, Polska
e-mail: justyna.czajka@pbs.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Perowskity

1.1. Definicja

1.2. Zastosowanie w ogniwach fotowoltaicznych


1.3. Przyszłość perowskitowych ogniw słonecznych

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Justyna Czajka, adiunkt w Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich. Zainteresowania naukowe związane są z projektowaniem nieorganicznych luminoforów domieszkowanych jonami lantanowców(III). Stypendystka projektu „Krok w przyszłość – stypendia dla doktorantów V edycja” w roku akademickim 2014-2015 realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki przez Urząd Marszałkowski Województwa Kujawsko-Pomorskiego. Realizowała działanie naukowe Miniatura 5 finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w tematyce nowoczesnych materiałów luminescencyjnych.



 <https://orcid.org/0000-0001-6404-9020>

ABSTRACT

The rapid technological development necessitates the creation of increasingly new and more efficient solutions in photovoltaics, where the concept of perovskite solar cells is playing an ever-growing role. Perovskites, as an extensive and diverse group of chemical compounds characterized by a specific ABX_3 crystal structure, exhibit exceptional electrical and optical properties, making them one of the most attractive groups for applications in modern photovoltaics.

The following review article illustrates how the understanding of perovskite solar cells has evolved over the past decade. It emphasizes the significant role that scientists worldwide have played in addressing various challenges, such as the stability and durability of perovskites under harsh conditions. The research findings also highlight the importance of designing new perovskite compositions that exhibit increased stability and lower degradation rates. Scientists are also exploring innovative encapsulation techniques to protect the perovskite layers from environmental factors, which is crucial for ensuring their long-term performance.

As a result of their research, there has been an improvement in the efficiency of solar energy conversion in modern cells, enabling them to compete with conventional silicon technologies, while the potential of tandem solutions presents new opportunities for their development.

Keywords: perovskite, solar cells, photovoltaic cell structure, perovskite solar cells
Słowa kluczowe: perowskity, ogniwa słoneczne, struktura ogniwa fotowoltaicznego, perowskitowe ogniwa słoneczne

WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI I OZNACZEŃ

BAI	– ang. n-butylammonium iodide, jodek n-butyloamoniowy
DFT	– ang. density functional theory, teoria funkcjonału gęstości
DMPESI	– ang. dimethylphenethylsulfonium iodide, jodek dimetylofenetylosulfoniowy
DMSO	– ang. dimethyl sulfoxide, dimetylosulfotlenek
EBSO	– ang. electron backscatter diffraction, dyfrakcja elektronów odbitych
FTIR	– ang. Fourier-transform infrared spectroscopy, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
FTO glass	– ang. fluorine-doped tin oxide glass, szkło powlekane tlenkiem cyny z domieszką fluoru
HTM	– ang. hole transport material, materiały transportujące dziury
ISOS	– ang. International Summit on Organic Photovoltaic Stability, Międzynarodowy Szczyt na Temat Stabilności Organicznej Fotowoltaiki
ISOS-LC	– ang. light-dark cycling, cykl światło-ciemność
ISOS-V	– ang. electrical bias in the dark, polaryzacja elektryczna w ciemności
ITO	– ang. indium tin oxide, tlenek indu i cyny
LED	– ang. light emitting diode, dioda elektroluminescencyjna
LPD	– ang. liquid phase deposition, metoda osadzania w fazie ciekłej
ML	– ang. machine learning, uczenie maszynowe
OPV	– ang. organic photovoltaic cells, organiczne ogniwa fotowoltaiczne
PC	– ang. photonic crystal, kryształ fotoniczny
PCE	– ang. power conversion efficiencies, sprawność konwersji mocy
PLQY	– ang. photoluminescence quantum yield, wydajność kwantowa fotoluminescencji
PPPH	– ang. planar perovskite-perovskite heterojunctions, heterozłącze planarne perowskit-perowskit
PSC	– ang. perovskite solar cells, perowskitowe ogniwa słoneczne
PTAA	– ang. poly(triarylamine), politriaryloamina
PV	– ang. photovoltaic technologies, technologie fotowoltaiczne
SSAIR	– ang. solvent-assisted interfacial reaction, reakcja międzyfazowa wspomagana rozpuszczalnikiem
V_{oc}	– ang. open circuit voltage, napięcie obwodu otwartego
XPS	– ang. X-ray photoelectron spectroscopy, rentgenowska spektrometria fotoelektronów

WPROWADZENIE

Pojęcie perowskitów coraz częściej pojawia się w kontekście nowoczesnych technologii energetycznych, głównie w dziedzinie fotowoltaiki czy odnawialnych źródeł energii. Stanowią one bardzo rozległą i zróżnicowaną grupę związków chemicznych charakteryzującą się specyficzną strukturą krystaliczną typu ABX_3 . Ponadto, cechują się wyjątkowymi właściwościami elektrycznymi oraz optycznymi, a dzięki możliwości ich modyfikacji należą obecnie do jednej z najbardziej atrakcyjnych grup materiałów do zastosowań w fotowoltaice, optoelektronice, katalizie czy fotokatalizie.

Intensywne badania prowadzone w ostatnich latach nad perowskitowymi ogniwami słonecznymi doprowadziły do poprawy efektywności konwersji energii słonecznej, przez co stały się konkurencyjne dla konwencjonalnych technologii krzemowych. Natomiast możliwość zastosowania rozwiązań tandemowych stawia przed naukowcami nowe światło na ich rozwój. Głównym problemem przed którym stoją grupy badawcze, utrudniającym komercjalizację, jest trwałość i stabilność tych materiałów w trudnych warunkach, takich jak wilgoć, wysokie czy niskie temperatury.

W niniejszej pracy zaprezentowano przekrój wybranych artykułów naukowych opublikowanych w prestiżowych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, mający na celu ukazanie szybkiego rozwoju perowskitów przeznaczonych do technologii fotowoltaicznych. Publikacje naukowe, które ukazywały się z dużą częstotliwością w ostatniej dekadzie, świadczą o ciągłej konieczności dopracowania perowskitowych ogniw słonecznych, ale również zwracają uwagę na istotny aspekt ekonomiczny. Faktem jest, że postęp badań może zrewolucjonizować aktualny przemysł energetyczny, co tłumaczy tak wielkie zainteresowanie świata nauki tą tematyką.

1. PEROWSKITY

1.1. DEFINICJA

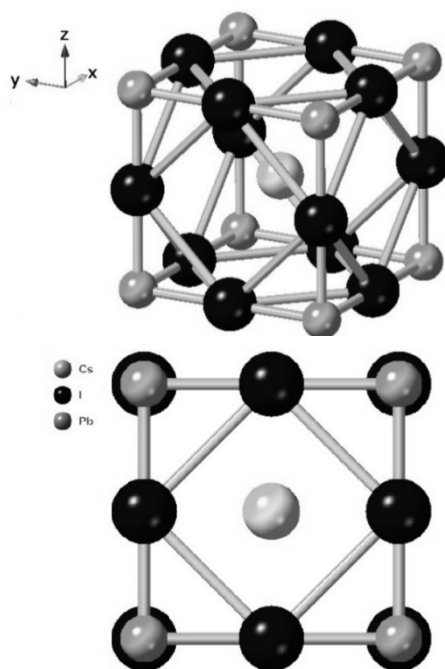
Perowskity stanowią rozległą i zróżnicowaną klasę związków chemicznych charakteryzującą się specyficzną strukturą krystaliczną typu ABX_3 . Nazwa tej grupy związków pochodzi od nazwiska rosyjskiego mineraloga Lwa Perowskiego, a została nadana na cześć minerału tytanianu wapnia – $CaTiO_3$ odkrytego przez niemieckiego mineraloga Gustava Rosego w 1839 roku. Struktura perowskitów jest bardzo elastyczna pod względem możliwości modyfikacji chemicznych, przez co perowskity należą obecnie do jednej z najbardziej atrakcyjnych grup materiałów do zastosowań w fotowoltaice, optoelektronice, katalizie czy fotokatalizie.

Jedna z pierwszych definicji opisująca ich strukturę ukazała się w czasopiśmie *Nature* w 1943 roku [1]. Autorzy pracy H. J. Goldschmidt i J. R. Rait opisują minerał perowskit $CaO.TiO_2$ (przyt. dawny zapis) jako prototyp struktur krystalicznych dużej grupy związków, w którym komórka elementarna jest zasadniczo sześcienna, ale dla większości członków zniekształcona w różnym stopniu w sposób rombowy, jednoskośny lub trójskośny. Podkreślając, że dotychczas skład ABX_3 był uważany za charakterystyczny dla tej struktury, natomiast A i B stanowią jony metali o łącznej wartościowości sześć, a X stanowił zwykle tlen [1].

Jednakże wprowadzając w temat perowskitów niezbędne jest przytoczenie wstępu z *The Proceedings of the Physical Society*, w którym to autorka pracy Helen D. Megaw, będąca irlandzką krystalografką i pionierką krystalografii rentgenowskiej opisuje minerał perowskit, $CaTiO_3$, jako dający nazwę prostemu, ale niezwykle istotnemu typowi struktury, sklasyfikowanemu jako E 21 w *Strukturberichte* [2]. Struktura została opisana jako sześcienna i zawierająca jedną masę formuły na komórkę jednostkową. Przypisując do niej wiele podwójnych tlenków, a także niektóre jodany i podwójne halogenki. Następnie przytacza wczesne badania prowadzone przez Goldschmidta i jego szkołę z 1927 roku koncentrujące się na dwóch zasadach charakterystycznych dla struktur izodesmicznych, czyli zależności typu struktury od promieni jonowych oraz względnej niezależności od wartościowości [3]. Jednakże Goldschmidt nie skupiał się na szczegółowej geometrii poszczególnych struktur. Zauważył jednak, że podczas gdy niektóre związki, takie jak $SrTiO_3$, mają idealnie sześcienną symetrię, inne, w tym sam perowskit, wykazywały niższą symetrię, choć różnice te były niewykrywalne metodami rentgenowskimi. Kolejne związki, takie jak $CaSnO_3$, również wykazywały odstępstwa od sześciennej symetrii. Dzięki postępowi w technikach rentgenowskich, który nastąpił w ówczesnych czasach możliwe stało się dokładniejsze określenie

wymiarów komórki jednostkowej i bardziej precyzyjne rozróżnienie między strukturami sześciennymi, a zdeformowanymi. Autorka przytacza także publikację Hoffmana z 1935 roku, w których sklasyfikowano kilka nowych związków do tych kategorii [4]. Natomiast Naray-Szabo w 1943 roku zbadał strukturę perowskitu i stwierdził, że jest ona jednoskośna, a także przeanalizował inne związki związane z tym typem struktury [5]. Autorzy późniejszych badań, takich jak Megaw [6] i Rooksby [7, 8], odkryli, że BaTiO_3 posiada tetragonalną odmianę tej struktury. Wyniki te pokazują, że grupa związków zawiera struktury o zróżnicowanej symetrii, bazujące na modyfikacjach tej samej sześcienniej komórki elementarnej. Porównanie tych wariantów i zrozumienie przyczyn występowania danego typu w konkretnym przypadku jest kluczowe dla dalszych badań nad siłami w ciałach stałych jonowych.

Współcześnie, najłatwiejszym i najbardziej obrazowym sposobem myślenia o strukturze perowskitu jest duży kation atomowy lub molekularny (naładowany dodatnio) typu A znajdujący się w środku sześcianu. Następnie, narożniki sześcianu zajmowane są przez atomy B (także dodatnio naładowane kationy), a powierzchnie sześcianu przez mniejszy atom X z ładunkiem ujemnym (anion, który zazwyczaj jest tlenkiem lub halogenkiem). Poniższy Rysunek 1 stanowi pogląd na strukturę perowskitu.



Rysunek 1. Struktura perowskitu na przykładzie CsPbI_3 (rysunek własny, program CrystalMaker)

Figure 1. Perovskite structure on the example of CsPbI_3 (own drawing, program CrystalMaker)

Obecnie, perowskity stanowią istotny obszar badań w chemii ciała stałego ze względu na swoje właściwości magnetoelektryczne, które były badane przez dziesięciolecia. Aktualna wiedza pozwala między innymi na zrozumienie, jak zniekształcenie oktaedryczne BO_6 w perowskicie może zmienić stopień nakładania się orbitali $\text{O}2p$ i metalu, i jak wielki ma to wpływ na właściwości elektronowe i magnetyczne [9]. Wiemy już, że nawet proste tlenkowe perowskity, jak SrTiO_3 , posiadają właściwości mechaniki kwantowej, takie jak nadprzewodnictwo w temperaturach poniżej Kelvina, gdy są domieszkowane bardzo małą liczbą elektronów [10-12]. Autorzy pracy opublikowanej w prestiżowym czasopiśmie *Advanced Electronic Materials* twierdzą, że oprócz sprzężenia orbitali, wynikającego z nakładania się orbitali d metali przejściowych z orbitalami p tlenu oraz bezpośredniego nakładania się orbitali $d-d$ metali przejściowych, istotny wpływ na kwantowe właściwości materiałów mają ładunek, spin, sieć krystaliczna oraz ich wzajemne oddziaływania i dalekosiężna koherencja. Podkreślają, że dzięki temu tlenki o strukturze perowskitu stanowią doskonały wręcz „magiczny” model do badania zjawisk kwantowych [9]. Ostatnie lata przyniosły szczególnie zainteresowanie perowskitami hybrydowymi organiczno-nieorganicznymi, będącymi głównie związkami na bazie ołowiu ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, gdzie X to Cl^- , Br^- , I^-) zwłaszcza w kontekście ich zastosowań w optoelektronice, w tym w ogniwach fotowoltaicznych, diodach elektroluminescencyjnych LED, laserach, a także w wielu zastosowaniach związanych z wykorzystaniem ich unikatowych właściwości jaką jest zdolność do przestrajalnej luminescencji.

1.2. ZASTOSOWANIE W OGNIWACH FOTOWOLTAICZNYCH

Ostatnia dekada przedstawiła perowskity jako jedne z najbardziej obiecujących materiałów w technologii fotowoltaicznej i elektronice. Prowadzenie niszowych badań laboratoryjnych przerodziło się w możliwości ich komercjalizacji. Gwałtowny postęp w rozwoju tej dziedziny dotyczył zwiększenia wydajności oraz poprawy stabilności nowych materiałów. Ostatnie dziesięciolecie to poprawa sprawności konwersji energii słonecznej od około 3,8% (2009r. [13]) aż do ponad 25% otrzymywanych przez ogniwa perowskitowe, przez co zbliżyły się do wydajności tak zwanych tradycyjnych ogniw krzemowych stosowanych na rynku. Poniższe doniesienia literaturowe stanowią wybrany przekrój osiągnięć z ostatnich dziesięciu lat. Wybrane zostały w celu ukazania ogromu pracy wykonanej przez badaczy na całym świecie, którym na przeszkodzie stała ich wydajność, stabilność czy w końcu komercjalizacja materiałów.

W roku 2014 na łamach czasopisma *Faraday Discussions*, Chen H. wraz z grupą naukowców zaprezentował hybrydowe organiczne/nieorganiczne ogniwa słoneczne

perowskitowe jako te, których dalszy rozwój w dużym stopniu zależy miał od zrozumienia podstawowych problemów związanych z działaniem ogniwa. W swoim artykule przedstawił metodę osadzania w fazie ciekłej (LPD) w celu zaprojektowania i wyhodowania nanowarstwy TiO_2 w temperaturze pokojowej dla ogniw słonecznych perowskitowych na bazie węgla, tak aby kontrolować wtrysk elektronów w ogniwach słonecznych $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na bazie węgla. Nanowarstwa TiO_2 była zwarta i złożona z małych anatazowych nanokryształów TiO_2 , które były ściśle razem ułożone. Bezpośrednie nałożenie nanowarstwy TiO_2 na szkło FTO (szkło powlekane tlenkiem cyny domieszkowanym fluorem) na ogniwa słoneczne $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /nanowęglowe wytworzyło V_{oc} (napięcie obwodu otwartego) do 1,07 V, co w tym czasie stanowiło najwyższą wartość dla ogniw słonecznych $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bez HTM (materiał transportujący dziury, ang. hole transport material), jego główną funkcją jest efektywne przenoszenie dziur (czyli nośników ładunku dodatniego) z jednej warstwy urządzenia do drugiej. Efekt ten uzasadnili poprzez wolniejszy wtrysk elektronów i dłuższy czas życia elektronów dzięki zastosowaniu nanowarstwy TiO_2 , co zwiększyło akumulację elektronów w $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, a w konsekwencji V_{oc} . Efektem ich prac było zwiększenie wydajności konwersji mocy z 3,67% aż do 8,61% [14]. W tym samym roku w prestiżowym czasopiśmie *Nature Materials* wysokowydajne nieorganiczno-organiczne hybrydowe ogniwa słoneczne z perowskitu zostały zaprezentowane przez Nam Joong Jeon. Zaobserwowano, że dwie różne struktury ogniw, opartych na mezoskopowych tlenkach metali oraz płaskich heterozłączach, wykazały już bardzo imponujące postępy w poprawie wydajności. W swoim artykule przedstawili architekturę dwuwarstwową, która obejmowała kluczowe cechy mezoskopowych i płaskich struktur uzyskanych w procesie w pełni opartym na roztworze. W swojej pracy eksperymentalnej użyli $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x = 0,1-0,15$) jako warstwy absorbującej i poli(triaryloaminy) jako materiału transportującego dziury. Zastosowanie mieszanego rozpuszczalnika γ -butyrolaktonu i dimetylosulfotlenku (DMSO) z późniejszym odlewaniem kroplowym toluenu doprowadziło do uzyskania niezwykle jednolitych i gęstych warstw perowskitu poprzez fazę pośrednią $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}-\text{PbI}_2-\text{DMSO}$. W efekcie umożliwia to produkcję znacznie ulepszonych ogniw słonecznych o certyfikowanej sprawności konwersji mocy 16,2% [15]. Michele Saba wraz ze współautorami w cenionym czasopiśmie *Nature Communications* opisał perowskity organiczno-nieorganiczne jako klasę półprzewodników przetwarzanych w roztworze. Podkreślając, że są one obiecujące w realizacji tanich, wydajnych ogniw słonecznych, a także laserów na chipie. W swojej pracy wykorzystał fotoluminescencję i spektroskopię transmisyjną, aby pokazać, że fotowzbudzenia powodują powstanie przewodzącej plazmy niezwiązanych, ale skorelowanych

(wg prawa Coulomba) par elektron-dziura przy wszystkich wzbudzeniach interesujących dla konwersji światła-energii i stymulowanego wzmocnienia optycznego. Oddziaływanie kulombowskie zachodzi między ładunkami wstrzykiwanymi optycznie lub elektrycznie i ma prostą formę, jednak w zależności od materiałów oraz warunków wzbudzenia może prowadzić do powstania wielu stanów wzbudzonych w półprzewodnikach organicznych i nieorganicznych. W artykule wskazują na fakt, że przewodząca natura fotowzbudzonej plazmy ma kluczowe konsekwencje dla urządzeń opartych na perowskitach. Oznacza to, że w ogniwach słonecznych zapewnia ona skuteczną separację ładunku i transport ambipolarny. Uzyskano znaczną gęstość pułapki, której przekrój czynny dla wychwytywania nośników był jednak dosyć niski, co miało niewielki wpływ na wydajność urządzenia [16]. W tym samym czasopiśmie Victor W. Bergmann wraz z zespołem przedstawił wyniki badań nad ogniwami słonecznymi uwrażliwionymi perowskitem, które osiągnęły wydajność konwersji energii porównywalną z komercyjnie dostępnymi ogniwami, stosowanymi m.in. w farmach fotowoltaicznych. Naukowcy zauważyli, że w przeciwieństwie do tradycyjnych ogniw krzemowych, ogniwa perowskitowe mogą być produkowane za pomocą prostych procesów roztworowych z tanich i łatwo dostępnych materiałów. Ponadto, wydajność ogniw perowskitowych w dużej mierze zależy od transferu ładunku na interfejsach. Za pomocą mikroskopii siłowej sondy Kelvina zbadano rozkład poprzecznego potencjału wewnętrznego w przestrzeni rzeczywistej w wysokowydajnych mezoskopowych ogniwach słonecznych z trójjodku metyloamoniowo-ołowiowego. Stwierdzono, że pole elektryczne jest jednorodne, podobnie jak w złączach p-i-n. Podczas oświetlenia w warunkach zwarcia dziury kumulują się przed warstwą transportu dziur, co jest wynikiem niezrównoważonego transportu ładunku. Po oświetleniu zauważono, że uwięzione ładunki pozostają wewnątrz aktywnych warstw. Dodatkowo, stwierdzili, że usunięcie tych pułapek mogłoby poprawić wydajność ogniw perowskitowych [17].

Doniesienia literaturowe z 2015 r. opublikowane w *Nano Letters* wskazują, że wydajność ogniw perowskitowych znacznie wzrosła w tamtym okresie, a autorzy prac przewidują, że będzie się dalej poprawiać. Zwracają również uwagę, że ograniczona paleta barw, jest poważną wadą w zastosowaniach architektonicznych i nie obejmuje zakresu widzialnego widma zielonego do niebieskiego, co w ówczesnym czasie było ważnym argumentem w sprzedaży organicznych ogniw fotowoltaicznych. Podjęto próby przeprowadzenia badań podczas których integrowano rusztowanie z porowatego kryształu fotonicznego (PC) w warstwie fotoaktywnej nieprzezroczystego ogniwa słonecznego z perowskitu, wykorzystując niedrogie i skalowalne techniki. Efektem tych prac są ogniwa złożone z porowatego kryształu fotonowego, zbudowane z naprzemiennie ułożonych warstw

gęstego TiO_2 i porowatego SiO_2 poddanych obróbce cieplej, które mogą zostać skonstruowane i zintegrowane jako rusztowanie zastępcze w warstwie aktywnej ogniwa słonecznego z perowskitu. Ich cechą szczególną jest wysoka wydajność i możliwość dostrajania koloru w całym widzialnym spektrum, przez co zwiększono ich atrakcyjność w architekturze oraz projektowaniu zrównoważonych pojazdów elektrycznych [18]. W kolejnej publikacji w *RSC Advances* przygotowano filmy perowskitowe z organoołowiowego halogenku, wykorzystując roztwór prekursorowy PbI_2 na bazie dimetylosulfotlenku (DMSO) oraz dodatek PbCl_2 , gdzie zastosowano proces sekwencyjnego osadzania roztworu. Odkryto, że dodatek PbCl_2 w systemie DMSO znacząco poprawił właściwości otrzymanych filmów perowskitowych, takich jak brak pęknięć oraz lepsze pochłanianie światła, przy czym struktura krystaliczna pozostała niezmieniona. Autorzy artykułu zauważyli, że przy 30 mol% domieszkowaniu PbCl_2 filmy wykazywały wysoką jednorodność oraz optymalne zdolności do absorpcji światła. W rezultacie ogniwa słoneczne uzyskały najwyższą sprawność konwersji mocy na poziomie 14,42%, co stanowi wzrost o 36,3% w porównaniu do tych opartych wyłącznie na PbI_2 . Do budowy ogniwa zastosowano nanokrystaliczny tlenek tytanu(IV) jako warstwę kontaktową, która została osadzona metodą chemicznego osadzania z kąpeli w temperaturze poniżej 100°C . Badanie dostarczyło prostą, tanią i skuteczną metodę zwiększenia wydajności ogniwa słonecznych na bazie perowskitów [19]. Interesującą i wysoko cytowaną (aż ponad 900 cytowań do września 2024 r.) pracę opublikowano w *Journal of Materials Chemistry A* przez Thirumal Krishnamoorthy i innych. W badaniach komputerowych opartych na obliczeniach z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT), wykazali, że german (Ge) jest odpowiednim pierwiastkiem do zastąpienia ołowiu (Pb) w związkach perowskitów halogenkowych, z wartościami przerwy energetycznej odpowiednimi do pozyskiwania światła. Podczas prowadzenia badań eksperymentalnych zsyntetyzowano trzy materiały perowskitowe AGeI_3 ($A = \text{Cs}, \text{CH}_3\text{NH}_3$ lub $\text{HC}(\text{NH}_2)_2$). Związki te okazały się stabilne do temperatury 150°C , a ich przerwy energetyczne zależne od wielkości kationu A. Ogniwa słoneczne oparte na CsGeI_3 wykazały wyższe fotoprądy, około 6 mA/cm^2 , jednak ich potencjał ograniczają słabe właściwości formowania filmów i tendencje do utleniania. Wyniki te ukazały duży potencjał połączenia komputerowych analiz i eksperymentów w celu opracowania perowskitów halogenkowych bez ołowiu do zastosowań fotowoltaicznych [20].

Interesujące podejście do rozwoju perowskitów zaproponowali Pilania G. i in. na łamach czasopisma *Scientific Reports*. W swoim artykule z 2016 roku zaprezentowali możliwość dokonywania szybkich i dokładnych prognoz dotyczących przerw pasmowych podwójnych perowskitów jako bardzo istotny element w przypadku wielu praktycznych zastosowań. Zauważyli, że podczas gdy

obliczenia mechaniki kwantowej dla przerw pasmowych o wysokiej dokładności są niezwykle czasochłonne i w związku z tym niepraktyczne w badaniach o wysokiej przepustowości, podejścia do uczenia statystycznego oparte na informatyce mogą być obiecującą alternatywą. W artykule przedstawili systematyczne podejście do inżynierii cech w celu wydajnego i dokładnego przewidywania przerw pasmowych elektronowych podwójnych perowskitów. Po ocenie zestawu ponad 1,2 miliona cech zidentyfikowali najniższe zajęte poziomy Kohna-Shama oraz elektroujemność pierwiastków składowych jako kluczowe i najistotniejsze predyktory. Opracowane przez nich modele były weryfikowane i testowane przy użyciu najlepszych praktyk nauki o danych, a następnie analizowane w celu racjonalizacji ich wydajności przewidywania. Jednym z najważniejszych spostrzeżeń, których dokonała grupa naukowców, a które wynikły z przyjętych ram uczenia się (model ML – machine learning), było to, że przerwa energetyczna jest przede wszystkim kontrolowana (i dlatego może być efektywnie nauczona) przez najniższe zajęte poziomy energetyczne elementów miejsca A i elektroujemności elementów miejsca B. Podkreślono także, że zaproponowane podejście ML przedstawione jest ogólnie i z dużą skutecznością może zostać zastosowane do dowolnej klasy materiałów w ograniczonej przestrzeni chemicznej o danej strukturze krystalicznej, tak aby dokonać efektywnych przewidywań przerw pasmowych [21].

W 2017 roku na łamach prestiżowego czasopisma *Joule* grupa naukowców pod kierownictwem Miguela Anaya zaprezentowała artykuł przeglądowy dotyczący najnowszych osiągnięć w zakresie rozwoju ogniw słonecznych z perowskitu w kontekście rozwoju urządzeń wielozłączowych, przekraczających ograniczenia tradycyjnych technologii [22]. Podkreślili fakt, że w świecie, gdzie ponad 80% zapotrzebowania na energię jest wciąż zaspokajane przez paliwa kopalne, każda skuteczna strategia mająca na celu ograniczenie emisji CO₂ i zahamowanie dalszego wzrostu globalnej temperatury musi opierać się na rozwoju energii odnawialnej. Dlatego energia słoneczna znacząco przewyższa inne odnawialne źródła pod względem ich potencjału. W konsekwencji tego to technologie fotowoltaiczne (PV, ang. photovoltaic technologies) zdobywają coraz większą uwagę: rynki dynamicznie zwiększają nakłady na ich rozwój, a naukowcy intensywnie pracują nad poprawą procesów przekształcania energii słonecznej w elektryczną, aby zwiększyć wydajność. Naukowcy zwracają naszą uwagę na fakt, że już w 2017 roku ogniwa perowskitowe (PSC, ang. perovskite solar cells) stanowiły już 10% wszystkich publikacji naukowych w dziedzinie technologii fotowoltaicznych i zostały uznane przez Światowe Forum Ekonomiczne za jedną z dziesięciu najważniejszych technologii przyszłości. Ich sukces łączy z łatwym dostępem do surowców potrzebnych do produkcji perowskitów, ich niewielką masą, a także z szybkim

wzrostem efektywności konwersji mocy sprawiając, że technologie te stają się poważną konkurencją dla tradycyjnych rozwiązań, takich jak ogniwa krzemowe. W ciągu zaledwie kilku lat ogniwa perowskitowe zwiększyły swoją wydajność z 3,81% w 2009 roku do ponad 20% w roku 2017, sprawiając, że są one najbardziej wydajnymi technologiami fotowoltaicznymi. W swoim artykule prezentują wizję rozwoju ogniw tandemowych z perowskitów, które powinny koncentrować się na kilku istotnych aspektach, takich jak poprawa stabilności i skalowalności oraz na optymalizacji przerwy energetycznej. Aby ogniwa perowskitowe mogły konkurować z technologiami takimi jak krzem, muszą zapewniać 25-letnią trwałość z minimalną utratą sprawności. Sugerują, że prace powinny skupić się na zwiększeniu odporności na ciepło i wilgoć poprzez modyfikacje chemiczne i odpowiednie enkapsulacje. W perowskitach o wysokiej przerwie energetycznej powinno nastąpić zastąpienie jodku bromem w celu poprawy absorpcji, jednak wpłynie to na segregację faz. Natomiast stabilizację tego typu materiałów można osiągnąć poprzez zastosowanie jonów cezu, Cs^+ lub większych ziaren, w celu zmniejszenia migracji jonów. Natomiast perowskity na bazie cyny, cechują się niską przerwą energetyczną jednak problemem jest ich utlenianie. Stabilność można poprawić, dodając kationy FA^+ i Cs^+ lub używając SnF_2 jako reduktora. W przypadku perowskitów cechujących się przerwą energetyczną poniżej 1.17 eV zauważyli, że jej obniżenie do około 1,0 eV umożliwiłoby rozwój ogniw dwu- i trójzłączowych, co znacznie poprawiłoby wydajność. Autorzy zwrócili uwagę na fakt, że projekty trójzłączowe lub wielozłączowe umożliwią rozwój ogniw słonecznych, w których można pozyskać większą część fotonów, minimalizując straty napięcia. Cytując pracę Zeitouny J. i współpracowników [23], stwierdzają, że połączenie przerw energetycznych wynoszących 2,06 eV/1,55 eV/1,17 eV, które były już osiągalne z materiałami perowskitowymi, zapewniają optymalną wydajność dla systemów o bardzo wysokiej koncentracji promieniowania słonecznego. Podkreślają również, że perowskity są wydajnymi absorberami, strategie optyczne, takie jak kryształy fotoniczne, metamateriały i rozpraszacze światła, mogą zwiększyć efektywność, szczególnie w konfiguracjach tandemowych [22].

W tym samym roku również w czasopiśmie *Joule* pojawiła się jednoautorska praca z kategorii „Perspective” oferująca krytyczną ocenę aktualnych badań. Autor pracy A. Abate opisuje, że najlepiej działające i bezpieczne ogniwa słoneczne z perowskitu mogą być oparte na cynie. Badania nad alternatywnymi, bezołowiowymi perowskitami są na wczesnym etapie, ale cynowe perowskity ABX_3 dają obiecujące wyniki. Umożliwiają one uzyskanie optymalnej przerwy energetycznej dla najwyższej sprawności konwersji energii. Zauważa również, tak jak autorzy wyżej przytoczonej pracy, że stabilność jonów Sn^{2+} w działających urządzeniach pozostaje dużym wyzwaniem, jednak szybko postępujące badania

zmierzają w kierunku rozwiązania tego problemu. Potencjalne strategie rozwoju obejmują nowe formuły, kontrolę morfologii, domieszkowanie chemiczne oraz skuteczną enkapsulację. Kontrowersje budzi jednak kwestia toksyczności cyny, która, mimo że szybko utlenia się do Sn^{4+} , nadal może uwalniać szkodliwe produkty uboczne. Niemniej jednak wg autora ryzyko toksyczności dotyczy głównie osób pracujących bezpośrednio z tymi materiałami, co zdarza się dosyć często w przypadku wielu innych technologii uważanych za bezpieczne. Spojrzenie na perowskit cynowy z tej perspektywy, ukazuje, że niestabilność oksydacyjna może być również zaletą. Potencjalnie toksyczny składnik zostaje zamknięty w ogniwie słonecznym, a następnie ulegnie spontanicznej degradacji do związków nieaktywnych toksykologicznie, gdy tylko wejdzie w kontakt z powietrzem [24].

Jedna z prac, które ukazały się w roku 2018 roku w *Advanced Materials* porusza bardzo ważny aspekt w rozwoju technologii perowskitowych ogniw słonecznych. Mianowicie, G. W. P. Adhyaksa i współautorzy opisują granice ziaren jako kluczowe dla wydajności cienkowarstwowych urządzeń optoelektronicznych. Jednak ich wpływ w materiałach perowskitowych halogenowych nie jest jeszcze w pełni zrozumiany. Głównym problemem z jakim mierzą się naukowcy jest trudność w identyfikacji granic ziaren, co prowadzi do sprzecznych wyników w literaturze. Techniki niekrytalograficzne mogą błędnie określać granice ziaren, a dyfrakcja elektronów odbitych (EBSD), uważana za standard, niszczy cienkowarstwowe filmy perowskitowe. W prowadzonych badaniach wykorzystano detektor EBSD w stanie stałym o 6000 razy wyższej czułości niż tradycyjne metody. Korelacja rozmiaru ziaren z czasem życia fotoluminescencji i mobilnością wykazała, że granice ziaren mają prędkość rekombinacji 1670 cm/s, która jest porównywalna z krystalicznym krzemem. Obserwacje amorficznych granic ziaren wskazują na ich wpływ na intensywność fotoluminescencji i czas życia. Może to tłumaczyć długie czasy życia i wysoką wydajność małych ziaren w filmach perowskitowych oraz sugerować nowe podejście do pasywacji granic ziaren, co poprawiłoby wydajność urządzeń optoelektronicznych [25].

Badania prowadzone przez T. Zheng i in. opublikowane w *Joule* potwierdziły, że organiczno-nieorganiczne hybrydowe perowskity to wielofunkcyjne półprzewodniki z szerokim zakresem zastosowań. Urządzenia oparte na perowskitach 3D osiągają wysoki współczynnik konwersji mocy. Ważnym aspektem jest możliwość ekonomicznej produkcji przy użyciu metod roztworowych. Zmiana małych kationów organicznych na długie cząsteczki organiczne doprowadziła do utworzenia struktury 2D, która znalazła zastosowanie w tranzystorach cienkowarstwowych oraz diodach elektroluminescencyjnych. Efektem tej pracy są heterozłącza perowskit-perowskit 3D-2D (PPPH) uzyskane poprzez prostą, lekką reakcję międzyfazową wspomaganą rozpuszczalnikiem

(SSAIR), wykorzystując roztwór jodku n-butyloamoniowego (BAI) do obróbki MAPbI₃. Zastosowanie PPPH w ogniwach słonecznych z zaawansowaną inżynierią elektryczną umożliwił eliminację kosztownej warstwy organicznej transportującej dziury oraz poprawił stabilność wobec wilgoci, temperatury i oświetlenia. Autorzy twierdzą, że otrzymana przez nich struktura PPPH stwarza możliwości zaprojektowania i rozwoju innych urządzeń optoelektronicznych [26].

Rok 2019 przyniósł pracę w *Joule* prezentującą pomysł, że jedną z kluczowych metod poprawy wydajności ogniw słonecznych z perowskitu może być dodawanie odpowiednich substancji pełniących rolę domieszek, czynników krystalizacji lub pasywacji defektów. W związku z tym, że w literaturze często stosowane są dodatki zawierające chlor, jednak ich rola nie jest w pełni zrozumiana, w niniejszej pracy zaproponowano badania nad wpływem chlorku metyloamoniowego (MACl) na perowskit oparty na formamidyniowym jodku ołowiu (FAPbI₃). Analizy przeprowadzono w oparciu o teorię funkcjonału gęstości, które pozwoliły wyjaśnić interakcję MACl z materiałem perowskitowym. Wykazano, że MACl wspomaga przejście do czystej fazy α -FAPbI₃ bez konieczności wyżarzania, a energia formowania zależy od ilości MACl. Regulacja ilości MACl pozwoliła znacząco poprawić jakość filmu perowskitowego, co przełożyło się na 63% wzrost wielkości ziaren, 33% wzrost krystaliczności oraz 4,3-krotnie dłuższą żywotność fotoluminescencji. Zaprezentowane optymalne ogniwa osiągnęły certyfikowaną wydajność 23,48% [27].

Nad problemem poprawy długoterminowej stabilności ogniw słonecznych z perowskitu jako kluczowego aspektu dla rozwoju tej technologii pochyliła się grupa naukowców w artykule z 2020 roku opublikowanym w czasopiśmie *Nature Energy*. Zauważyli, iż pomimo wielu badań prowadzonych przez naukowców na całym świecie, brakuje spójności w eksperymentalnych procedurach i raportowanych danych, co utrudnia porównywanie wyników oraz zrozumienie mechanizmów degradacji. W swojej pracy przedstawili wspólne stanowisko badaczy dotyczące testowania stabilności PSC, opierające się na protokołach International Summit on Organic Photovoltaic Stability (ISOS). Zaproponowano dodatkowe procedury uwzględniające specyficzne cechy PSC, takie jak migracja jonów, odwracalna degradacja oraz rozróżnienie degradacji środowiskowej od innych czynników. Celem sporządzonych protokołów było ujednoczenie oceny stabilności i analiza mechanizmów awarii, a także poprawa powtarzalności wyników i analiza dużych zbiorów danych. Efektem prac jest wspólne opracowanie wytycznych dotyczących testowania stabilności ogniw słonecznych z perowskitu, opartych głównie na normach ISOS stosowanych w organicznych ogniwach fotowoltaicznych (OPV), które okazały się kluczowe dla badania degradacji ogniw PSC. Protokół został

rozszerzony także o dodatkowe procedury testowe, takie jak cykle światło–ciemność (ISOS-LC), symulujące dobowy cykl, badania przy ciągłej polaryzacji w ciemności (ISOS-V) oraz testy wewnętrznej stabilności ogniów („I^o”). W pracy zdefiniowano kluczowe wskaźniki stabilności do monitorowania zmian wydajności ogniów w czasie i zaproponowano listę kontrolną dla spójnego raportowania wyników. Wytyczne te mają na celu poprawę porównywalności danych między laboratoriami i wsparcie rozwoju technologii PSC [28].

W czasopiśmie *Nature* z 2021 roku J. Jeong wraz z grupą badaczy zauważyli, że metalohalogenkowe perowskity o wzorze ABX₃, gdzie A to kation jednowartościowy (np. cez, metyloamoniowy, formamidyniowy), B to kation dwuwartościowy (np. ołów, cyna, german), a X to anion halogenkowy, są obiecującymi materiałami do cienkowarstwowych ogniów fotowoltaicznych. Spośród różnych kombinacji składników, sześcienna faza α trójjodku formamidyniowo-ołowiowego (FAPbI₃) wykazała największy potencjał jako półprzewodnik do wydajnych i stabilnych perowskitowych ogniów słonecznych. W artykule opisano zastosowanie inżynierii anionów, polegającej na dodaniu pseudohalogenkowego anionu mrówczanowego (HCOO⁻), aby zredukować defekty wakatów anionowych na granicach ziaren i powierzchni warstw perowskitowych oraz poprawić ich krystaliczność. Dzięki temu ogniwa słoneczne uzyskane przez badaczy cechuje wydajność konwersji mocy 25,6% (certyfikowane 25,2%), długoterminowa stabilność operacyjna (450 godzin) oraz wysoka wydajność elektroluminescencji (ponad 10%). Odkrycie to umożliwia eliminację licznych defektów sieciowych w perowskitach, poprawiając właściwości optoelektroniczne materiałów [29].

W 2022 roku na łamach *Advanced Materials* X. Yang i in. skoncentrowali swoje badania nad zrozumieniem właściwości ukrytych interfejsów w ogniwach fotowoltaicznych z perowskitu, ponieważ jest ono kluczowe dla poprawy ich wydajności i stabilności. Problem stanowi jednak dostęp do tych interfejsów, który jest utrudniony ze względu na ich ukryty charakter. W artykule przedstawiono nową metodę analizy tych obszarów, łącząc zaawansowane techniki spektroskopii in situ z prostą strategią lift-off. Dzięki temu zidentyfikowano podstawowe straty na interfejsach kontaktowych, związane z mikroskalowymi niedoskonałościami i niejednorodnościami halogenku ołowiu, które stanowiły główną przeszkodę w poprawie działania urządzeń. Wykazano również, że straty te można znacznie zredukować poprzez rekonstrukcję mikrostruktury wspomaganą cząsteczkami pasywacyjnymi, co w efekcie pozwala na pełne wykorzystanie potencjału urządzeń. Odkrycia te otwierają nowe możliwości zrozumienia strat wydajności i projektowania strategii pasywacji, które eliminują niedoskonałości zarówno

na powierzchniach, jak i w ukrytych interfejsach, prowadząc do znacznej poprawy działania ogniw perowskitowych [30].

A. Farag w 2023 roku wraz z zespołem badawczym w artykule opublikowanym w *Advanced Energy Materials* zauważyli, że w ostatniej dekadzie to inżynieria interfejsów między cienkimi warstwami absorbera perowskitowego, a warstwami transportującymi ładunek była kluczowa dla rozwoju perowskitowych ogniw słonecznych. W ogniwach typu p-i-n, zastosowanie warstw transportujących dziury opartych na samoorganizujących się monowarstwach (SAM-HTL) z karbazolem i grupami kotwiczącymi kwasu fosfonowego, umożliwiło tworzenie bezstratnych kontaktów, co redukuje rekombinację na styku i zwiększa wydajność konwersji energii w ogniwach pojedynczych oraz tandemowych. Dotychczas SAM-HTL były osadzane wyłącznie metodami roztworowymi. W tym artykule po raz pierwszy zaprezentowano termiczne odparowanie niemal bezstratnych warstw SAM-HTL (2PACz, MeO-2PACz i Me-4PACz) w celu zwiększenia elastyczności procesu. Wykorzystując analizę FTIR i XPS wykazano, że właściwości chemiczne SAM pozostały niezmienione w procesie termicznego odparowania, identyfikując sygnaturę monowarstwy, aby wykazać, że nadal tworzą monowarstwę na granicy ITO (tlenku indu i cyny) niezależnie od końcowej grubości filmu. Analiza danych wydajności kwantowej fotoluminescencji (PLQY) wykazała niewielką poprawę napięcia V_{OC} po odparowaniu warstw (np. z 1,253 do 1,261 V dla 2PACz), co potwierdza zachowanie bezstratnych właściwości międzyfazowych. Parametry perowskitów również wskazały na lepszą jakość interfejsu, z poprawą sprawności konwersji mocy (PCE) z 18,5% do 18,9% dla 2PACz. Dodatkowo, zwilżalność perowskitu na Me-4PACz znacznie się poprawiła, zwiększając tym samym wydajność produkcji do niemal 100%. Ponadto odparowane warstwy równomiernie osadzały się na teksturowanych powierzchniach, eliminując potrzebę dodatkowej warstwy NiO_x . Autorzy pracy podkreślają, że nowa metoda zwiększa przydatność materiałów bez utraty ich właściwości [31].

Nad kluczowym zagadnieniem stabilizacji granic ziaren i powierzchni warstwy perowskitowej w celu zwiększenia trwałości ogniw słonecznych na bazie perowskitu pochylił się J. Suo i grupa naukowców w artykule z 2024 roku w *Nature Energy*. W swoich badaniach zastosowali jodek dimetylofenylosulfoniowy (DMPEI), do modyfikacji warstw jodku ołowiu formamidyny po ich osadzeniu. Zauważyli, że tak obrabione warstwy cechowały się lepszą stabilnością pod wpływem światła, utrzymując czarną fazę α nawet po dwóch latach starzenia w warunkach otoczenia bez potrzeby enkapsulacji. Oznacza to, że perowskitowe ogniwa poddane takiej formie obróbki traciły mniej niż 1% wydajności po 4500 godzinach pracy przy stałym oświetleniu, co przełożyło się na teoretyczny czas pracy T80 wynoszący ponad dziewięć lat. Dodatkowo, ogniwa te charakteryzowały się spadkiem wydajności

mniej niż 5% w różnych warunkach starzenia, czyli 100 cykli termicznych między 25°C a 85°C oraz 1050 godzin w warunkach wilgotnego ciepła. Autorzy pracy wykazali, że pojedyncza obróbka powierzchni solą sulfoniową stabilizuje czarną fazę FAPbI_3 poprzez interakcję z powierzchnią perowskitu. Zarówno tworzenie dodatkowych struktur wewnątrzgranularnych na granicach ziaren, jak i powstanie solidnej warstwy między perowskitem a warstwą transportującą dziury (HTL) skutecznie blokują migrację jonów i chronią warstwę perowskitową przed wpływem otoczenia. Rezultatem ich pracy jest wysoka stabilność ogniw perowskitowych w trudnych warunkach, co wskazuje na ich potencjał do spełniania wymagań przemysłowych oraz stanowi konkurencję dla ogniw krzemowych stosowanych w masowej produkcji. Podkreślono także, jak ważne jest lepsze zrozumienie zastosowania tych związków chemicznych, ponieważ stwarza ono nowe możliwości rozwoju nauk o materiałach i inżynierii, co w rezultacie może doprowadzić do dalszej poprawy stabilizacji urządzeń optoelektronicznych na bazie perowskitu [32].

1.3. PRZYSZŁOŚĆ PEROWSKITOWYCH OGNIW SŁONECZNYCH

Przyszłość perowskitowych ogniw słonecznych prezentuje się obiecująco w kontekście rozwoju przyszłych technologii. Prace badawcze prowadzone przez grupy naukowców na całym świecie w dłuższej perspektywie doprowadzą do zwiększania sprawności dzięki modyfikacjom struktury materiałów, poprawie stabilności czy wprowadzeniu nowych lub zmodyfikowaniu już obecnych składów chemicznych. Ich rozwój może zrewolucjonizować rynek energii odnawialnej, przynosząc znaczące korzyści ekonomiczne również dla gospodarstw domowych. Jednak na ich drodze stoi nadal wiele wyzwań by mogły skutecznie konkurować z powszechnie stosowanymi ogniwami krzemowymi. Dzięki niskim kosztom produkcji oraz możliwościom wykorzystania w różnych, elastycznych formach, mają one potencjał do zastosowań nie tylko na dachach, ale również na oknach czy fasadach, co pozwoliłoby na zwiększenie powierzchni przeznaczonej do wytwarzania energii. Poruszenie kwestii finansowych jest niezwykle ważnym aspektem w dzisiejszych czasach. Potencjalna produkcja ogniw perowskitowych jest tańsza niż tradycyjnych ogniw, ze względu na mniejsze wymagania energetyczne w produkcji oraz prostsze procesy chemiczne. Konsekwencją tego jest możliwość powstawania prostych instalacji technologicznych co może zwiększyć szansę na dostęp do czystej energii w krajach rozwijających się. Warto również podkreślić, że niższa emisja związana z produkcją wpływa pozytywnie na cele zrównoważonego rozwoju oraz zmniejsza ślad węglowy podczas produkcji energii.

W najnowszych doniesieniach literaturowych pojawia się nowy trend, a mianowicie wykorzystanie tandemowych ogniw perowskitowych [33-37]. Uzyskując takie połączenie można zwiększyć sprawność konwersji, bardziej niż byłoby to możliwe przy użyciu pojedynczego typu ogniwa. Zakłada się, że w przyszłości ogniwa tandemowe mogą osiągnąć sprawności przekraczające nawet 30%, co znacznie zwiększyłoby opłacalność systemów fotowoltaicznych. W tegorocznych publikacjach przeglądowych poruszane są kwestię syntezy prekursorów, kryteria ich wyboru oparte na chemii, inżynierii addytywną i techniki osadzania, których celem jest nie tylko poprawa wydajności i stabilności PSC, ale także znaczne obniżenie kosztów ich produkcji [38]. Poza tym poruszane są kwestie jaką rolę odgrywają surfaktanty w nowoczesnych PSC [39]. Dzięki zaprojektowaniu wysokiej jakości heterozłączy van der Waalsa, zwiększaniu jednorodności i pokrycia nanopłytek 2D oraz opracowywaniu nowych elektrod na bazie materiałów 2D zwrócono również uwagę na możliwości dalszego rozwoju PSC przy użyciu materiałów 2D [40].

UWAGI KOŃCOWE

W niniejszej pracy przeglądowej zaprezentowano stan wiedzy na temat rozwoju nowoczesnych perowskitowych ogniw słonecznych z ostatnich dziesięciu lat. W pierwszej części rozdziału wyjaśniono pojęcie perowskitów jako rozległą i zróżnicowaną klasę związków chemicznych o specyficznej strukturze krystalicznej typu ABX_3 . Następnie zaprezentowano problemy z jakimi mierzą się naukowcy w ostatniej dekadzie, a także postępy w ich pracach eksperymentalnych. Każde nowe spojrzenie na temat poprawy stabilności, możliwości zwiększenia sprawności konwersji czy metod domieszkowania przyczynia się do rozwoju tematyki. Opisano perowskity w kontekście ich zastosowań w nowoczesnych technologiach, ze szczególnym uwzględnieniem produkcji nowej generacji perowskitowych ogniw słonecznych.

Bardzo duża liczba publikacji pojawiających się w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym świadczy o konieczności zgłębienia wiedzy w tej tematyce. To wszystko ma na celu nie tylko rozwój technologii PSC, ale również jej ekonomiczny wpływ na otoczenie. Dzięki wprowadzaniu nowych rozwiązań, takich jak np. ogniwa tandemowe, szacuje się, że w niedalekiej przyszłości możliwe będzie osiągnięcie sprawności konwersji przekraczające nawet 30%, co znacznie zwiększyłoby opłacalność systemów fotowoltaicznych. Cechą wspólną wielu autorów jest podkreślenie jak osiągnięcie wysokiej stabilności ogniw perowskitowych w trudnych warunkach, tj. wilgoci, wysokich czy niskich temperaturach jest istotne do spełnienia wysokich wymagań przemysłowych, a tym samym do komercjalizacji.

Przytoczone wybrane artykuły naukowe, zawierające wyniki badań eksperymentalnych z ostatniej dekady, wskazują na obiecującą przyszłość zastosowania perowskitów w nowoczesnych technologiach fotowoltaicznych, jednocześnie podkreślają wyzwania, z którymi w najbliższym czasie będą musieli zmierzyć się naukowcy.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] H.J. Goldschmidt, J.R. Rait, *Nature*, 1943, **152**, 356.
- [2] H.D. Megaw, *Proc. Phys. Soc.*, 1946, **58**, 133.
- [3] V.M. Goldschmidt, *Geochem. Vert. Elem.*, 1927, **7**, 8.
- [4] A. Hoffmann, *Z. Phys. Chem.*, 1935, **28**, 6.5
- [5] S. Naray-Szabo, *Naturw'ssenschaften*, 1943, **31**, 203.
- [6] H.D. Megaw, *Nature*, 1945, **155**, 484.
- [7] H.P. Rooksby, *Nature*, 1945, **152**, 304.
- [8] H.P. Rooksby, *Nature*, 1945, **155**, 484.
- [9] S. Feng, Y. Zhang, H. Hou, C. Wen, X. Dong, W. Shi, R. Lv, M. Fu, J. Liu, J. Lu, L. Duan, M. Han, B. Zheng, L. Gao, *Adv. Electron. Mater.* 2024, **10**, 2300867.
- [10] K. Kerman, S. Ramanathan, J. Baniecki, M. Ishii, Y. Kotaka, H. Aso, K. Kurihara, R. Schafranek, A. Vailionis, *Appl. Phys. Lett.* 2013, **103**, 173904.
- [11] Y. Takada, *J. Phys. Soc. Jpn.* 1980, **49**, 1267.
- [12] W. Luo, W. Duan, S.-G. Louie, M.-L. Cohen, *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 214109.
- [13] J. Fan, B. Jia, M. Gu, *Photonics Res.*, 2014, **2**, 111.
- [14] H. Chen, Z. Wei, K. Yan, Y. Yi, J. Wang, S. Yang, *Faraday Discuss.*, 2014, **176**, 271.
- [15] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, *Nat. Mater.*, 2014, **13**, 897.
- [16] M. Saba, M. Cadelano, D. Marongiu, F. Chen, V. Sarritzu, N. Sestu, C. Figus, M. Aresti, R. Piras, A. G. Lehmann, C. Cannas, A. Musinu, F. Quochi, A. Mura, G. Bongiovann, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 5049.
- [17] V. W. Bergmann, S. A. L. Weber, F. J. Ramos, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, D. Li, A. L. Domanski, I. Lieberwirth, S. Ahmad, R. Berge, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 5001.
- [18] W. Zhang, M. Anaya, G. Lozano, M. E. Calvo, M. B. Johnston, H. Míguez, H.J. Snaith, *Nano Lett.* 2015, **15**, 1698.
- [19] Z. Zhang, X. Yue, D. Wei, M. Li, P. Fu, B. Xie, D. Songa, Y. Li, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 104606.
- [20] T. Krishnamoorthy, H. Ding, C. Yan, W. L. Leong, T. Baikie, Z. Zhang, M. Sherburne, S. Li, M. Asta, N. Mathews, S. G., *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 23829.
- [21] G. Pilia, A. Mannodi-Kanakkithodi, B. P. Uberuaga, R. Ramprasad, J. E. Gubernatis, T. Lookman, *Sci Rep.* 2016, **6**, 19375.
- [22] M. Anaya, G. Lozano, M. E. Calvo, H. Míguez, *Joule* 2017, **1**, 769.
- [23] J. Zeitouny, E. A. Katz, A. Dollet, A. Vossier, *Sci. Rep.* 2017, **7**, 1766.
- [24] A. Abate, *Joule* 2017, **1**, 659.
- [25] G.W. P. Adhyaksa, S. Brittan, H. Abolinš, A. Lof, X. Li, J. D. Keelor, Y. Luo, T. Duevski, R. M. A. Heeren, S. R. Ellis, D. P. Fenning, E. C. Garnet, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1804792.
- [26] T. Zhang, M. Long, M. Qin, X. Lu, S. Chen, F. Xie, L. Gong, J. Chen, M. Chu, Q. Miao, Z. Chen, W. Xu, P. Liu, W. Xie, J.-b. Xu, *Joule* 2018, **2**, 2706.
- [27] M. Kim, G.-H. Kim, T. K. Lee, I. W. Choi, H. W. Choi, Y. Jo, Y. J. Yoon, J. W. Kim, J. Lee, D. Huh, H. Lee, S. K. Kwak, J. Y. Kim, D. S. Kim, *Joule* 2019, **3**, 2179.

- [28] M. V. Khenkin, E. A. Katz, A. Abate, G. Bardizza, J. J. Berry, C. Brabec, F. Brunetti, V. Bulović, Q. Burlingame, A. Di Carlo, R. Cheacharoen, Y.-B. Cheng, A. Colmann, S. Cros, K. Domanski, M. Duszka, C. J. Fell, S. R. Forrest, Y. Galagan, D. Di Girolamo, M. Grätzel, A. Hagfeldt, E. von Hauff, H. Hoppe, J. Kettle, H. Köbler, M. S. Leite, S. (Frank) Liu, Y.-L. Loo, J. M. Luther, C.-Q. Ma, M. Madsen, M. Manceau, M. Matheron, M. McGehee, R. Meitzner, M. K. Nazeeruddin, A. F. Nogueira, Ç. Odabaşı, A. Osherov, N.-G. Park, M. O. Reese, F. De Rossi, M. Saliba, U. S. Schubert, H. J. Snaith, S. D. Stranks, W. Tress, P. A. Troshin, V. Turkovic, S. Veenstra, I. Visoly-Fisher, A. Walsh, T. Watson, H. Xie, R. Yildirim, S. M. Zakeeruddin, K. Zhu, M. Lira-Cantu, *Nat. Energy* 2020, **5**, 35.
- [29] J. Jeong, M. Kim, J. Seo, H. Lu, P. Ahlawat, A. Mishra, Y. Yang, M. A. Hope, F. T. Eickemeyer, M. Kim, Y. J. Yoon, I. W. Choi, B. P. Darwich, S. J. Choi, Y. Jo, J. H. Lee, B. Walker, S. M. Zakeeruddin, L. Emsley, U. Rothlisberger, A. Hagfeldt, D. S. Kim, M. Grätzel, J. Y. Kim, *Nature* 2021, **592**, 381.
- [30] X. Yang, D. Luo, Y. Xiang, L. Zhao, M. Anaya, Y. Shen, J. Wu, W. Yang, Y.-H. Chiang, Y. Tu, R. Su, Q. Hu, H. Yu, G. Shao, W. Huang, T. P. Russell, Q. Gong, S. D. Stranks, W. Zhang, R. Zhu, *Adv. Mater.*, 2021, **33**, 2006435.
- [31] A. Farag, T. Feeney, I. M. Hossain, F. Schackmar, P. Fassel, K. Küster, R. Bäuerle, M. A. Ruiz-Preciado, M. Hentschel, D. B. Ritzer, A. Diercks, Y. Li, B. A. Nejjand, F. Laufer, R. Singh, U. Starke, U. W. Paetzold, *Adv. Energy Mater.* 2023, **13**, 2203982.
- [32] J. Suo, B. Yang, E. Mosconi, D. Bogachuk, T. A. S. Doherty, K. Frohna, D. J. Kubicki, F. Fu, Y. Kim, O. Er-Raji, T. Zhang, L. Baldinelli, L. Wagner, A. N. Tiwari, F. Gao, A. Hinsch, S. D. Stranks, F. De Angelis, A. Hagfeldt, *Nat. Energy* 2024, **9**, 172.
- [33] Y. Chen, Z. Yang, M. Wang, Y. Zhang, Y. Bao, L. Shi, G. Cao, L. Qin, X. Li, *Nano Energy* 2024, **13215**, 110366.
- [34] Z. Ding, C. Kan, S. Jiang, M. Zhang, H. Zhang, W. Liu, M. Liao, Z. Yang, P. Hang, Y. Zeng, X. Yu, J. Ye, *Nat Commun.* 2024, **15**, 8453.
- [35] M. R. Golobostanfard, M. Othman, D. Turkay, K. Artuk, X. Y. Chin, M. D. Mensi, D. A. Jacobs, Q. Jeangros, C. M. Wolff, A. Hessler-Wyser, C. Ballif, *Nano Energy* 2024, **131**, 110269.
- [36] Y. Pan, J. Wang, Z. Sun, J. Zhang, Z. Zhou, C. Shi, S. Liu, F. Ren, R. Chen, Y. Cai, H. Sun, B. Liu, Z. Zhang, Z. Zhao, Z. Cai, X. Qin, Z. Zhao, Y. Ji, N. Li, W. Huang, Z. Liu, W. Chen, *Nat Commun.* 2024, **15**, 7335.
- [37] F. Pei, Y. Chen, Q. Wang, L. Li, Y. Ma, H. Liu, Y. Duan, T. Song, H. Xie, G. Liu, N. Yang, Y. Zhang, W. Zhou, J. Kang, X. Niu, L. Li, F. Wang, M. Xiao, G. Yuan, Y. Wu, C. Zhu, X. Wang, H. Zhou, Y. Wu, Q. Chen, *Nat Commun.* 2024, **15**, 7024.
- [38] C. Zhang, N. G. Park, *Commun Mater* 2024, **5**, 194.
- [39] A. Alasiri, K. Zubair, S. Rassel, D. Ban, O. D. Alshehri, *Heliyon* 2024, **10**, e39141.
- [40] X. Shen, X. Lin, Y. Peng, Y. Zhang, F. Long, Q. Han, Y. Wang, L. Han, *Nano-Micro Lett.* 2024, **16**, 201.

Praca wpłynęła do Redakcji 25 października 2024 r.

