

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій
(повне найменування факультету)

Кафедра інформаційної безпеки та наноелектроніки
(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка
до дипломного проекту (роботи)
магістр

_____ (ступінь вищої освіти)

на тему Підвищення ефективності фотовольтаїчних елементів за
рахунок впровадження металевих наночастинок
_____ (назва теми)

Виконав(ла): студент(ка) II курсу,
групи БК-412м

Спеціальності 152 Метрологія та
(код і найменування спеціальності)

інформаційно-вимірювальна техніка
Освітня програма (спеціалізація)

Якість, стандартизація та сертифікація

ДУГІН В.О.

_____ (ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Керівник КОРОТУН А.В.

_____ (ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Рецензент БИСТРОВ Я.В.

_____ (ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

2023

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій
 Кафедра інформаційної безпеки та наноелектроніки
 Ступінь вищої освіти магістр
 Спеціальність 152 Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка
(код і найменування)
 Освітня програма (спеціалізація) Якість, стандартизація та сертифікація
(назва освітньої програми (спеціалізації))

ЗАТВЕРДЖУЮ
В.о. завідувача кафедри ІБтаН
Андрій КОРОТУН
 « » 2023 року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЄКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТА(КИ)

ДУГІНА Віталія Олександровича
(ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

1. Тема проєкту (роботи) Підвищення ефективності фотовольтаїчних елементів за рахунок впровадження металевих наночастинок / Increasing the efficiency of photovoltaic cells due to the insertion of metal nanoparticles

керівник проєкту (роботи) к.ф.-м.н., доцент, КОРОТУН Андрій Віталійович,
(науковий ступінь, вчене звання, ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

затверджені наказом закладу вищої освіти від «28» листопада 2023 року №471

2. Строк подання студентом проєкту (роботи) 11.12.2023
 3. Вихідні дані до проєкту (роботи) металеві наночастинки різної геометрії, параметри наночастинок та речовини батарей

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)
Фізико-технічні характеристики сучасних сонячних елементів із плазмонними наночастинками

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень, кількість слайдів, плакатів)
Презентація доповіді (в MS PowerPoint), 15 слайдів.

6. Консультанти розділів проєкту (роботи)

Розділ	ПРИЗВИЩЕ, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	прийняв виконане завдання
1 – 2	КОРОТУН А.В., професор, в.о. зав. кафедри ІБтаН	04.09.2023	05.12.2023
Нормоконтроль	КОРОЛЬКОВ Р. Ю., доцент кафедри ІБтаН		08.12.2023

7. Дата видачі завдання «04» вересня 2023 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проєкту (роботи)	Строк виконання етапів проєкту (роботи)	Примітка
1.	Збір та аналіз інформації про сучасні сонячні батареї та стан досліджень у плазмонній фотовольтаїці	04.09.23 – 18.09.23	виконано
2.	Систематизація літературних даних	19.09.23 – 24.09.23	виконано
3.	Складання і затвердження наукового завдання	25.09.23 – 27.09.23	виконано
4.	Формування та уточнення наукового завдання	27.09.23 – 28.09.23	виконано
5.	Одержання частотних залежностей ефективностей поглинання розсіювання, радіаційної ефективності та коефіцієнта відбивання для сонячних батарей із вбудованими наночастинками сферичної та дискової форми	29.09.23 – 15.10.23	виконано
6.	Складання процедури розрахунку	16.10.23 – 31.10.23	виконано
7.	Одержання чисельних розрахунків та їх аналіз	01.11.23 – 13.11.23	виконано
8.	Оформлення графічної частини	14.11.23 – 19.11.23	виконано
9.	Оформлення ПЗ	20.11.23 – 30.11.23	виконано

Студент(ка)

_____ Віталій ДУГІН
(підпис) (Ім'я ПРИЗВИЩЕ)

Керівник проєкту (роботи)

_____ Андрій КОРОТУН
(підпис) (Ім'я ПРИЗВИЩЕ)

АНОТАЦІЯ

Пояснювальна записка до магістерської роботи: 78 с., 3 табл., 18 рис., - дод., 168 джерел.

СОНЯЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ, СФЕРИЧНІ ТА ДИСКОВІ НАНОЧАСТИНКИ, РАДІАЦІЙНА ЕФЕКТИВНІСТЬ, ЕФЕКТИВНІСТЬ ПОГЛИНАННЯ І РОЗСІЮВАННЯ, КОЕФІЦІЄНТ ВІДБИВАННЯ

Мета роботи: дослідження розмірно-частотних залежностей ефективностей поглинання і розсіювання, радіаційної ефективності та коефіцієнтів відбивання сонячних батарей із вбудованими сферичними та дисковими наночастинками.

Об'єкт та предмет дослідження: об'єктом дослідження виступають плазмонні наночастинки різної геометрії, що застосовуються у сонячних елементах; предметом дослідження є оптичні властивості сферичних і дискових наночастинок із точки зору покращення характеристик сонячних батарей.

Методи дослідження: розрахунково-аналітичний.

Результати: результатом дослідження є аналітичні вирази для ефективностей поглинання і розсіювання, радіаційної ефективності та коефіцієнта відбивання та розрахунки залежностей цих величин від частоти і розмірів наночастинок.

Рекомендації щодо впровадження: робота носить фундаментальний характер, проте деякі її результати можуть бути використані для покращення технічних характеристик сучасних елементів фотовольтаїки.

Практична цінність: досліджено вплив розміру і геометрії наночастинок на можливість покращення технічних характеристик сонячних елементів.

ABSTRACT

Explanatory note for the master's thesis: 78 p., 3 tables, 18 figures, - appendices, 168 sources.

SOLAR ELEMENT, SPHERICAL AND DISC NANOPARTICLES, RADIATION EFFICIENCY, ABSORPTION AND SCATTERING EFFICIENCY, REFLECTION COEFFICIENT

Objective of the study: investigation of size-frequency dependencies of absorption and scattering efficiencies, radiation efficiency, and reflection coefficients of solar panels with embedded spherical and disc nanoparticles.

Object and subject of the research: the object of the study is plasmonic nanoparticles of various geometries used in solar elements; the subject of the study is the optical properties of spherical and disc nanoparticles in terms of improving the characteristics of solar panels.

Research methods: computational-analytical.

Results: the results of the study include analytical expressions for absorption and scattering efficiencies, radiation efficiency, and reflection coefficient, as well as calculations of the dependencies of these parameters on the frequency and sizes of nanoparticles.

Recommendations for implementation: the work is of a fundamental nature, but some of its results can be used to improve the technical characteristics of modern photovoltaic elements.

Practical value: the influence of the size and geometry of nanoparticles on the potential improvement of the technical characteristics of solar elements has been investigated.

ЗМІСТ

	С.
Вступ.	7
1 Плазмонно-підсилені сонячні елементи з металевими наночастинками.	9
1.1 Загальні уявлення про сучасні сонячні батареї.	9
1.2 Металеві наночастинки.	11
1.2.1 Оптичні властивості металевих наночастинок.	12
1.2.2 Методи одержання металевих наночастинок.	18
1.3 Плазмонні явища в органічних сонячних батареях.	21
1.3.1 Підсилення електричних полів в околі наночастинок	23
1.3.2 Підвищення стабільності фотоактивних шарів за рахунок впровадження в них металевих наночастинок.	30
1.4 Плазмонні явища у перовскітних сонячних елементах.	32
2 Фізико-технічні характеристики сонячних батарей із впровадженими металевими наночастинками різної форми.	38
2.1 Оптичне поглинання в сонячних елементах	38
2.2 Загальні співвідношення.	46
2.3 Ансамбль сферичних наночастинок, впроваджених в матричне середовище сонячної батареї.	47
2.4 Ансамбль дискових наночастинок, впроваджених у матричне середовище сонячної батареї.	49
2.5 Результати розрахунків та їх обговорення	51
Висновки.	60
Перелік джерел посилань.	61

ВСТУП

Спектральне перенесення випромінювання між частинками широко застосовується у багатьох областях (наприклад, у сфері збереження енергії [1–4], використання космічних апаратів [5,6], біоінженерії [7] та морського дистанційного зондування [8]). Прикладами середовищ з дисперсними наночастинками є тонкоплівкові сонячні елементи з металевими наночастинками, нанорідинами, покриттями з радіаційним охолодженням тощо [9–12].

Тонкоплівкові сонячні елементи розглядаються як важлива альтернатива звичайним сонячним елементам на моно- та полікристалічних кремнієвих пластинах через їх низьку вартість [13]. У той же час тонкоплівкові сонячні елементи сильно обмежені в практичному застосуванні внаслідок слабого поглинання видимого світла [14]. Додавання металевих наночастинок до шару поглинання в таких сонячних елементах і використання ефекту локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (LSPR) є ефективним засобом підвищення ефективності поглинання світла розглянутими сонячними елементами. Ефект LSPR відноситься до колективних коливань вільних електронів на поверхні металевих наночастинок під дією фотонів, що падають [15]. У резонансному стані енергія падаючих фотонів ефективно перетворюється на колективну енергію коливань вільних електронів на поверхні наночастинок, що призводить до таких ефектів, як сильне розсіювання, підсилення локального поля тощо [16]. Збудження плазмонів також корисне для сонячних елементів, які, з одного боку, служать потужним центром розсіювання падаючих фотонів, а з іншого – створюють сильне локальне електричне поле поблизу частинки, здатне посилювати дисоціацію екситонів [17]. У роботі [18] досліджувався поглинаючий шар Si, у який були вбудовані наночастинки Ag. При цьому було виявлено, що отримана структура характеризується більшим поглинанням світла, ніж звичайні сонячні тонкоплівкові елементи.

Впроваджені в поглинаючий шар сонячної батареї хаотично розташовані сферичні металеві наночастинки є ансамблем частинок. До такого ансамблю застосовуватимемо статистичне усереднення за розмірами [19], у якому можна розглядати розсіювання від деякої «ефективної» частки, характеристики якої мають статистичну природу [20]. Такий підхід дозволяє позбутися необхідності розглядати деталі тонкої структури спектрів розсіювання та поглинання.

Тому дослідження оптичних властивостей ансамблів металевих наночастинок різного складу та морфології, вбудованих у тонкоплівкові кремнієві та органічні сонячні елементи, є актуальною задачею.

1 ПЛАЗМОННО-ПІДСИЛЕНІ СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ З МЕТАЛЕВИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ

1.1 Загальні уявлення про сучасні сонячні батареї

Поточна енергетична криза в поєднанні з глобальним потеплінням і забрудненням повітря в останні десятиріччя, викликане традиційним викопним паливом, вказує на нагальну потребу в розвитку економічно ефективного і великомасштабного екологічно стабільного виробництва, зокрема зелених енергетичних технологій. Щоб уникнути енергетичної кризи, відновлювані природні джерела енергії, такі як сонячна енергія, енергія припливів і вітру вважаються як потенційними кандидатами для використання [21]. Розвиток сонячної енергетики (перетворення фотоелектричної енергії) є найбільш багатообіцяючою альтернативою, оскільки сонячне світло є довгостроковим стійким, екологічно чистим і багатим на можливості для виробництва електричної енергії [22–27]. Неорганічні сонячні батареї, такі як традиційні кремнієві (Si) або арсенід-галієві, як відомо, збирають сонячне світло та перетворюють його на електричну енергію, досягаючи високої ефективності передачі електроенергії (PCE) і чудової екологічної стабільності [22, 28]. Хоча нині неорганічні сонячні батареї займають основну частку ринку фотоелектричної енергії, їхні високотратні методи вирощування кристалів не дозволяють генерувати енергію за низькою ціною, порівнянною з викопним паливом.

Тонкоплівкові сонячні батареї, особливо органічні сонячні батареї (OSC) і перовскітні сонячні батареї (PeSC), протягом багатьох років привертати увагу як потенційні методи генерації енергії у великих масштабах за допомогою простого процесу її перетворення [29–39]. Зокрема, вони мають виняткові характеристики, такі як сумісність з процесом «рулон-на-рулон», гнучкість і легкість, які є кращими ніж відповідні характеристики неорганічних сонячних елементів [40–43]. Крім того, останніми роками стрімко підвищується ефективність передачі електроенергії OSC та PeSC [44–47]. На сьогоднішній день PCE одноперехідних і тандемних OSC

покращено до 17,3% [48] і 16,35% [49] відповідно, тоді як PCE з PeSC досяг відносно високого значення 25,2%, сертифікованого Національною лабораторією відновлюваної енергетики (NREL), що відповідає сонячним елементам на основі Si.

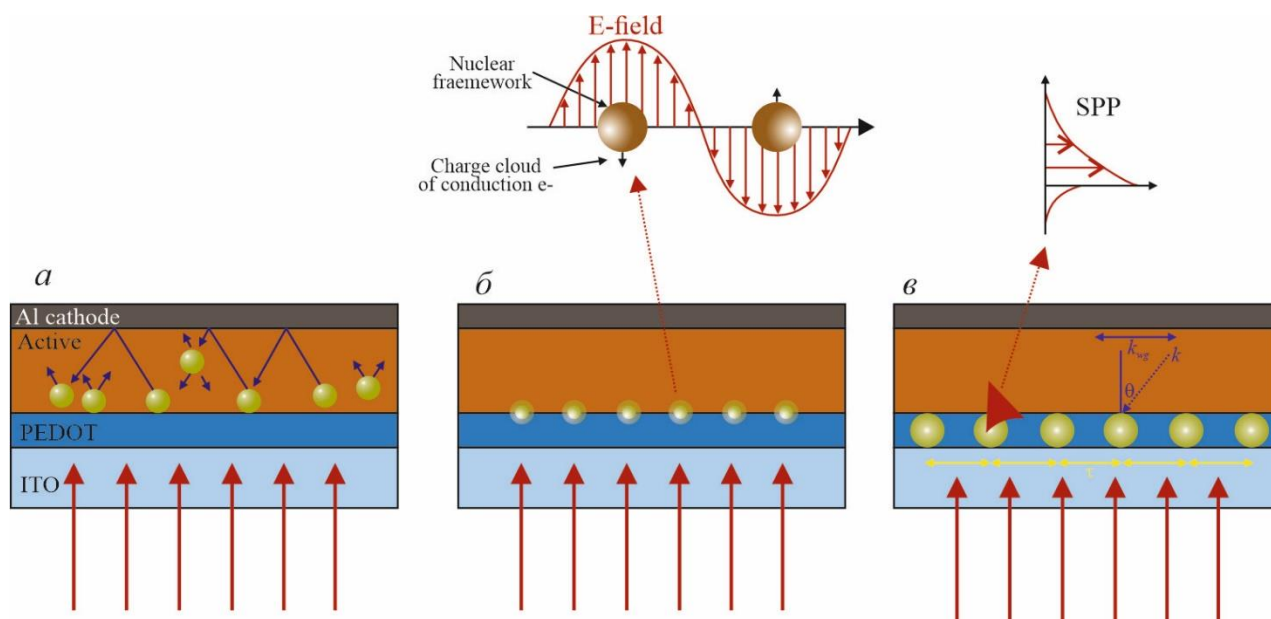
Домінуючим фактором для реалізації високоефективних сонячних елементів є збалансування поглинання світла та екстракції фотогенерованих екситонів [50]. Загалом довжина дифузії в органічних напівпровідниках, оброблених розчином, набагато менша, ніж у полікристалічних неорганічних матеріалів [51]. Тому фотоактивні шари, а саме спряжені полімери або похідні фулерену, в OSC зазвичай дуже тонкі, порядку 100 нм, щоб компенсувати низьку швидкість збирання екситонів, спричинену малою довжиною дифузії [52, 53]. У цьому випадку слід вивчати ефективні підходи для максимізації збору світла в діапазоні сонячного спектру та досягнення високих PCE із зменшеною товщиною поглинача [54, 55]. Проте, через малі фізичні розміри OSC, переважаючі стратегії, що використовуються в неорганічних сонячних елементах для посилення збору світла, такі як текстуровані піраміди, не підходять для OSC і потребують подальшої модифікації. Навпаки, перовскітові плівки мають велику довжину дифузії до 1 мкм і чудову амбіполярну транспортну здатність [56], що скасовує суворе правило товщини. Незважаючи на те, що PeSC реалізували ефективний збір світла за допомогою планарних архітектур пристроїв, а також відносно товстого поглинача (~500 нм), все ж фактично отримані PCE з PeSC все ще нижчі за теоретичну межу, подальше вдосконалення таких батарей є актуальним [57].

Включення плазмонних металевих наночастинок (НЧ) є найбільш багатообіцяючою стратегією для ефективного покращення збору світла в OSC та PeSC [58–64]. Металеві НЧ можуть суттєво підвищити оптичне поглинання пристроїв без впливу на архітектуру пристрою завдяки збудженню локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (LSPR) і ефекту розсіювання світла в дальньому полі [65,66]. Крім того, вони також були досліджені для покращення електричних характеристик, включаючи дисоціацію екситонів, транспорту заряду та збирання в пристроях [67–70]. Надалі розглянемо характеристики металевих НЧ

та їх застосування у високоефективних OSC та PeSC, та обговоримо плазмоні властивості металевих НЧ разом із методами їх виготовлення та контролю розмірів і форм.

1.2 Металеві наночастинки

Металеві наночастинки протягом десятиліть привертають значну увагу через їхні незвичайні оптоелектронні та хімічні властивості [71–73]. Враховуючи різноманітні типи підсилень у плазмонних OSC та PeSC, необхідно зрозуміти походження цих особливостей. По суті, коли розмір металевих, НЧ є меншим за довжину падаючої хвилі має місце сильна взаємодія між вільними електронами в металевих НЧ та електромагнітним випромінюванням [74]. Плазмони — це колективні коливання вільних електронів, які супроводжуються утворенням диполів, локалізованих поблизу поверхонь металевих НЧ, що виникають внаслідок сильної взаємодії з падаючим світлом [75]. Металеві наночастинки використовувалися в буферних шарах, фотоактивних шарах або на межах OSC і PeSC для збільшення густини струму короткого замикання PCE, що виникає внаслідок посилення поглинання [76–81]. Зокрема, включення металевих наночастинок може посилити збір світла в OSC і PeSC за рахунок двох механізмів: плазмонного підсилення ближнього поля та збільшення поперечного перерізу розсіювання вперед, як показано на рис. 1.1 [23]. Довжина хвилі плазмонного резонансу залежить від розміру, форми частинок та навколишнього діелектричного середовища. Плазмонне захоплення світла в OSC та PeSC і можливі стратегії контролю розміру та форми металевих розглядаються надалі.



a - плазмонний ефект розсіювання світла; *б* - ефект локалізованого поверхневого плазмонного резонансу; *в* - збудження поверхневого плазмонного поляритону 2D періодичного масиву НЧ на межі розділу НЧ/фотоактивний шар.

Рисунок 1.1 - Плазмонний механізм захоплення світла в OSC на основі металевих наночастинок

1.2.1 Оптичні властивості металевих наночастинок

Металеві НЧ показують сильне поглинання в ультрафіолетовому і видимому діапазонах, розподіляючись у межах смуги поглинання активного шару OSC та PeSC, таких як спряжені полімери та перовскітні матеріали. Таким чином, використання металевих наночастинок або всередині буферних/активних шарів, або між інтерфейсами пристроїв OSC і PeSCs може ефективно підсилити захоплення світла шляхом збільшення довжини оптичного шляху для збору світла. Фізичне походження підсиленого поглинання викликане плазмонами, які є когерентними коливаннями вільних електронів провідності, збуджених падаючим світлом. Зокрема, для металевих НЧ з розмірами, близькими або меншими за

довжину хвилі падаючого світла, відчувається сильна взаємодія між вільними електронами провідності в НЧ та електромагнітними полями. Зв'язані коливання електромагнітного поля та електронів, що коливаються, визначаються як LSPR [82]. Коли відбувається посилення резонансного локалізованого поля, поблизу плазмонних металевих НЧ генерується діпольне поле. Це поле призводить до сильних ближніх полів за межами частинок, збільшуючи поперечні перерізи розсіювання та поглинання світла при захопленні світла як в OSC, так і в PeSC [24, 50].

Якщо розмір металевої НЧ менший за довжину хвилі падіння, поперечні перерізи розсіювання (σ_{sc}) і поглинання (екологічна стабільність σ_{abs}) надаються з квазістатичного наближення за допомогою таких рівнянь [68]:

$$\sigma_{sc} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 |\alpha|^2, \quad (1.1)$$

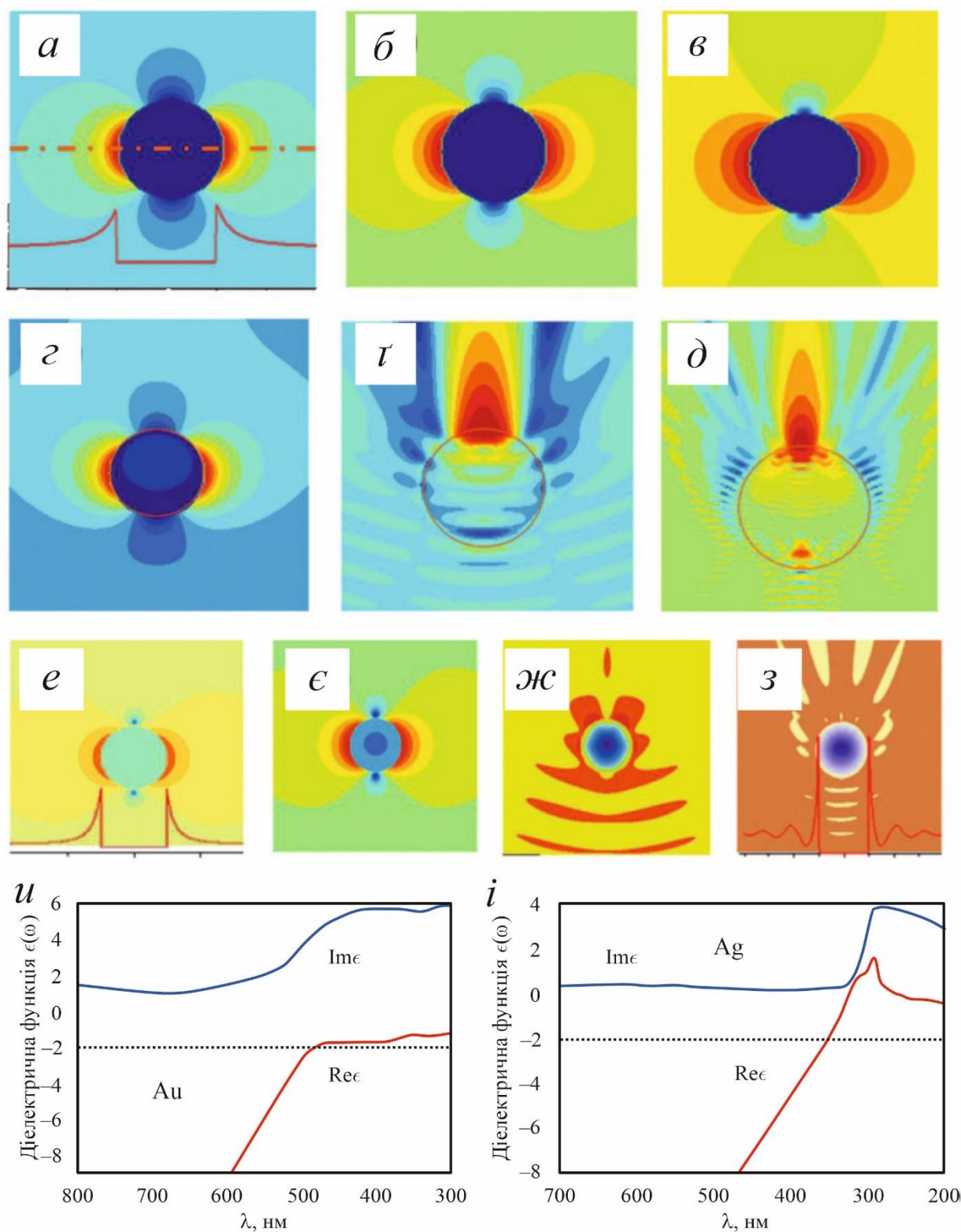
$$\sigma_{abs} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}(\alpha) \quad (1.2)$$

де $\alpha = 3V(\tau - \tau_m) / (\tau + 2\tau_m)$ – поляризованість металевої НЧ, а λ – довжина хвилі падаючого світла. Для сферичних НЧ поляризованість можна розрахувати за допомогою виразу $\alpha = 4\pi r^3 (\tau - \tau_m) / (\tau + 2\tau_m)$. Тут τ і τ_m – діелектрична проникність плазмонної НЧ і матричного середовища, а V – об'єм металевої НЧ відповідно. На рис. 1.2 детально показано розподіл електромагнітного поля плазмонних металевих НЧ в залежності від розміру та навколишнього середовища [84]. Можна зробити висновок, що коли частота світла є такою, що $\tau \approx -2\tau_m$, металеві НЧ демонструють максимальну поляризованість і ППР. Однією винятковою характеристикою ППР є підсилене електромагнітне поле через сильний локальний резонанс, що призводить до ефективної концентрації світла з коефіцієнтами підсилення до 100. Плазмонні поля, що оточують металеві НЧ, експоненціально залежать від відстані від НЧ. Частота резонансу та довжини

розпаду плазмонів визначаються матеріалами металевих НЧ, розмірами, геометричними формами та конфігураціями металевих НЧ, а також оптичними параметрами навколишнього середовища, що забезпечує можливість налаштування процесу.

З виразів (1.1) і (1.2) зрозуміло, що розмір частинки, процеси поглинання і розсіювання, визначаючи, чи функціонують металеві НЧ як центри розсіювання або локальні підсилювачі електромагнітного поля, або виконують обидві зазначені функції. На рис. 1.1 класифіковано фізичні принципи, що призводять до покращення плазмонних властивостей OSC. Покращення продуктивності пристрою можна віднести до модифікацій оптоелектричних властивостей. Зокрема, малі металеві НЧ діаметром 5–20 нм можна використовувати як субхвильові антени. У цьому випадку домінує посилене поглинання за рахунок збудження ППР. Локальне плазмонне поле в фотоактивному шарі OSC та PeSC посилює поглинання та, відповідно, дисоціацію екситонів. На відміну від цього, частинки відносно більшого діаметру (>50 нм) діють як субхвильові розсіювачі у фотоелектричних застосуваннях.

За цієї обставини посилене поглинання залежить від збільшення довжини оптичного шляху, спричиненого повторним випромінюванням світла всередині пристрою. Проте, якщо частинка занадто велика, мультипольні коливання будуть посилюватися, що знижує ефективність розсіювання Q_{sca} . Крім того, коли розмір частинки перевищує критичний з огляду на застосовність наближення Релея, ширина резонансу буде збільшуватись і зміщуватись в бік менших частот. Загалом менші частинки переважно поглинають фотони, тоді як більші частинки ефективніше розсіюють світло. Ефективність розсіювання (Q_{sca}) можна описати співвідношенням: $Q_{sca} = \sigma_{sca} / (\sigma_{sca} + \sigma_{abs})$ [40]. Хоча плазмонні НЧ забезпечують ефективне посилення ближнього поля та розсіювання, необхідно гарантувати, що поглинання плазмонними НЧ є мінімальним, особливо для малих частинок. Поглинання плазмонними НЧ не може викликати фотострум; таким чином, σ_{sca} має переважати σ_{abs} .



Розподіл електричного поля плазмонних металевих НЧ в залежності від розміру (а-д) і навколишнього середовища (е-з) відповідно; *u*, *i* - діелектрична функція для малих НЧ Au та Ag.

Рисунок 1.2 - Розподіл електричного поля та діелектрична функція для металевих НЧ

На відстані r від центру сферичних металевих НЧ максимальне підсилення поля від збуджених ППР у непоглинаючому середовищі можна виразити співвідношенням [65]:

$$\eta_{\max} = \left| 1 + \frac{\alpha(\omega)}{2\pi r^3} \right|^2 \quad (1.3)$$

де ω – частота падаючого світла.

Крім того, металеві наночастинки також можуть складатися в періодичну структуру, що застосовується в органічних фотовольтаїках (OPV), як показано на рис. 1.1, в. Тут падаюча електромагнітна хвиля збуджує резонансні моди розсіювання, які є поверхневими плазмон-поляритонами (SPP) на межі розділу фотоактивного шару НЧ. Крім того, масив двовимірних (2D) металевих наночастинок може розсіювати світло, яке поєднується з світлом, що розповсюджується або хвилевідними модами [86, 87]. Імпульс фотонів у площині можна обчислити за рівнянням $q \frac{2\pi}{\tau}$, де τ - крок, а $q = (\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots)$ - порядок дифракції. У цьому випадку вхідне світло може поєднуватися в хвилевідні моди шляхом узгодження імпульсу за наступних умов [88]:

$$k_{wg} = k \sin \nu + q \frac{2\pi}{\tau} \quad (1.4)$$

де k_{wg} являє собою імпульс зв'язку;

$k \sin \nu$ - імпульс падаючого світла в площині.

Геометрична морфологія масивів металевих наночастинок, така як їх період і розмір, повинна бути добре контрольована, щоб забезпечити оптимальне перетворення імпульсу та подальше посилення і поглинання в пристроях.

Дійсно, в роботі [89] досліджувався вплив випадкових і періодичних конфігурацій частинок на підсилення світлового поля плазмонного резонансу. Підсилення екстинкції та ширший плазмонний резонанс спостерігалися в НЧ із підвищеним розупорядкуванням, що можна було б віднести до ґраткових втрат, які

виникають через дифракцію. Розрахунки моделювання методом FDTD продемонстрували збільшення більш ніж на два порядки величини для випадкових шаблонів нанодисків; проте, таких гарячих точок було менше. Випадково розподілені наночастинки обробленими розчином є одним із найдешевших підходів до покращення збору світла сонячними елементами, яким віддають перевагу в промисловому застосуванні.

Відмітимо, що спектр електромагнітного резонансу НЧ благородного металу розподіляється в діапазоні від видимої до інфрачервоної (ІЧ) області, що є привабливим для OSC та PeSC. Тому НЧ срібла і золота десятиліттями активно використовувалися. Інші металеві НЧ також можуть проявляти плазмонні властивості; зокрема, НЧ алюмінію демонструють обмежене поглинання через їх ефективно зменшені втрати на відбиття внаслідок високої резонансної частоти [50, 90]. Крім того, НЧ міді з відповідними закриваючими агентами для покращення стабільності на повітрі також використовувалися в OSC [91, 92].

Відповідно до розташування плазмонних металевих НЧ, які використовуються на передній або задній панелі пристрою, їх інтеграцію в OSC і PeSC можна розділити на такі категорії: шари транспортування заряду, фотоактивні та міжінтерфейсні [50, 86]. Ці категорії істотно відрізняються за принципом підсилення поглинання за участі плазмонних НЧ. Розташування металевих НЧ на передній або задній панелі пристроїв є потенційним вибором для плазмонного розсіювання, оскільки вони можуть ефективно ізолювати електричну активність активного шару та оптичні властивості НЧ і уникнути руйнівної інтерференції. Металеві НЧ можуть бути інтегровані в шари транспортування заряду, фотоактивний шар або міжінтерфейсний шар в OSC. Потрібно також зазначити, що включення НЧ у фотоактивний шар може призвести до покращення структурної довговічності з меншою швидкістю деградації під дією освітлення [93] та подальшому підвищенню продуктивності. Підвищення продуктивності пристрою за зміни фізичних механізмів роботами плазмонних OSC при модифікаціях у морфологічних, електричних та оптичних характеристиках були досліджені в [94]. Зокрема, модифікації електричних властивостей OSC, таких як

генерація екситонів, перенесення гарячих носіїв і вилучення заряду, зіграли важливу роль у покращенні продуктивності, спричиненому покращеною напруженою холостого ходу (V_{oc}), коефіцієнтом заповнення (FF) і генерацією фотоструму. Щодо PeSC, лише деякі дослідницькі зусилля були присвячені застосуванню плазмоніки і результати загалом подібні до тих, що отримано для OSC. Очікується, що PeSC з плазмонними НЧ розглядатимуться з повним врахуванням електричних та оптичних ефектів. Крім того, полімерні сонячні батареї (PSC) повинні викликати особливе занепокоєння через їх нестабільність у навколишньому середовищі, особливо при включенні наночастинок Al або Ag [95].

1.2.2 Методи одержання металевих наночастинок

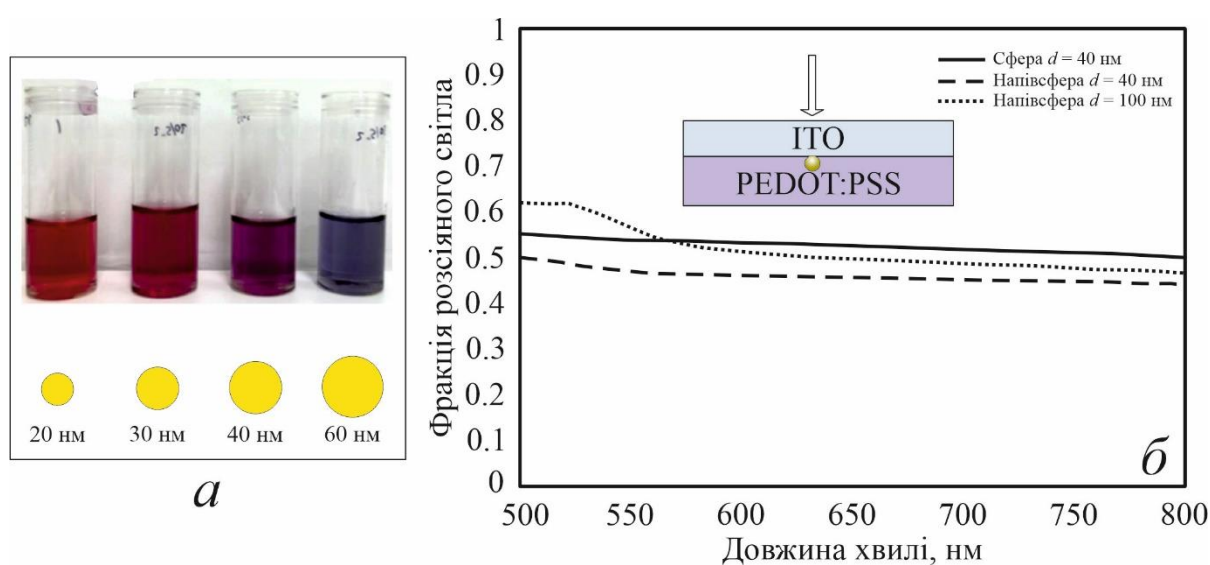
Структурні параметри металевих наночастинок мають велике значення для керування процесом збудження, захоплення та взаємодії фотонів у OSC та PeSC. На сьогоднішній день використовується значна кількість технологій виготовлення плазмонних НЧ з контрольованою морфологією [63, 96, 97]. НЧ із різними формами та морфологіями демонструють чіткі оптичні відгуки, які виникають внаслідок колективних коливань, що викликають SPR та плазмонне розсіювання. Доступність методів мікро- та нанофабрикації з великими масштабами та низькою вартістю є вирішальним моментом для комерційного застосування фотоелектричних модулів. У цьому розділі обговорюється кілька методів виготовлення універсальних і масштабованих металевих наночастинок із широким діапазоном розмірів, форм і високого виходу, що застосовуються в OSC і PeSC, таких як технології хімічного синтезу, методи лазерної абляції та метод термічного відпалу.

У технологіях хімічного синтезу наночастинки металів синтезуються переважно шляхом відновлення прекурсорів з контрольованим аспектичним співвідношенням. Водні методи підготовки [98, 99] зазвичай використовуються для

виготовлення наночастинок з розмірами меншими за 10 нм та 10–40 нм у діаметрі відповідно. У цих методах завжди дотримуються завершення процесів обміну лігандів, щоб уникнути агрегації в процесі росту [100]. Наприклад, галогеніди Au зазвичай використовуються як попередники для синтезу наночастинок Au, які отримують розчиненням маси Au в царській горілці з утворенням золотохлористої кислоти або в ціаніді металу з утворенням хлориду золота. У цьому випадку введення відповідного відновника є важливим для отримання однорідних НЧ з вузьким розподілом розмірів [63, 101]. Зокрема, цитрат часто використовується як відновлювач при виготовленні НЧ Au зі сферичною морфологією [102, 103]. Шляхом регулювання співвідношення концентрації цитрату та прекурсора Au можна регулювати діаметр сферичної наночастинок Au, про що вказує зміна кольору розчинів (рис. 1.3, а). Результати розрахунків розсіювання світла НЧ впровадженими у шари полі-(3,4-етилendioкситіофен):полі-(стиролсульфонат) (PEDOT:PSS) представлено на рис. 1.3, б.

Крім того, методи лазерної абляції зазвичай використовуються для отримання структур металевих НЧ в OSC та PeSC з метою збудження ППР або плазмонного розсіювання [104]. У цьому методі тверда мішень, диспергована в рідкому середовищі, обробляється імпульсним пікосекундним або фемтосекундним лазером [105] для отримання плазмонних НЧ, які є привабливими кандидатами для включення в OSC та PeSC, особливо до фотоактивного шару [106, 107]. Перевага цього методу полягає в легкому виробництві великої кількості НЧ, вільних від непотрібних реагентів, таких як стабілізатори, поверхнево-активні речовини та шари пасивації, порівняно з методами хімічного синтезу [108, 109]. Потрібно зазначити, що поверхнево-активні речовини на поверхні НЧ, можливо, прискорюють небажане гасіння екситонів через безвипромінювальну передачу енергії між НЧ та активними шарами; таким чином спостерігається знижений плазмонний ефект. Повідомлялося, що ефективність фотоперетворення знижується після додавання хімічно синтезованих Au НЧ без блокування у фотоактивному шарі [109]. Навпаки, лазерно абляційні НЧ Ag, леговані активним шаром OSC, можуть викликати підвищену стабільність фотодеградації [70]. Проте,

монодисперсні колоїди металевих НЧ за допомогою цієї методики отримати важко [105, 106]. В роботі [107] повідомлялося про Au НЧ, утворені фемтосекундною лазерною абляцією в колоїдному розчині з металеві мішені Au, дисперговані в комірці Pyrex і покриті етанолом. В роботі [110] продемонстровано надчисті дисперговані у воді наночастинки Au, отримані шляхом генерації континууму світлового спектру fs-white у колоїдних розчинах для точного контролю розміру. Розподілені наночастинки з вузьким розподілом за розмірами з переважно сферичною формою показали підвищену стабільність без осідання протягом місяців.



а - розчини НЧ золота з розмірами 20, 30, 40 і 60 нм; б - ефекти розсіювання світла вбудованої сфери Au діаметром 40 нм, півсфери Au діаметром 40 нм і півсфери Au діаметром 100 нм у шарах PEDOT:PSS [63].

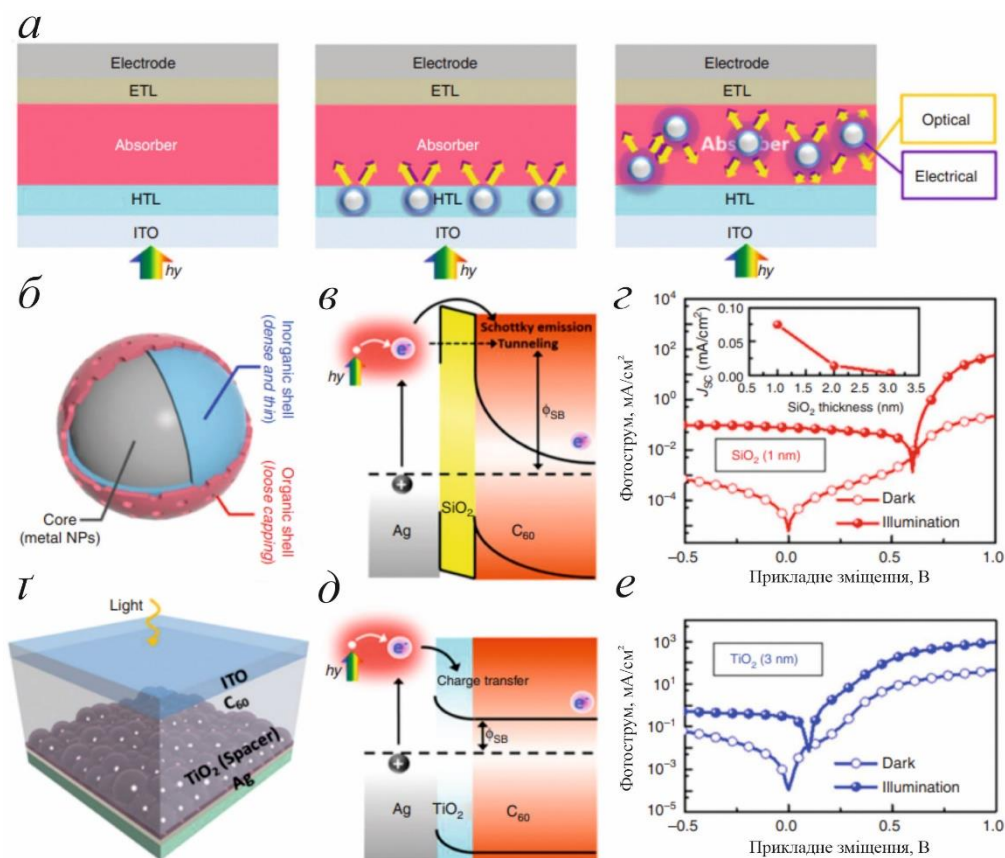
Рисунок 1.3 - Характеристики наночастинок Au, синтезованих за допомогою хімічної технології.

Іншим привабливим методом виробництва металевих НЧ є метод термічного відпалу в поєднанні з традиційними методами осадження для виготовлення різних рисунків НЧ на різних позиціях в OSC і PeSC [111–113]. В роботі [114]

повідомлялося про біметалічні НЧ Au та Ag з унікальною структурою ядро-оболонка, отриманих за допомогою техніки УФ-фотоактивації. У цьому методі НЧ Au функціонували як затравкові частинки та каталізували відновлення іонів Ag під УФ-опроміненням для отримання біметалічних НЧ із конфігурацією Au(ядро)–Ag(оболонка) [114]. В роботі [115] продемонстроване просте спільне випаровування тонких плівок Au та Ag на підкладку з оксиду індію та олова (ІТО) з подальшим методом вакуумного термічного відпалу для створення НЧ зі сплаву Au–Ag із регульованим молярним співвідношенням.

1.3 Плазмонні явища в органічних сонячних батареях

Металеві НЧ, об'єднані з поодинокими або тандемними осередками OPV, значно покращують оптичне поглинання пристроїв внаслідок захоплення світла, викликаного переважно збудженням SPR в малих НЧ або розсіюванням світла в дальній зоні великими НЧ [65]. Крім того, було продемонстровано, що застосування металевих НЧ в OSC покращує електричні характеристики, включаючи дисоціацію екситонів, транспорт та збір заряду [67–70]. Ці ефекти покращують продуктивність пристрою в різних конфігураціях плазмонних НЧ, коли вони використовуються у фотоактивному шарі або буферному шарі (шарі транспортування заряду), як показано на рис. 1.4 [116]. Загалом, оптимізація продуктивності пристрою досягається шляхом коригування матеріалів, геометричних форм, розподілу розмірів і топологічного розподілу плазмонних НЧ в архітектурі пристрою, що може передбачатися теоретичним моделюванням, зокрема таким як FDTD [25, 76, 117].

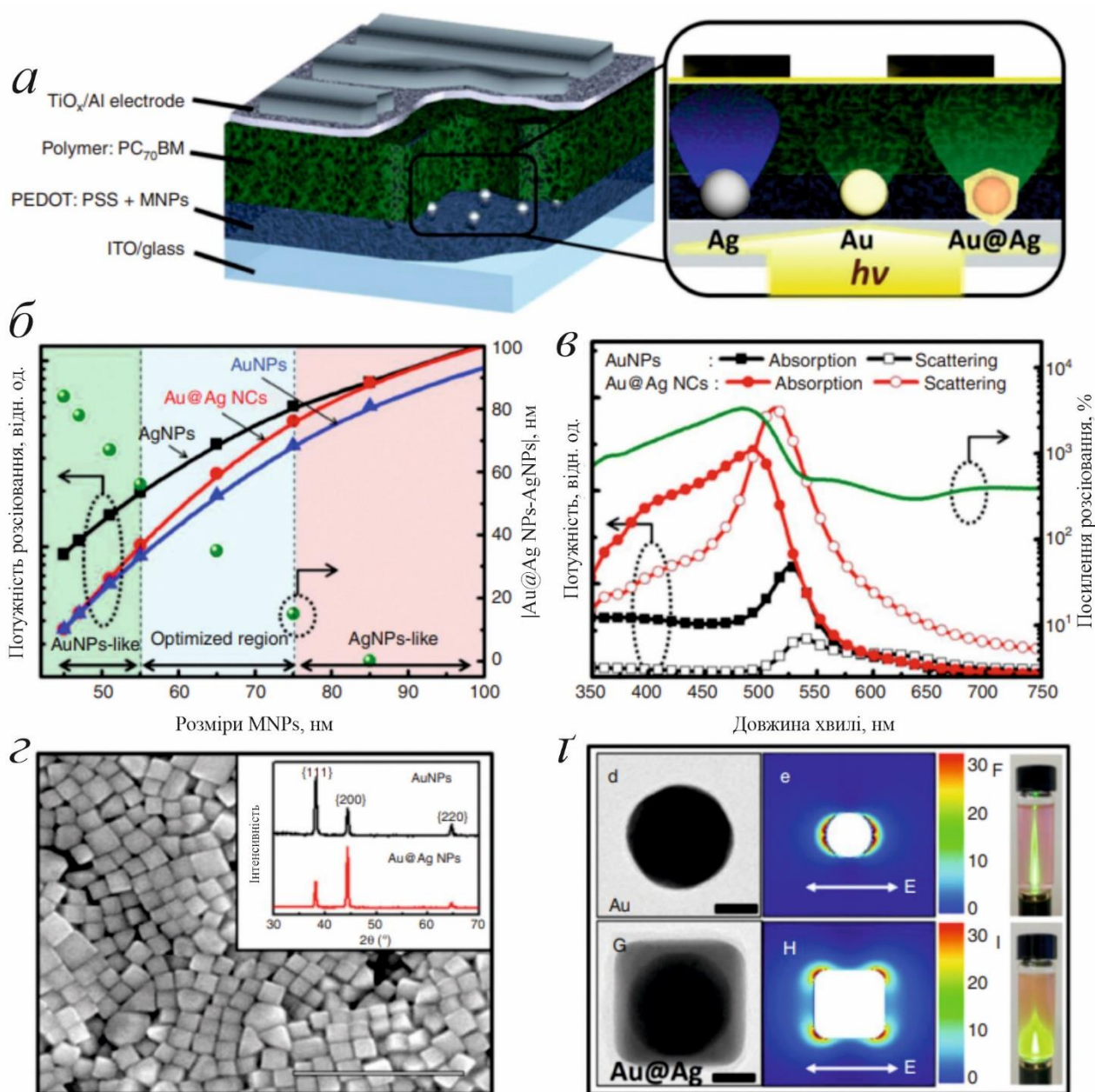


а- схематичне зображення архітектури плазмонних сонячних елементів із різним просторовим розташуванням металевих наноструктур; б - серцевинна оболонка, концепція дизайну металевих наноструктур, вбудованих в активний шар; в - структура наноплазмонного пристрою, що складається з плівок $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$ і $\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{C}_{60}$ для імітації конструкцій ядро-двооболонка $\text{Ag}@\text{TiO}_2@\text{Pa}$ та $\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{Pa}$ відповідно; г - енергетична діаграма збудження електронів на основі міжзонного переносу для інтерфейсу SiO_2 . г - Енергетична зонна діаграма метал-ізолятор-напівпровідник для приладу з шаром TiO_2 . Вольт-амперні характеристики в темряві та при змодельованому сонячному освітленні AM1,5G типового пристрою з 1 нм SiO_2 (д) і 3 нм TiO_2 (е) між наноструктурованою плівкою Ag і C_{60} . На вставці (д) показано залежність товщини SiO_2 від струму короткого замикання.

Рисунок 1.4 - Багаторазовий синергетичний ефект покращення оптичного поглинання та електричних характеристик у OSC із включенням плазмонних металевих НЧ

1.3.1 Підсилення електричних полів в околі наночастинок

Підсилення електромагнітного поля, спричинене ефектом SPR, може призвести до покращеного поглинання енергії фотонів і надлишкового виробництва екситонів у фотоактивній плівці [118–121]. Згодом, створені екситони взаємодіють із плазмонним ближнім полем металевих НЧ, щоб полегшити дисоціацію заряду. Імовірність дисоціації екситону в основному залежить від внутрішнього електричного поля в OSC, тоді як було підтверджено, що сильне ближнє поле, індуковане плазмонними НЧ, підвищує ймовірність дисоціації [122]. В роботі [76] вперше запропоновано покращення продуктивності OSC шляхом інтеграції наночастинок Au в транспортний шар дірок (PEDOT:PSS). Поліпшення продуктивності пристрою на 20% пояснюється підсиленням локальним електромагнітним полем, що схоже на поле SPR. Крім того, збудження SPR, викликане інтеграцією Au НЧ, підвищувало ймовірність генерації екситонів і дисоціації, що призвело до помітного покращення параметрів J_{sc} і FF в OSC. Пізніше в роботі [128] використовували наночастинок Au в буферному шарі OSC і досліджували їхній плазмонний вплив на продуктивність пристрою. Швидкість генерації екситонів різко зростала завдяки посиленню поглинання фотонів, що було приписано модам SPR і підтверджено покращеною інтенсивністю флуоресценції в стаціонарній фотолюмінесцентній (PL) спектроскопії. Крім того, ймовірність дисоціації екситонів цих пристроїв зросла з 79,2% до 84,4% з додаванням плазмонних НЧ. Динамічні вимірювання PL показали зменшений час життя фотогенерованих екситонів, демонструючи полегшену дисоціацію екситонів внаслідок протікання процесу перенесення заряду та наявності плазмон-екситонного зв'язку. Крім того, потрібно зазначити, що середній час життя фотогенерованих екситонів експоненційно зменшувався зі збільшенням відстані від поверхні наночастинок Au, виявляючи сутність ближнього поля та підвищеної ймовірності дисоціації екситонів.



а - схема плазмонного OSC із включенням металевих НЧ; (б- г) - ефект розсіювання плазмонних металевих НЧ зі структурою ядро-оболонка.

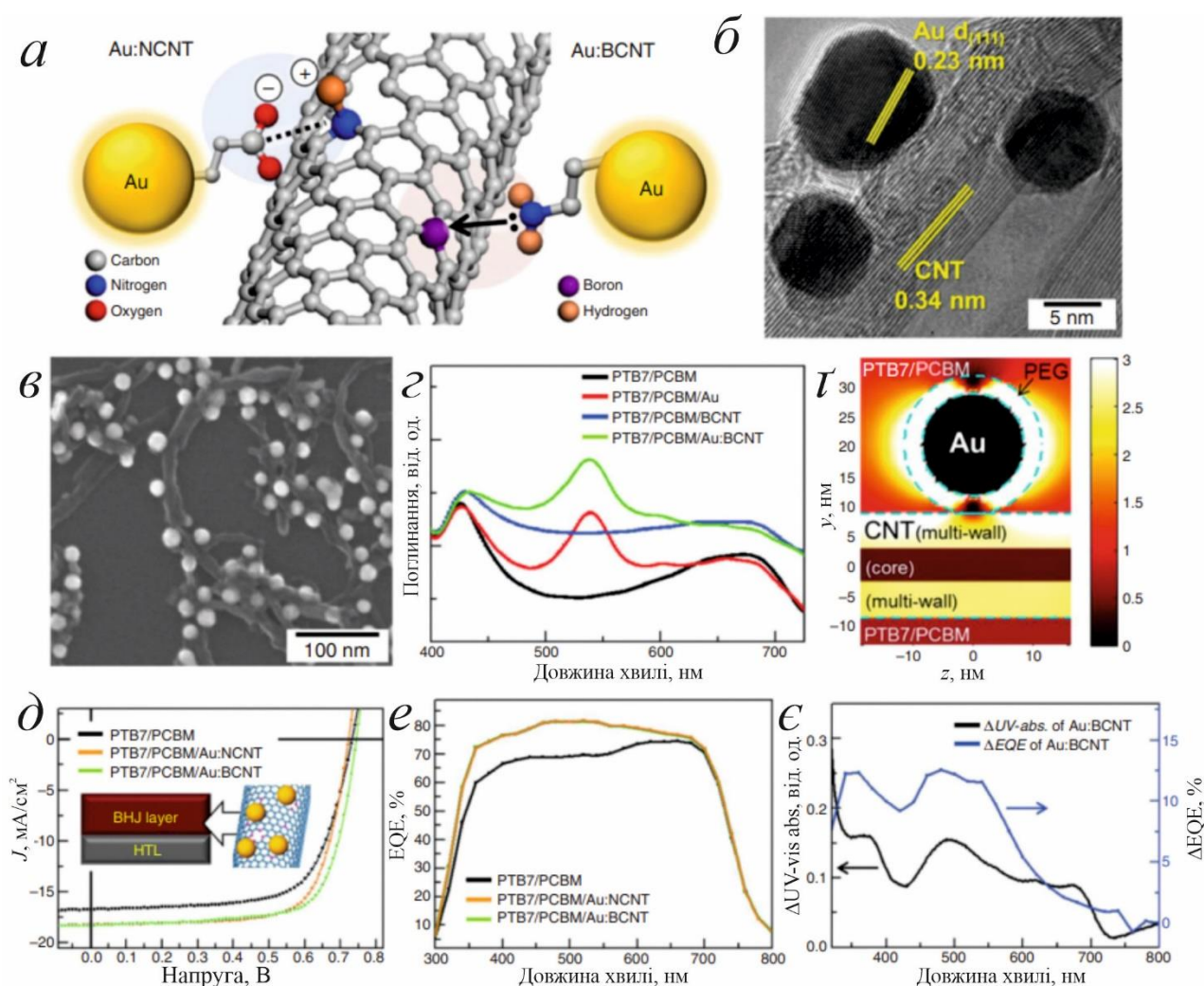
Рисунок 1.5 - Схематична ілюстрація, дизайн і синтез плазмонних НЧ

Крім наночастинок благородних металів, було продемонстровано, що інші категорії наночастинок металів також підвищують ймовірність дисоціації екситонів. В роботі [92] повідомлялося про високопродуктивні OSC із включенням

Cu НЧ розміром 20 нм у шарі РЗНТ [92]. Також було досліджено їх оптичні та електричні властивості, та підтверджено, що підвищена ефективність не залежить лише від покращення поглинання світла, викликаного плазмонним резонансом, тоді як НЧ міді відіграють суттєву роль у збільшенні швидкості дисоціації екситонів та ефективності фотогенерації носія заряду в активному шарі [92]. В роботі [91] досліджено вбудовані наночастинки Cu в анодний буферний шар PEDOT:PSS і розглянуто покращення ефективності пристрою OSC на основі РЗНТ і РТВ7 (полі[[4,8-біс[(2-етилгексил)окси]бензо[1,2-b :4,5-b0]дитіофен-2,6-дііл] [3-фтор-2-[(2-етилгексил)-карбоніл]тієно[3,4-b]тіофендііл]]). У цьому випадку підвищену зовнішню квантову ефективність (EQE) і поглинання можна пояснити підвищенням густини фотоструму насичення, та покращенням швидкості дисоціації екситонів.

Носії заряду, утворені в процесі дисоціації екситонів, повинні транспортуватися та збиратися на протилежних електродах для ефективної генерації фотоструму та забезпечення його напрямку. Шляхи транспортування носіїв заряду до збирання мають значний вплив на об'ємну рекомбінацію та подальші електричні властивості в OSC, а саме, V_{oc} і FF. Фактично, перестрибування носіїв заряду між локалізованими станами є звичайним методом для транспортування заряду [122]. Тому обговоримо вплив металевих НЧ на процеси транспортування та збирання заряду в OSC. В роботі [124] повідомлялося про позитивні ефекти внаслідок включення кластерів Ag, утворених агрегацією НЧ Ag із середнім розміром 40 нм у пристроях на основі PCDTBT:PC70BM. Великі кластери Ag підвищили значення V_{oc} , J_{sc} , FF і EQE в OSC завдяки підсиленому збиранню світла, за рахунок від ефективного відбиття та розсіювання агрегованих НЧ Ag. Крім того, покращений транспорт заряду та знижений опір також сприяли підвищенню ефективності OSC, що містять Ag НЧ. В роботі [125] вуглецеві нанотрубки (CNT) інтегровано в OSC, щоб реалізувати численні синергетичні ефекти дисоціації екситонів, генерації заряду та підсилення транспорту. Як наслідок, переважне покращення PCE пристрою на основі РТВ7:PC70BM було

отримано за допомогою довільно розподілених наночастинок та атомів N або B, як показано на рис.1.6.



а-г - схематична діаграма, морфологія поверхні та оптичні спектри CNT, модифікованих N- або B-легованими наночастинками Au; д-є - відповідна продуктивність пристрою.

Рисунок 1.6 - Вуглецеві нанотрубки (CNT), модифіковані наночастинками Au або легуваних бором чи азотом. у OSC

Дисбаланс рухливості фотонісів зазвичай спостерігається в OSC, що індукує обмеження просторового заряду для фотоструму [126, 127]. В роботі [128] запропоновано плазмонно-електричну концепцію шляхом включення Ag НЧ у різні

позиції, які використовувалися для маніпулювання рекомбінацією, транспортуванням та збором фотоносіїв шляхом перерозподілу оптичного поля в OSC. Скорочення транспортного шляху фотоносія з меншою мобільністю призвів до посилення вилучення заряду та покращення FF і V_{oc} . В роботі [129] запропоновано, вбудовувати Au нанозірки між шаром транспортування дірок і активним шаром. Збуджені асиметричні плазмонні моди забезпечили покращення широкосмугового поглинання в OSC, а не малу спектральну ширину характерну для локального підсилення. Одночасно нанозірки Au можуть зменшити опір шляхом скорочення довжини транспортного шляху відносно маломобільних дірок. В результаті PCE OSC з включенням нанозірок Au продемонстрував значне підсилення як плазмонно-оптичних, так і плазмонно-електричних ефектів.

Морфологічні зміни на межі розділу електродів, буферного та фотоактивного шарів також можуть підвищити ефективність збирання носіїв. Вплив вбудовування плазмонних металевих НЧ у буферний шар OSC несхожий на випадок вбудовування НЧ в активні шари. В роботі [130] повідомлено про 13% підвищення ефективності перетворення потужності (PCE) в OSC після додавання PEG-закритих Au НЧ у буферний шар PEDOT:PSS, що в основному походить від збільшення J_{sc} та FF. Теоретично та експериментально підвищення продуктивності можна пояснити підвищеною шорсткістю поверхні та збільшеною площею поверхні між шаром PEDOT:PSS і шаром P3HT:PCBM, а також підвищеною провідністю PEDOT:PSS. Було продемонстровано, що оброблений інтерфейс покращує ефективність збирання дірок. По суті, можна вказати, що механізми покращення від поглинання світла у фотоактивному шарі пояснюються особливістю бічного розподілу мод ППР ближнього поля навколо Au НЧ.

Різниця в рівнях енергії між різними функціональними матеріалами в OSC відіграє важливу роль у виділенні носіїв. Таким чином, адекватна структура для зменшення різниці в енергії має вирішальне значення для високопродуктивних OSC. Зокрема, введення плазмонних металевих НЧ може ефективно змінювати локальне електричне поле та змінювати роботу функціональних матеріалів, що призводить до сприятливого вирівнювання смуг. В роботі [68] представлено

високопродуктивні 10-нм Au НЧ-вбудовані OSC з покращеними J_{sc} , V_{oc} і PCE на коефіцієнт 8%, 9,5% і 22% відповідно. Проведено глибоке дослідження оптимізованої продуктивності після включення наночастинок Au за допомогою імпедансної спектроскопії (IS) і фотоелектронної спектроскопії валентної зони (VBPEs), які можуть показати динаміку носіїв і зміни рівня енергії. Результати IS показали, що покращений фотострум був викликаний придушенням електронно-діркової рекомбінації та збільшенням збирання дірок, та як наслідок, зменшенням контактного опору на інтерфейсі P3HT:PCBM/PEDOT:PSS. Результати VBPEs показали зниження рівня енергії Фермі для буферного шару (PEDOT:PSS) після включення Au НЧ; таким чином енергетичні бар'єри між найвищим рівнем зайнятої молекулярної орбіти P3HT та енергією Фермі PEDOT:PSS були зменшені, що призвело до підвищення ефективності збирання. Висота бар'єру та ширина видалення також були зменшені на межі розділу, що покращило транспортування дірок, яке має місце через менший контактний опір. Крім того, знижена енергія Фермі PEDOT:PSS і пригнічена електрон-діркова рекомбінація призвели до посилення V_{oc} . Зміна рівня енергії може бути пов'язана зі збільшенням концентрації дірок у шарі PEDOT:PSS після інтеграції Au НЧ.

В роботі [131] наночастинки Au було впроваджено в шар транспорту електронів TiO_2 , що призвело до посиленого вилучення заряду за допомогою плазмонно-електричних ефектів в OSC. Як наслідок, OSC на основі P3HT:PC61BM досягли максимального PCE 8,74%. Крім того, OSC на основі Au NPs/ TiO_2 працювали в плазмонній області довжин хвиль 560–600 нм, які більші за довжину поглинаючої хвилі ($\lambda < 400$ нм) для пристроїв керування на основі TiO_2 . Було підтверджено, що перенесення заряду від плазмонних НЧ до TiO_2 і заповнення пасток у плівках TiO_2 були відповідальними за ці покращення OSC, як показано на рис. 1.7.

Таблиця 1.1 - Ефективність пристрою з впровадженими плазмонними металевими НЧ в OSC

Абсорберні матеріали	Плазмонні НЧ	Позиція НЧ	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	FF(%)	PCE(%)	Механізм
PЗНТ:PCBM	Au НЧ	Активний шар	9.77 (8.27)	0.6 (0.6)	63.38 (53.22)	3.71 (2.64)	LSPR Розсіювання
PЗНТ:PCBM	PEG-Au НЧ	Активний шар Буферний шар	9.74 (8.35)	0.61 (0.61)	65.00 (61.92)	3.85 (3.16)	LSPR
PЗНТ:PCBM	Au НЧ	Буферний шар	10.22 (9,16)	0.59 (0.59)	70.32 (66.06)	4.24 (3.57)	LSPR Посилена дисоціація екситонів
PTCBI	Ag НЧ	Інтерфейс тандемного пристрою	4.90 (4.25)	0.93 (0.47)	55 (55)	2.5 (1.1)	LSPR
PЗНТ:PCBM	Au-Ag сплав НЧ	електрод/ інтерфейс буферного рівня	8.74 (7.37)	0.62 (0.62)	55 (55)	3.03 (2.54)	LSPR
PCDТBT:PC ₇₁ BM	Ag НЧ	Активний шар	12.12 (11.63)	0.87 (0.90)	61 (57)	6.4 (5.9)	Розсіювання
PЗНТ:PCBM	Ag НЧ	електрод/ інтерфейс буферного рівня	9.33 (7.89)	0.58 (0.59)	53 (52)	2.82 (2.41)	Розсіювання Зниження опору
PЗНТ:PCBM	Ag НЧ	електрод/ інтерфейс буферного рівня	9.9 (7.89)	0.57 (0.59)	48 (52)	3.2 (2.41)	Розсіювання Зниження опору
PCDТBT:PC ₇₀ BM	Au@Ag НЗ	Буферний шар	11.10 (10.32)	0.87 (0.87)	63 (58)	6.08 (5.21)	Розсіювання
PTB7:PC ₇₀ BM	Au@Ag НЗ	Буферний шар	17.38 (16.43)	0.74 (0.74)	68 (64)	8.74 (7.78)	Розсіювання
PBDТТТ-СТ: PC ₇₁ BM	Au НЧ Ag наногратка	Активний шар Електрод	18.39 (17.09)	0.76 (0.76)	62.87 (58.43)	8.79 (7.59)	LSPR SPP
PIDТТ-DFBT:PC ₇₁ BM	Ag@TiO ₂ @Pa НЧ	Активний шар	14.13 (12.66)	0.98 (0.96)	65 (62)	9.03 (7.54)	Розсіювання Посилена генерація екситонів
PTB7-Th:PC ₇₁ BM	Ag@TiO ₂ @Pa НЧ	Активний шар	18.05 (16.32)	0.81 (0.80)	73 (71)	10.72 (9.28)	Розсіювання Посилена генерація екситонів
PЗНТ:IC ₆₀ BA	Ag@TiO ₂ @Pa НЧ	Активний шар	11.96 (10.56)	0.85 (0.83)	70 (67)	7.10 (5.89)	Розсіювання Посилена генерація екситонів
PTB7-Th:BT:PC ₇₁ BM	Ag@TiO ₂ @Pa НЧ	Активний шар	21.90 (20.70)	0.78 (0.77)	73 (71)	12.51 (13.01)	Розсіювання Посилена генерація екситонів
PЗНТ:PCBM	Au НЧ	Буферний шар	10.18 (8.95)	0.59 (0.59)	69.8 (65.9)	4.19 (3.48)	Посилена генерація екситонів

Кінець таблиці 1.1

PTB7:PC70BM	Cu НЧ	Буферний шар	17.10 (16.01)	0.73 (0.72)	59.8 (59.3)	7.43 (6.79)	Посилена генерація екситонів
PCDTBT:PC70BM	Ag НЧ	Активний шар	11.61 (10.79)	0.86 (0.86)	69 (68)	7.1 (6.3)	Розсіювання Покращений транспорт заряду
PTB7:PC70BM	Au НЗ:NCNT	Активний шар	18.21 (16.71)	0.72 (0.73)	71.78 (68.03)	9.24 (8.12)	Посилена генерація екситонів Перенос заряду
PTB7:PC70BM	Au НЗ:NCNT	Активний шар Буферний шар	18.50 (16.71)	0.74 (0.73)	72.61 (68.03)	9.75 (8.12)	Посилена генерація екситонів Перенос заряду
PBDT-TS1:PC71BM	Au НЗ	Буферний шар / інтерфейс активного шару	18.72 (17.08)	0.81 (0.81)	67.66 (66.89)	10.25 (9.26)	Покращення широкопсмугового доступу Збалансований збір заряду
PЗНТ:PCBM	PEG-Au НЧ	Буферний шар	8.94 (8.5)	0.63 (0.62)	62 (58)	3.51 (3.1)	LSPR Збір заряду
PTB7:PC71 BM	Au НЧ	Буферний шар	18.07 (17.23)	0.71 (0.71)	68.1 (65.5)	8.74 (8.02)	Покращення стабільність пристрою
PЗНТ:PCBM	Ag НЧ	Активний шар	7.03 (4.78)	0.61 (0.55)	48 (40)	2.06 (1.05)	Покращення стабільність пристрою
PЗНТ:PCBM	Al НЧ	Активний шар	11.31 (8.59)	0.6 (0.6)	59 (61)	4.00 (3.14)	Розсіювання Покращення стабільність пристрою

1.3.2 Підвищення стабільності фотоактивних шарів за рахунок впровадження в них металевих наночастинок

Останніми роками повідомлялося про новий погляд на функцію металевих наночастинок, включених у фотоактивні шари, для покращення структурної стабільності, що спричиняє зниження швидкості деградації OSC під час тривалого сонячного освітлення. У цьому випадку плазмонічні НЧ можуть функціонувати як стабілізатори, щоб перешкоджати синглетному кисню та гасити триплетні екситони, щоб уникнути процесу фотоокислення. Ця властивість може прояснити

різницю між покращеним поглинанням і IPCE в OSC. В роботі [93] вбудували НЧ Ag в шар P3HT:PCBM для покращення морфологічних і структурних властивостей OSC. Пристрої продемонстрували гарну фотоелектричну продуктивність із зменшеною швидкістю деградації після постійного опромінення протягом тривалого періоду. Загалом, використання металевих наночастинок може призвести до посилення опосередкованого плазмоном поглинання для підвищення ефективності пристрою, а також до збільшення структурної стабільності, що сприятиме довговічності пристрою. Згодом було використано вільні від поверхнево-активних речовин НЧ Au у фотоактивному шарі та отримано покращену фото- та термічну стабільність OSC. Рис. 1.8 демонструє схему процесу фотоокиснення та роль НЧ Au, що діють як триплетні гасники [132]. В роботі [133] використано оброблені лазером наночастинки Al для отримання високоефективних і стабільних OSC. Підвищення ефективності на 30% було отримано завдяки багаторазовому ефекту розсіювання, а також тривалому часу роботи ~ 150 годин, що стало можливим завдяки плазмонним наночастинкам Al.

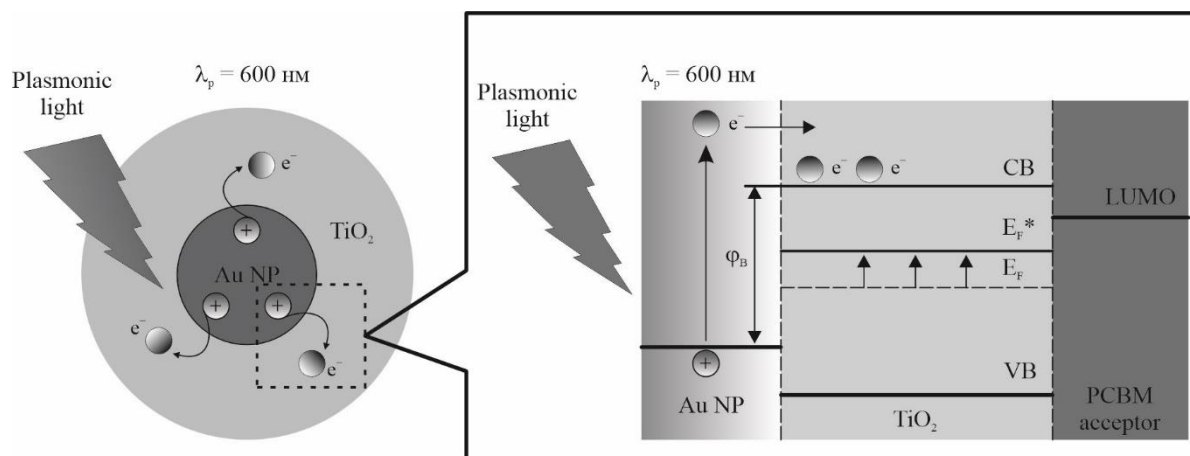


Рисунок 1.7 - Діаграма процесу інжекції заряду, викликаного ППР в металевій наночастиці. Електрони витягуються з шару PCBM до шару TiO₂ в OSC

1.4 Плазмоні явища в перовскітних сонячних елементах

Перовскітні матеріали набули популярності для сонячних елементів в останнє десятиліття завдяки їх високому коефіцієнту поглинання, низькій енергії зв'язку екситонів, великій ширині лінії SPR, високій рухливості біполярного заряду та великій довжині дифузії фотонісія. По суті, PeSC дозволяють створювати фотоактивну плівку більшої товщини, ніж OSC, для більш надійного збирання світла; отже, менше світла розсіюється при потраплянні в поглинач. Крім того, виготовлення PeSC відбувається, які поєднанням високої продуктивності з економічною ефективністю. Між тим, регульована ширина забороненої зони та висока чистота кольору з прийнятною енергією іонізації (IE), порівнянною з енергією звичайних діркових матеріалів, роблять перовскіти привабливими випромінювальними матеріалами, при застосовуванні у світлодіодах (LED) [134–136]. Перовскіт може функціонувати як гарний випромінювач і гарний поглинач, що робить його унікальним серед звичайних напівпровідників, які використовуються в сонячних елементах і світлодіодах.

Наразі PCE PeSC зазнали стрімкого зростання за останні кілька років, із значенням 25,2%, сертифікованим NREL, яке можна порівняти з комерційними сонячними елементами Si. Незважаючи на те, що перовскітні плівки вже були ефективними збирачами світла протягом останніх років, фактично отримані PCE PeSC все ще нижчі за межу Шоклі–Квейссера, що вимагає нових методів для подальшого покращення їх поглинання [57, 137, 138]. Загалом, залежний від довжини хвилі розподіл світла в пристроях створює недостатнє широкосмугове поглинання світла в PeSC. Зокрема, здатність захоплення фотонів невисока для ІЧ-частот через швидке спадання коефіцієнта екстинкції, що значно впливає на ефективність передачі енергії від падаючого фотона до електрона. Крім того, через високі показники заломлення перовскіту відбиття на внутрішній межі розділу PeSC сильніше, ніж в OSC, що призводить до непередбачуваних втрат світла в пристроях. Окрім технічної причини, необхідно прагнути до мінімальної товщини

перовскітного шару, щоб зменшити вміст свинцю з огляду на потенційні екотоксикологічні проблеми. Таким чином, для вирішення цієї проблеми потрібно досліджувати оптимізацію оптичної конструкції PeSC з метою досягнення певної продуктивності.

Включення плазмонних металевих НЧ є реалістичним способом посилити поглинання світла без зміни конфігурації пристрою. В роботі [79] спочатку використовували структуру метал-діелектрик ядро-оболонка (Au@SiO_2 НЧ) у фотоактивному шарі для покращення PCE металоорганічного галогеніду PeSC в середньому до 11,4%, тоді як PCE для контрольного пристрою становить лише 10,7%. Покращену продуктивність можна пояснити зниженою енергією зв'язку екситонів і покращеною генерацією носіїв заряду після включення металевих наночастинок, а не покращенням поглинання світла, що підтверджено вимірюванням PL із роздільною здатністю за часом і в стаціонарному стані. Хоча фізичне фундаментальне походження вдосконалення PeSC було невідоме, це підтвердило, що плазмонічні наночастинок можуть бути використані для покращення продуктивності пристрою. Згодом НЧ ядро-оболонку Ag@TiO_2 , використовувалися для підвищення пікової ефективності PeSC до 16,3%. Прилад продемонстрував систематичне підсилення фотоструму; проте збільшення збирання світла не вважалось основною причиною цього підвищення [139]. Дійсно, НЧ з високою поляризацією ефективно покращили радіаційний розпад екситонів і реабсорбцію випромінюваного світла, що відповідає інноваційному режиму рециркуляції фотонів. Це є висвітленням тонкої взаємодії між радіаційними диполями екситонів у перовскітному матеріалі та диполями плазмонних НЧ. Такі плазмонні та фотонні схеми можуть сприяти роботі PeSC до межі Шоклі–Квіссера (теоретична межа). Нещодавно в роботі [116] запропоновано сконструйовану структуру ядро-двооболонка НЧ $\text{Ag/TiO}_2/\text{Pc}$ (бензойна кислота-фулерен), що забезпечує їх сумісність з поглиначами перовскіту. Крім того, подвійна оболонка TiO_2/Pc з відповідним вирівнюванням енергії може викликати ефективний зв'язок плазмон-екситон, сприяючи таким чином дисоціації екситонів і накопиченню носіїв заряду. Покращене поглинання світла та виділення заряду PeSC за

допомогою наночастинок $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Pb}$ сприяли підвищенню J_{sc} та FF відповідно (рис. 1.9). Як наслідок, продуктивність пристрою з включенням наночастинок $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Pb}$ продемонструвала покращення на 10,2% з 18,4% до 20,2%.

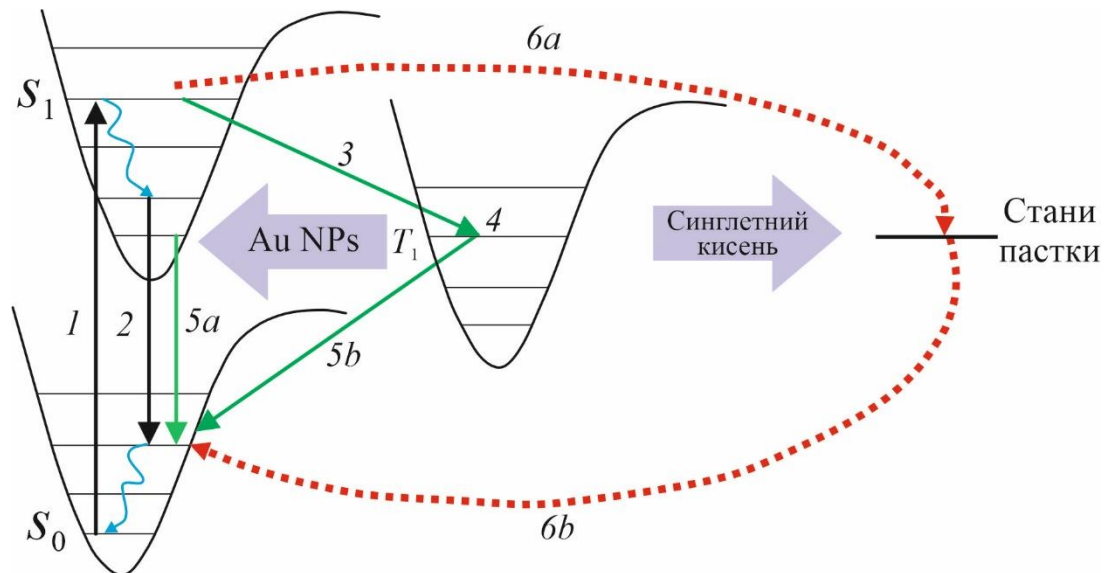
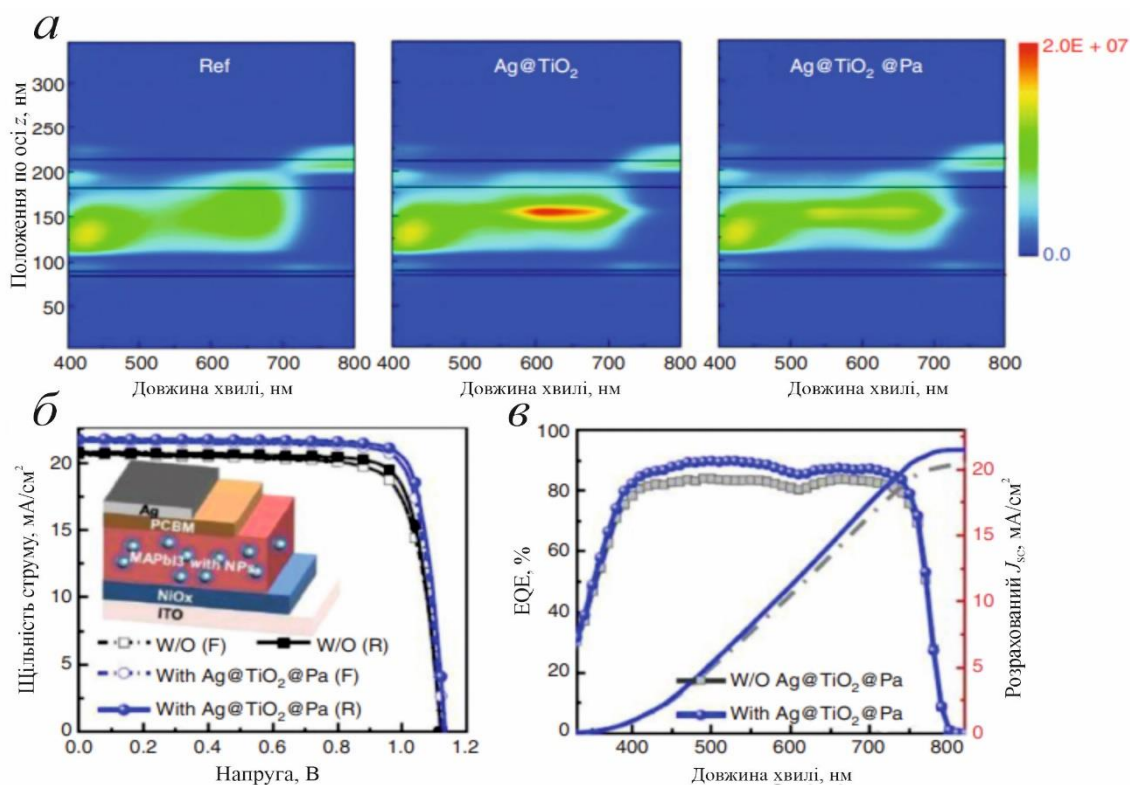


Рисунок 1.8 - Схема процесу фотоокислення в активному шарі, з вбудованими наночастинками Au

Металеві НЧ також можна додавати в буферні шари PeSC , демонструючи різні механізми для покращення збору світла без безпосереднього контакту з перовскітними напівпровідниками [140]. В роботі [141] диспергували наночастинки Au із середнім діаметром 15 нм у транспортний шар дірок спіро-OMeTAD, усуваючи потребу в ізоляційній оболонці. Включення Au НЧ призвело лише до незначного покращення PCE, з 12,66% для контрольного пристрою до 12,74%. Покращений профіль EQE був комбінованою реакцією незначного підвищення J_{sc} , незмінної FF і дещо зниженого V_{oc} після включення НЧ Au. Повідомлялося, що в цьому випадку наночастинки Au агрегують поблизу межі розділу спіро-OMeTAD/перовскіт, а не розподіляються рівномірно по всьому шару спіро-OMeTAD, що спричиняє виникнення енергетичного бар'єру на межі розділу та призводить до невеликого зниженого V_{oc} . Загалом, підвищена продуктивність

пристрою пояснюється покращенням поглинання та зниженням опору буферного шару спіро-OMeTAD.

Як згадувалося раніше, перовскітова плівка демонструвала слабе поглинання ІЧ-частоти, що впливало на ефективність перетворення фотона в електрон. Було встановлено, що включення плазмонних НЧ є ефективним способом обійти цю проблему. В роботі [142] за допомогою методу повнохвильового моделювання (рис. 1.10) продемонстровано, що використання оптимізованого близько розташованого масиву НЧ Ag може призвести до збільшення поглинання ІЧ-діапазону на 58,2%. Доведено, що плазмонічні НЧ сприяють утворенню гарячих точок у плівках перовскіту, значно підсилюючи їх локалізоване поглинання світла завдяки нелінійним механізмам поглинання та циркуляції світлового потоку. В роботі [80] повідомлялося про плазмонно-підсилені PeSC з включенням НЧ сплаву Au–Ag у мезопористий шар. Цей пристрій продемонстрував підсилення інтегрованими НЧ широкосмугового оптичного поглинання від ультрафіолетового до ближнього ІЧ-діапазону довжин хвиль. Крім того, плазмонні наночастинки можуть також індукувати підсилене перенесення заряду на межі TiO_2 /перовскіт, що призведе до кінцевого підвищення PCE на 15,7%, з 8,9% до 10,3%.



а - розподіл потужності поглинання пристрою з додаванням Ag@TiO_2 або $\text{Ag@TiO}_2@\text{Pa}$ порівняно з еталонним OSC; б, в - густина струму та продуктивність EQE з і без включення НЧ.

Рисунок 1.9 - Характеристики продуктивності плазмонних пристроїв

Оскільки потенційні проблеми токсичності пов'язані зі свинцем [143], комерціалізація PeSC потребує найменшої можливої товщини плівок перовскіту, щоб зменшити вміст свинцю. Проте через надтонкі активні шари в цьому випадку може статися недостатнє поглинання світла. Було підтверджено, що використання плазмонних НЧ є ефективним способом вирішення цієї дилеми. В роботі [144] запропоновано нову плазмонну наноструктуру, що складається з великої НЧ Ag в ядрі та менших НЧ Ag в оточенні, яка була інтегрована на задній/передній поверхнях плівок перовскіту. Ефекти SPR, спричинені Ag НЧ, і розсіювання світла призвели до посиленого фотоструму PeSC з 50-нм поглиначем, що вище, ніж в плоскому пристрої керування з 300-нм поглиначем. Передбачувалося, що коли

товщина шару перовскіту зменшилася до 10 нм, фотострум збільшиться в чотири рази. Встановлені факти представляють важливий крок у галузі високоефективних тонких абсорбентів на основі свинця або без свинцю. Продуктивність пристрою з включенням плазмонних металевих НЧ у PeSC узагальнено в табл. 2.

Поки що описані дослідження зосереджені в основному на покращеному зборі світла шляхом включення плазмонних НЧ у одноперехідні PeSC. Проте тандемні сонячні батареї перовскіт/кристалічний кремній зараз дуже популярні завдяки легкому регулюванню забороненої зони в перовскітних матеріалах і їх низькій швидкості безвипромінювальної рекомбінації, що може додатково сприяти суттєвим покращенням PCE [145, 146]. Таким чином, оцінений дизайн тандемного пристрою для покращення оптичних характеристик за допомогою плазмонного зв'язку НЧ може бути робочим підходом для досягнення більш ефективних PeSC у майбутньому.

Таблиця 1.2 - Продуктивність пристрою з включенням плазмонних металевих НЧ у PeSC.

Абсорберні матеріали	Плазмонні НЧ	Позиція НЧ	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	FF(%)	PCE(%)	Механізм
$CH_3NH_3Pb_{1-x}Cl_x$	Au@SiO ₂ НЧ	Активний шар	16.91 (14.76)	1.02 (1.04)	64 (67)	11.4 (10.7)	Покращена генерація заряду
$CH_3NH_3PbI_3$	Ag@TiO ₂ НЧ	Буферний шар	22 (20.2)	1.06 (1.03)	69 (67)	16.3 (14.5)	Переробка фотонів
$CH_3NH_3PbI_3$	Ag/TiO ₂ /P a НЧ	Активний шар	21.27 (20.32)	1.11 (1.10)	81 (78)	19.2 (17.6)	Розсіювання Посилена генерація екситонів
$CH_3NH_3PbI_3$	Au@SiO ₂ НЧ	Буферний шар	20.04 (19.63)	0.95 (0.96)	66.96 (67.23)	12.74 (12.66)	LSPR Зниження резистентності
$CH_3NH_3PbI_3$	Au–Ag порсорп НЧ	Активний шар	16.46 (15.51)	0.95 (0.92)	66 (63)	10.3 (8.9)	Покращена передача заряду

2 ФІЗИКО-ТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОНЯЧНИХ БАТАРЕЙ ІЗ ВПРОВАДЖЕНИМИ МЕТАЛЕВИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ РІЗНОЇ ФОРМИ

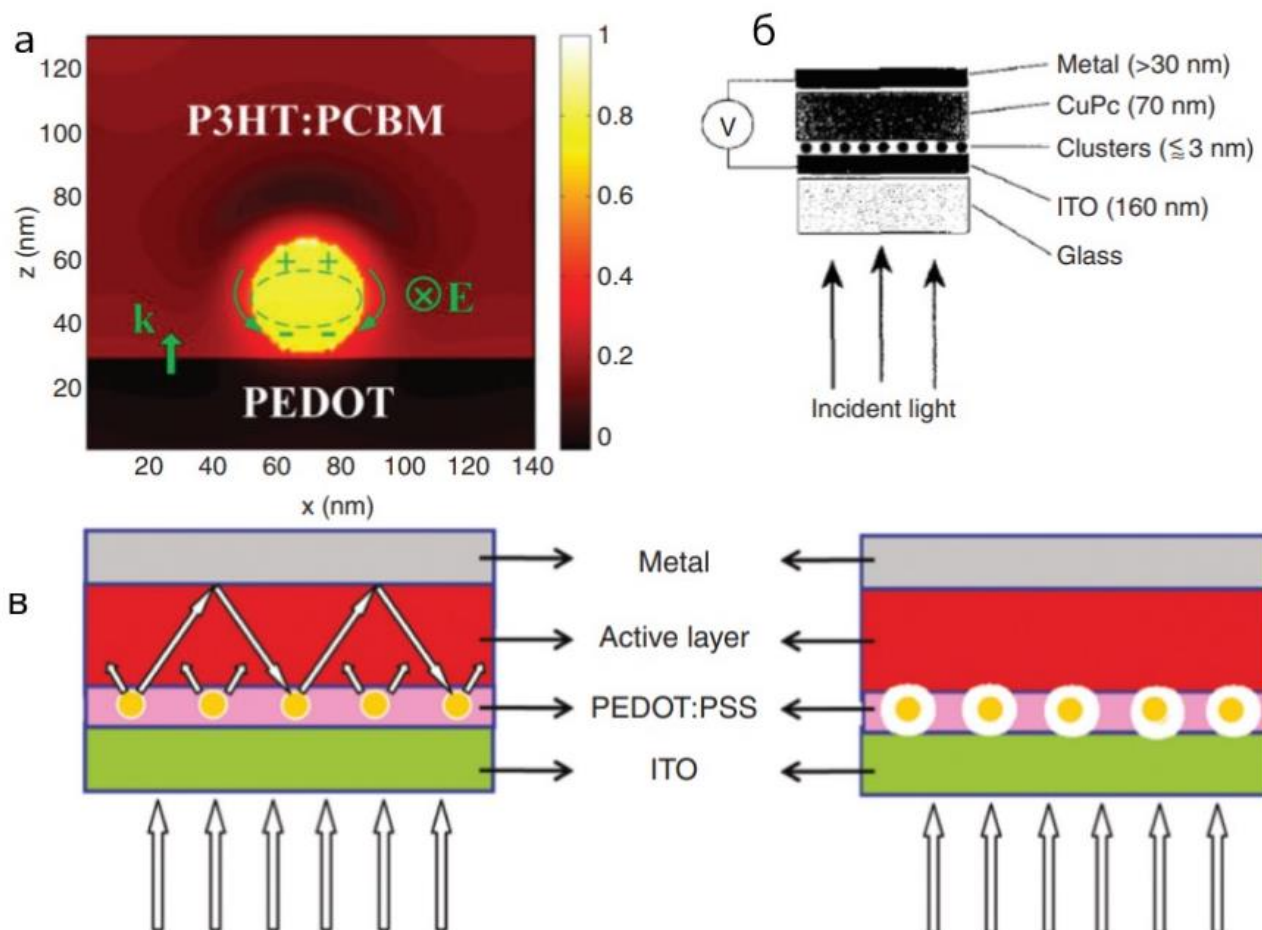
2.1 Оптичне поглинання в сонячних елементах

Коли вбудовані плазмонні НЧ з розміром, набагато меншим за довжину хвилі падаючого світла, посилене поглинання в OSC походить переважно від збудження режиму LSPR ближнього поля. Досліджено ефективність плазмонних металевих наночастинок для покращення продуктивності OSC при їх легуванні в декілька функціональних шарів в архітектурі пристрою.

Теоретично, включення плазмонних металевих НЧ у фотоактивні шари є оптимальною стратегією, оскільки це може максимізувати внесок LSPR у збір світла за цих обставин. Для розміщення НЧ у фотоактивному шарі необхідний продуманий дизайн, оскільки на поверхні непасивованих НЧ може відбуватися гасіння екситонів, безвипромінювальний розпад і рекомбінація носіїв заряду [67, 70, 147, 148]. Упаковка НЧ всередині інертного шару оболонки зі структурою «ядро-оболонка» для пасивації хімічно синтезованих НЧ, а також НЧ, видалених за допомогою лазера, може ефективно вирішити цю проблему [149, 150]. Спіропулос та ін. [107] у 2012 році представили 40% підвищення PCE в OSC після вбудовування лазерно-аблованих Au НЧ у фотоактивний метиловий ефір полі (3-гексилтіофен): феніл-С61-масляної кислоти (P3HT:PCBM). Зокрема, спектральні діапазони підвищення ефективності падаючого фотона до носія заряду (IPCE) і квантової ефективності були досліджені для відповідності області LSPR Au НЧ, легуваних у фотоактивному середовищі. Таким чином, підвищення ефективності можна віднести до покращеного збирання світла та подальшої генерації екситонів, що виникає внаслідок LSPR та ефектів розсіювання. Хіє та ін. [151] продемонстрували високоефективні PSC із підвищенням ефективності на 22% за рахунок включення полі(етиленгліколю) (PEG) Au НЧ розмірів 18 і 35 нм одночасно в анодний буферний шар і фотоактивний шар у 2011 році, як показано

на рис. 2.1а. Додавання наночастинок Au, закритих PEG, в анодний буферний шар PEDOT: PSS призвело до покращеного збирання дірок, тоді як їх включення до фотоактивного шару P3HT: PCBM призвело до посилення оптичного поглинання та балансу транспортування заряду. Зокрема, посилення поглинання у фотоактивному шарі можна пояснити сильним ефектом LSPR ближнього поля, проникаючим у фотоактивні полімери. Тим часом зв'язок між плазмонними НЧ в окремих буферних і фотоактивних шарах виявлений не був. Ці висновки показали, що інкорпоровані плазмонічні НЧ у різних конфігураціях одночасно можуть бути використані для більшого покращення продуктивності пристрою, що надає вказівки для розробки високоефективних OSC з інкорпорованим НЧ.

Інтеграція НЧ у буферний шар (шар транспортування заряду) є одним із простих, ефективних і неруйнівних підходів до використання плазмонних ефектів. Падаюче світло під широкими кутами може розсіюватися у фотоактивному шарі та здійснювати захоплення світла, тим самим збільшуючи довжину шляху світла в OSC і, можливо, призводячи до повного внутрішнього відбиття. Крім того, розсіяне світло може потенційно збудити SPP уздовж проміжних плоских поверхонь. Включення плазмонних металевих наночастинок у декілька шарів може бути ефективною стратегією для подальшого покращення продуктивності пристрою.



а - фотоактивний шар; б - буферний шар; в - між інтерфейсами.

Рисунок 2.1 - Включення плазмонних металевих НЧ у різні позиції в OSC

В роботі [123] включили Au НЧ в буферний шар PEDOT:PSS і систематично досліджували вплив плазмонної структури на продуктивність OSC, показаних на рис. 2.1в. Ступінь посилення поглинання світла в OSC з плазмонним підсиленням в основному залежав від локального посилення індукованого LSPR локального поля в околицях Au НЧ. Швидкість генерації екситонів була покращена; тим часом час життя фотогенерованих екситонів в активному шарі був зменшений ефектом LSPR. Відповідно, взаємодія між плазмонами та фотогенерованими екситонами призводила до збільшення ймовірності дисоціації екситонів, знижуючи рівень рекомбінації гемінатних екситонів. Яо та ін. додали нанопризми як на передній, так

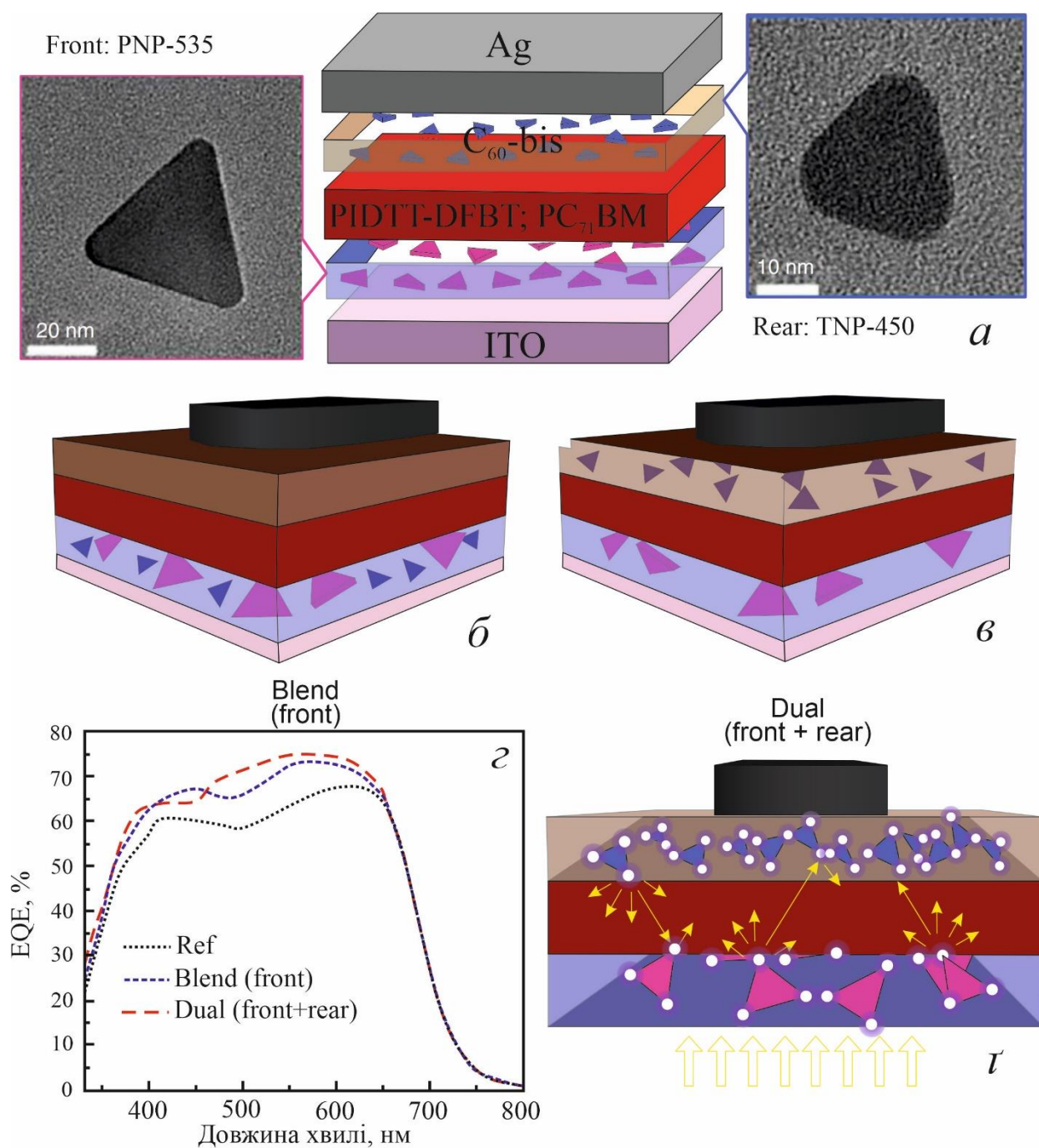
і на задній сторонах, зокрема шар PEDOT:PSS і шар C60-bis, і дозволили покращити на 18%, з 7,7% до 9,0%, як показано на рис. 2.2 [152].

Вбудовування НЧ в інтерфейси всередині пристроїв може збудити LSPR в їх оточенні разом із SPP уздовж плоских поверхонь. Таким чином, вбудовані НЧ можуть одночасно посилювати поглинання та збирати носії заряду в OSC. Штенцель та ін. представили сендвічові структури ІТО–Cu фталоціанін–індій у поєднанні з металевими нанокластерами, показаними на рис. 2.1в [153]. Підвищення інтегрального фотоструму майже втричі було вперше зареєстровано шляхом змішування кластерів Cu, яке було віднесено до LSPR та міжзонних переходів у кластерах Cu. Прорив стався в дослідженні Ренда та ін. [154] у 2004 році, коли масив НЧ діаметром 5 нм використовувався в проміжному шарі в тандемних тонкоплівкових OSC. Було продемонстровано значне підвищення ефективності більш ніж у 2 рази, яке пояснюється посиленням оптичного поля, індукованого як LSPR, так і розсіюванням світла. Крім того, це посилене поле існувало далеко від поверхні частинки, досягаючи великого діапазону до 10 нм від центру НЧ. Пізніше Сюй та ін. [115] використовували термічно відпалені наночастинки зі сплаву Au–Ag в OSC з відповідним молярним співвідношенням і отримали 19% покращення за допомогою PCE. Посилення можна пояснити посиленням електричним полем на поверхні НЧ, що виникає внаслідок зв'язку LSPR у ближньому полі.

У OSC падаюче світло проникає через підкладки, електроди та буферні шари, які зрештою поглинаються тонким фотоактивним шаром. Покращене поглинання падаючих фотонів може бути реалізовано за допомогою масивних або випадкових металевих розсіювачів НЧ у пристроях уздовж напрямку падіння. Для наночастинок більшого діаметра, які використовуються в OSC, ефекти розсіювання в дальньому полі відіграють основну роль у з'єднанні падаючого світла з фотоактивним шаром і посиленні поглинання в пристроях. Завдяки розсіюванню світла плазмонні наночастинки з великим поперечним перерізом розсіювання можуть забезпечувати більш ефективну довжину шляху, захоплювати світло та покращувати ефективність зв'язку в пристроях, як показано на рис. 2.3 [155–161].

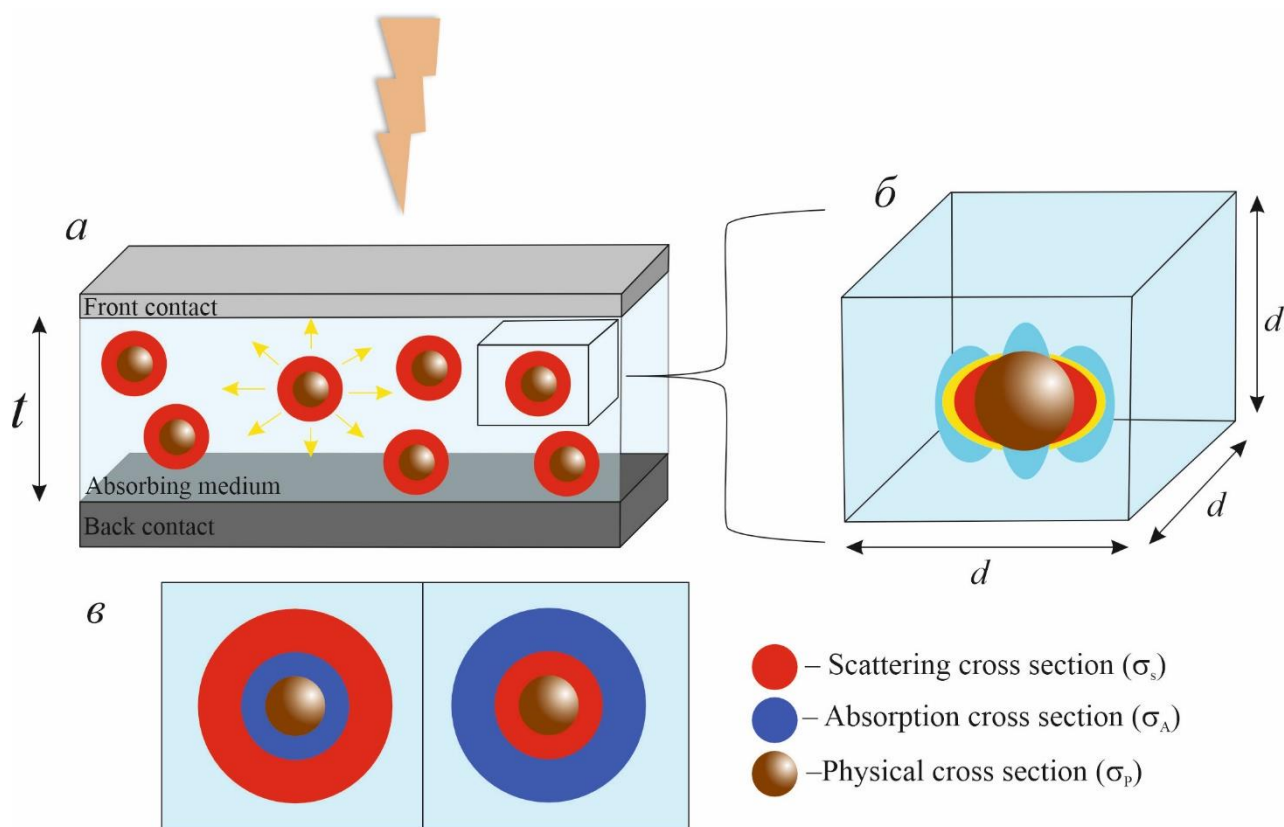
Ефект розсіювання можна регулювати шляхом оптимізації геометричних параметрів, включаючи розмір, форму, розподіл і навколишнє середовище НЧ в OSC.

У відповідній статті Ван та ін. запропоновані покращені характеристики OSC із застосуванням великих усічених октаедричних наночастинок Au з приблизним розміром 70 нм у фотоактивному шарі полі(3-гексилтіофену):[6, 6]-феніл С70 метилового ефіру масляної кислоти (P3HT:PC70BM), і полі [N9'-гепта-деканіл-2,7-карбазол-альт-5,5 (4',7'-ди-2тієніл2',1',3'-бензотіадіазол) (PCDTBT:PC70BM), і полі {[4,4'-біс(2-етилгексил) дитієно(3,2-b:2',3'-d)силол]-2,6ділалт-[4,7-біс(2-тієніл)- 2, 1,3-бензотіадіазол]-5,5'-дііл} (SiPCDTBT:PC70BM) у 2011 р. [77]. У цьому випадку PCE збільшився з 3,54% до 4,36% для пристроїв на основі P3HT:PC70BM, з 5,77% до 6,45% для пристроїв на основі PCDTBT:PC70BM і з 3,92% до 4,54% для пристроїв на основі Si-PCDTBT:PC70BM пристрої з коефіцієнтом легування наночастинок Au 5%, що можна віднести до посиленого поглинання світла за рахунок ефектів розсіювання від режимів LSPR. Вон та ін. провели порівняльне дослідження різних форм НЧ, включених у полі[N-999-гепта-деканіл-2,7-карбазол-альт-5,5-(4,7-ді-2-тієніл-2,9,19,39-бензотіадіазол)]:[6,6]-феніл С71 метиловий ефір масляної кислоти (PCDTBT:PC71BM), спеціально для нанопластин Ag із контрольованою формою та наночастинок Ag із чітко визначеним розміром [162]. Було продемонстровано підвищення ефективності розмови на 37,5% і 25% для пристроїв на основі наночастинок Ag і нанопластин Ag відповідно.



а - схематична діаграма конфігурації пристрою з подвійним включенням металевих наночастинок у шар PEDOT: PSS та C_{60} -bis відповідно; б-г - порівняння продуктивності пристрою з комбінацією металевих наночастинок у різних шарах.

Рисунок 2.2 - Схема матеріалів і нанопризм, що використовуються в подвійному \ плазмонному пристрої ВНІ, і відповідні характеристики пристрою



а, б - схематична діаграма випадково розподілених НЧ, диспергованих у поглинаючому середовищі; в - поперечний переріз елементарної комірки, де переріз розсіювання перевищує переріз поглинання (ліворуч), а переріз поглинання перевищує переріз розсіювання (праворуч) НЧ.

Рисунок 2.3 - Діаграма поперечного перерізу ефекту розсіювання світла металевих НЧ

Переваги нанопластин можна віднести до їх форми, яка виграла від ефективного розсіювання та захоплення світла у фотоактивних шарах. Пізніше Калфаганніс та ін. [163] досліджували вплив позицій наночастинок, нанесених між анодом і буферним шаром або між фотоактивним шаром і катодом. Розміщення наночастинок поверх анода ІТО призвело до підвищення ефективності на 17%, пов'язане з розсіюванням світла та ефектами LSPR, тоді як розміщення наночастинок між РЗНТ:PCBM та катодом з алюмінію показало на 25% вищу

генерацію фотоструму через зменшення опору буферного шару. Зокрема, у цьому дослідженні також показано, що кут падіння або поляризація світла істотно не впливають на ефект розсіювання. Вважалося, що покращені електромагнітні поля, індуковані LSPR, підвищують швидкість генерації екситонів і ймовірність дисоціації екситонів [163]. Бек та ін. запропонував нову структуру нанокубів (NC) «металева ядро-оболонка» для ефективних OSC на основі PTB7:PC70BM з підтримкою плазмону з PCE 9,2% [164]. Структура Au–Ag ядро-оболонка продемонструвала високу ефективність розсіювання на довгій довжині хвилі та мінімізоване синє зміщення порівняно з непокритими наночастинками Au.

На додаток до ефектів LSPR і розсіювання, викликаних металевими НЧ в OSC, збудження мод SPP із включенням металевих ґраток також відіграє вирішальну роль у ефективному захопленні світла. Поверхневий плазмонний поляритон — це спрямована електромагнітна хвиля, що поширюється вздовж межі розділу метал/діелектрик. Завдяки подоланню неузгодженості між імпульсом SPP у площині та фотографіями падіння за допомогою включення металевих ґратчастих електродів можна збуджувати моди SPP, а падаючі фотони будуть захоплені на гофрованій межі розділу метал–органіка. Насправді використання подвійних металевих наноструктур, що складаються з металевих наночастинок, і металева решітка є перспективним підходом для подальшого підвищення продуктивності OSC. Лі та ін. [165] включили наночастинки Au в активний шар і наногратчастий електрод Ag як задній відбивач для одночасного збудження режиму LSPR і SPP в інвертованих OSC на основі PBDTTTCT:PC71BM. Посилення широкосмугового поглинання та позитивні електричні ефекти успішно досягаються за допомогою гібридизованих LPR (з наночастинок Au) і SPR (з наногратки Ag), що призводить до значного покращення продуктивності OSC.

2.2 Загальні співвідношення

Відомо, що найважливішою характеристикою сонячних батарей із впровадженими в них металевими наночастинками різної форми є так звана радіаційна ефективність, тобто величина, що показує наскільки збільшилася поглинальна здатність такої батареї.

Величина радіаційної ефективності

$$\xi_{\text{rad}} = \frac{\langle Q_{\text{abs}} \rangle}{\langle Q_{\text{abs}} \rangle + \langle Q_{\text{sca}} \rangle}, \quad (2.1)$$

де $\langle Q_{\text{abs}} \rangle$ і $\langle Q_{\text{sca}} \rangle$ – усереднені ефективності поглинання та розсіювання ансамблем наночастинок.

В свою чергу, усереднені ефективності поглинання та розсіювання визначаються виразами:

$$\langle Q_{\text{abs}} \rangle = \frac{\langle C_{\text{abs}} \rangle}{S}, \quad \langle Q_{\text{sca}} \rangle = \frac{\langle C_{\text{sca}} \rangle}{S}, \quad (2.2)$$

де S – еквівалентна площа перерізу наночастинок; $\langle C_{\text{abs}} \rangle$ і $\langle C_{\text{sca}} \rangle$ – усереднені перерізи поглинання і розсіювання випромінювання ансамблем наночастинок.

Оскільки вирази для $\langle C_{\text{abs}} \rangle$ і $\langle C_{\text{sca}} \rangle$ та S різні в залежності від форми наночастинок, то приведемо надалі відповідні співвідношення окремо.

Коефіцієнт відбивання за формулою Кубелки – Мунка

$$R_{\infty}(\omega) = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + 2\frac{K}{S}}, \quad (2.3)$$

де

$$K = \frac{\langle C_{\text{abs}} \rangle}{V}, \quad S = \frac{3}{8} \frac{\langle C_{\text{sca}} \rangle}{V} (1 - \overline{\cos \theta}), \quad (2.4)$$

можна вважати $\overline{\cos \theta} = 1/2$, а об'єм кулі і диска

$$V_{\text{к}} = \frac{4}{3} \pi R^3, \quad V_{\text{д}} = \frac{1}{4} \pi D^2 H, \quad (2.5)$$

R – радіус кулі, D і H – діаметр і висота диска.

2.3 Ансамбль сферичних наночастинок, впроваджених в матричне середовище сонячної батареї

Еквівалента площа перерізу сферичної наночастинки

$$S = \pi R^2, \quad (2.6)$$

де R – її радіус, а співвідношення для перерізів поглинання та розсіювання ансамблем сферичних наночастинок мають вигляд [166]:

$$\langle C_{\text{abs}} \rangle_{\text{sphere}} = \frac{\omega}{c} V_{\text{Тм}}^{\frac{3}{2}} \frac{27\tau_2}{(\tau_1 + 2\tau_m)^2 + \tau_2^2}, \quad (2.7)$$

$$\langle C_{\text{sca}} \rangle_{\text{sphere}} = \frac{81}{2\pi} \frac{\omega^4}{c^4} V_{\text{Тм}}^2 \frac{\left[\frac{1}{3} \left((\tau_1 - \tau_m)^2 + \tau_2^2 \right) + \tau_m (\tau_1 - \tau_m) \right]^2 + \tau_m^2 \tau_2^2}{(\tau_1 + 2\tau_m)^2 + \tau_2^2}. \quad (2.8)$$

У формулах (2.7) і (2.8): ω і c – частота і швидкість світла; V – об'єм наночастинки; T_m – діелектрична проникність оточуючого середовища; $T_1(\omega)$ і $T_2(\omega)$ – дійсна та уявна частини діелектричної функції, які в моделі Друде описуються виразами:

$$T_1(\omega) = T^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_{\text{eff}}^2}; \quad T_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma_{\text{eff}}}{\omega(\omega^2 + \gamma_{\text{eff}}^2)}, \quad (2.9)$$

де ω_p – плазмова частота; T^∞ – внесок кристалічної ґратки в діелектричну функцію, а ефективна швидкість релаксації визначається адитивними внесками трьох механізмів – об'ємної та поверхневої релаксації та радіаційного загасання:

$$\gamma_{\text{eff}} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s + \gamma_{\text{rad}}. \quad (2.10)$$

Якщо для задачі, що розглядається, можна вважати $\gamma_{\text{bulk}} = \text{const}$ для частинок конкретного металу, то швидкості поверхневої релаксації та радіаційного загасання є розмірно і частотно залежними функціями [167]:

$$\gamma_s = \mathcal{A}(\omega, R) \frac{v_F}{R}, \quad (2.11)$$

$$\gamma_{\text{rad}} = \frac{1}{6\pi} \frac{V_0}{\sqrt{T_m(2T_m + T^\infty)}} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \mathcal{A}(\omega, R) \frac{v_F}{R}, \quad (2.12)$$

де

$$\mathcal{A}(\omega, R) = \frac{1}{4} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left[1 - \frac{2v_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{v_s} + \frac{2v_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{v_s} \right) \right]. \quad (2.13)$$

Тут v_F – фермівська швидкість електронів; $\nu_s = v_F/2R$ – частота індивідуальних осциляцій електронів.

2.4 Ансамбль дискових наночастинок, впроваджених у матричне середовище сонячної батареї

Еквівалентна площа перерізу дискової наночастинок

$$S = \pi R_{\text{eq}}^2, \quad (2.14)$$

де еквівалентний радіус знаходиться з умови рівності об'ємів кулі і диска, й дорівнює

$$R_{\text{eq}} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{3}{2} D^2 H}, \quad (2.15)$$

D і H – діаметр і висота диску.

Співвідношення для усереднених перерізів поглинання та розсіювання ансамблем дискових наночастинок мають вигляд [166]:

$$\langle C_{\text{abs}} \rangle_{\text{disk}} = \frac{1}{3} \frac{\omega}{c} T_m^{3/2} T_2 V \left\{ \frac{2}{\left[\mathcal{L}_{\perp} T_1^{\perp} + (1 - \mathcal{L}_{\perp}) T_m \right]^2 + \mathcal{L}_{\perp}^2 (T_2^{\perp})^2} + \frac{1}{\left[\mathcal{L}_{\square} T_1^{\square} + (1 - \mathcal{L}_{\square}) T_m \right]^2 + \mathcal{L}_{\square}^2 (T_2^{\square})^2} \right\}; \quad (2.16)$$

$$\langle C_{\text{sca}} \rangle_{\text{disk}} = \frac{1}{6\pi} \frac{\omega^4}{c^4} V^2 T_m^2 \left\{ \frac{2}{3} \frac{\left[\mathcal{L}_\perp \left((T_1^\perp - T_m)^\perp + (T_2^\perp)^\perp \right) + T_m (T_1^\perp - T_m) \right]^2}{\left\{ \left[\mathcal{L}_\perp T_1^\perp + (1 - \mathcal{L}_\perp) T_m \right]^2 + \mathcal{L}_\perp^2 (T_2^\perp)^\perp \right\}^2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{3} \frac{\left[\mathcal{L}_\square \left((T_1^\square - T_m)^\square + (T_2^\square)^\square \right) + T_m (T_1^\square - T_m) \right]^2}{\left\{ \left[\mathcal{L}_\square T_1^\square + (1 - \mathcal{L}_\square) T_m \right]^2 + \mathcal{L}_\square^2 (T_2^\square)^\square \right\}^2} \right\}. \quad (2.17)$$

Як відомо, для дискових наночастинок діелектрична проникність є діагональним тензором другого рангу, тому за аналогією з виразом (2.9) матимемо

$$T_1^{\perp(\square)}(\omega) = T^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + (\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\square)})^2}; \quad T_2^{\perp(\square)}(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma_{\text{eff}}^{\perp(\square)}}{\omega \left(\omega^2 + (\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\square)})^2 \right)}, \quad (2.18)$$

а діагональні компоненти тензора швидкостей релаксації

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\square)} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s^{\perp(\square)} + \gamma_{\text{rad}}^{\perp(\square)}, \quad (2.19)$$

де, як і випадку сферичних наночастинок, $\gamma_{\text{bulk}} = \text{const}$, а

$$\gamma_s^{\perp(\square)} = \frac{9}{16} \frac{L_\perp}{T_m + L_{\perp(\square)}(1 - T_m)} v_{s\perp} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \mathcal{F}_{\perp(\square)}(\mathbf{c}_{\text{eff}}), \quad (2.20)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\square)} = \frac{V}{8\pi} \frac{L_{\perp(\square)}}{\sqrt{T_m \left[T^\infty + \left(\frac{1}{L_{\perp(\square)}} - 1 \right) T_m \right]}} v_{s\perp} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \mathcal{F}_{\perp(\square)}(\mathbf{c}_{\text{eff}}), \quad (2.21)$$

У формулах (2.16), (2.17), (2.20) і (2.21) фактори деполаризації

$$L_{\square} = \frac{1}{2} \frac{c_{\text{eff}}^2}{(c_{\text{eff}}^2 - 1)^{3/2}} \left(\sqrt{c_{\text{eff}}^2 - 1} - \text{arctg} \sqrt{c_{\text{eff}}^2 - 1} \right), \quad L_{\perp} = \frac{1}{2} (1 - L_{\square}), \quad (2.22)$$

де згідно підходу еквівалентного витягнутого сфероїда [168] ефективне аспектне відношення

$$c_{\text{eff}} = \frac{\sqrt{3}}{2} c, \quad (2.23)$$

аспектне відношення

$$c = \frac{D}{H}, \quad (2.24)$$

частота індивідуальних осциляцій

$$v_{s,\perp} = \frac{v_F}{D}, \quad (2.25)$$

а розмірно-залежні функції мають вигляд

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\perp}(c_{\text{eff}}) &= \frac{1}{2} (c_{\text{eff}}^2 - 1)^{-3/2} \left\{ c_{\text{eff}} (2c_{\text{eff}}^2 - 3) \sqrt{c_{\text{eff}}^2 - 1} + (4c_{\text{eff}}^2 - 3) \ln(c_{\text{eff}} + \sqrt{c_{\text{eff}}^2 - 1}) \right\}; \\ \mathcal{F}_{\square}(c_{\text{eff}}) &= (c_{\text{eff}}^2 - 1)^{-3/2} \left\{ c_{\text{eff}} (2c_{\text{eff}}^2 - 1) \sqrt{c_{\text{eff}}^2 - 1} - \ln(c_{\text{eff}} + \sqrt{c_{\text{eff}}^2 - 1}) \right\}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

2.5 Результати розрахунків та їх обговорення

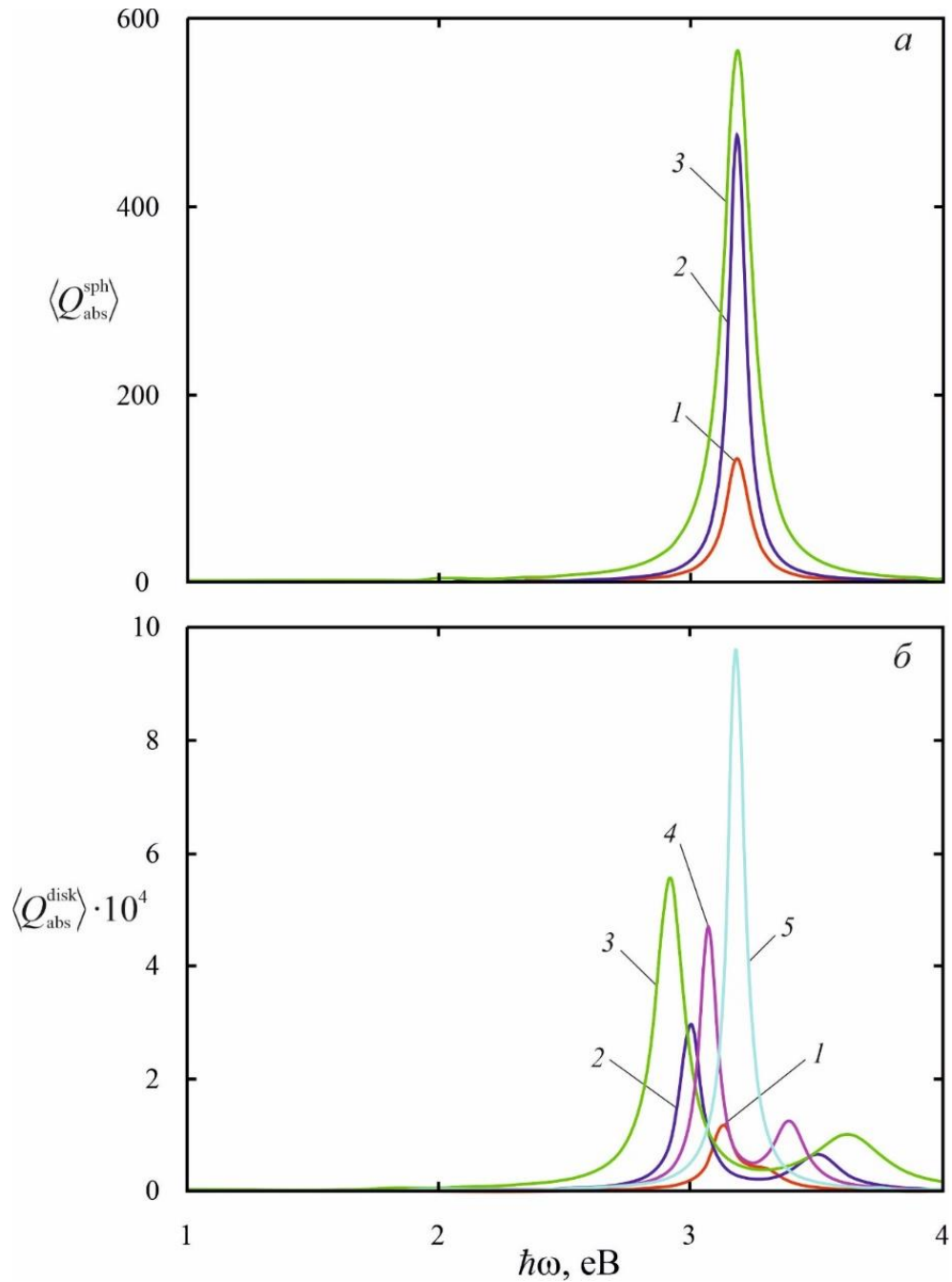
Розрахунки проводилися для органічних сонячних батарей ($\tau_m = 2,3$) з впровадженими у них наночастинками Au у формі куль і дисків різного розміру. Параметри Au, необхідні для розрахунків, наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Параметри Au [168]

Метал	Параметр			
	r_s / a_0	m^* / m_e	Γ^∞	$\gamma_{\text{bulk}}, 10^{13} \text{ c}^{-1}$
Au	3.01	0.99	9.84	3.45

На рис. 2.4 наведено частотні залежності усередненої за ансамблем ефективності поглинання для сонячних елементів із кульовими та дисковими наночастинками різного розміру. Для випадку кульових включень положення максимуму усередненої ефективності поглинання не залежить від радіусу наноккуль, а величина максимуму збільшується зі збільшенням радіусу наночастинок. В свою чергу, криві частотних залежностей усередненої ефективності поглинання у випадку впровадження дискових частинок мають два максимуми, що відповідають поздовжньому та поперечному поверхневому плазмонному резонансам. В останньому випадку зі зменшенням аспектного відношення (як за рахунок зменшення діаметра, так і за рахунок збільшення висоти) мають місце «блакитні» зсуви максимумів усередненої ефективності поглинання. Також треба відмітити, що $\langle Q_{\text{abs}}^{\text{disk}} \rangle \square \langle Q_{\text{abs}}^{\text{sph}} \rangle$ на два порядки, що свідчить про краще поглинання матеріалом сонячної батареї з впровадженими в їх об'єм дисковими наночастинками. Крім того, зі збільшенням аспектного відношення збільшуватиметься і величина першого максимуму і зменшуватиметься величина другого максимуму.

Частотні залежності усередненої ефективності розсіювання для сонячних елементів із впровадженими наночастинками вказаних форм зображено на рис. 2.5. Відзначимо, що $\langle Q_{\text{sca}}^{\text{sph}} \rangle$ у видимому діапазоні частот не має екстремумів та слабко зменшується з частотою. В свою чергу, поведінка $\langle Q_{\text{sca}}^{\text{disk}} \rangle(\omega)$ подібна до поведінки $\langle Q_{\text{abs}}^{\text{disk}} \rangle(\omega)$, а відмінностями є більші значення величини максимумів та менші значення відстаней між максимумами $\langle Q_{\text{sca}}^{\text{disk}} \rangle(\omega)$, ніж $\langle Q_{\text{sca}}^{\text{sph}} \rangle(\omega)$.



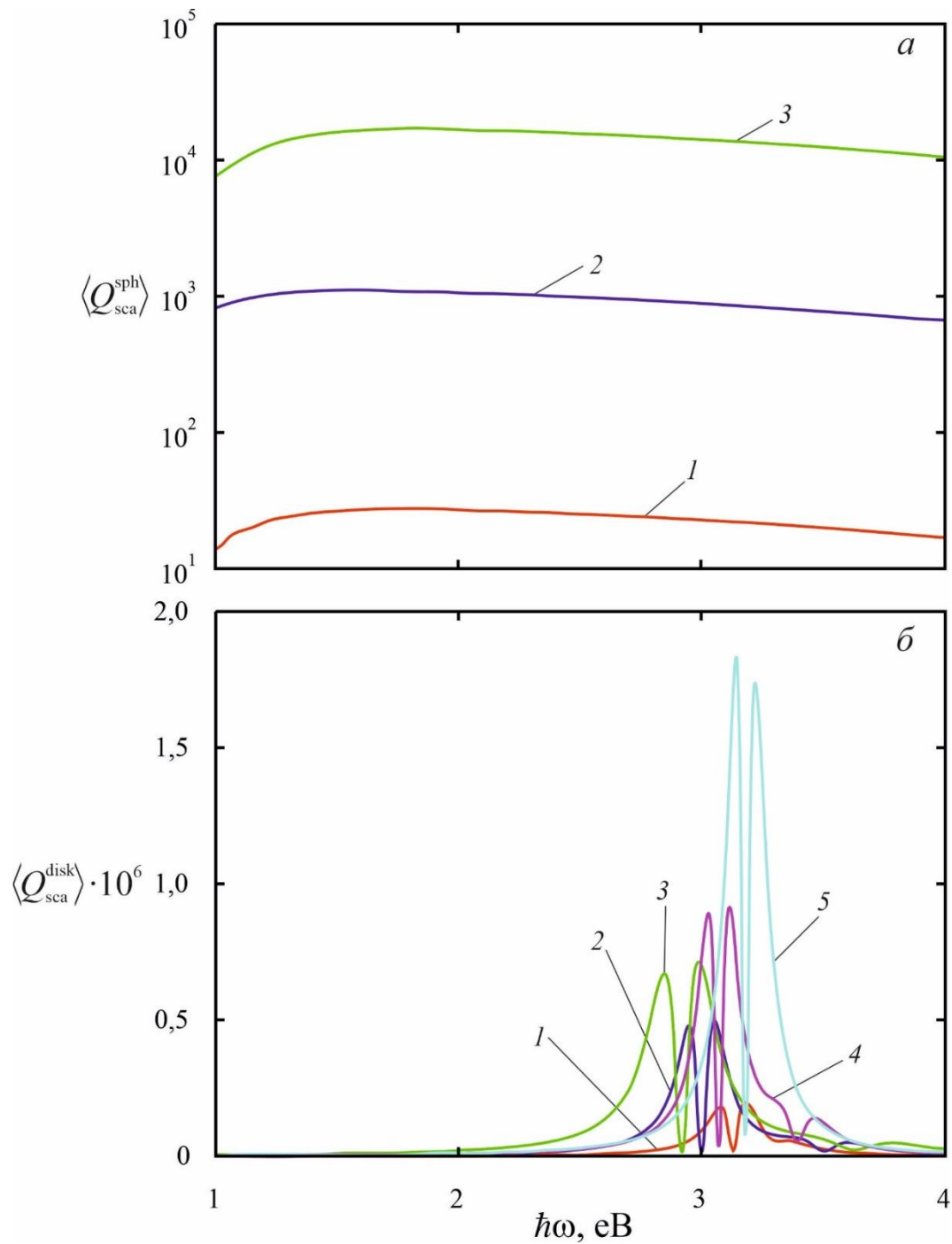
a – сферичні наночастинки:

1 – $R = 20$ нм; 2 – $R = 50$ нм; 3 – $R = 100$ нм;

б – дискові наночастинки:

1 – $D = 50$ нм, $H = 10$ нм; 2 – $D = 100$ нм, $H = 10$ нм; 3 – $D = 200$ нм, $H = 10$ нм; 4 – $D = 100$ нм, $H = 15$ нм; 5 – $D = 100$ нм, $H = 25$ нм.

Рисунок 2.4 – Частотні залежності усередненої ефективності поглинання ансамблів металевих наночастинок різної геометрії



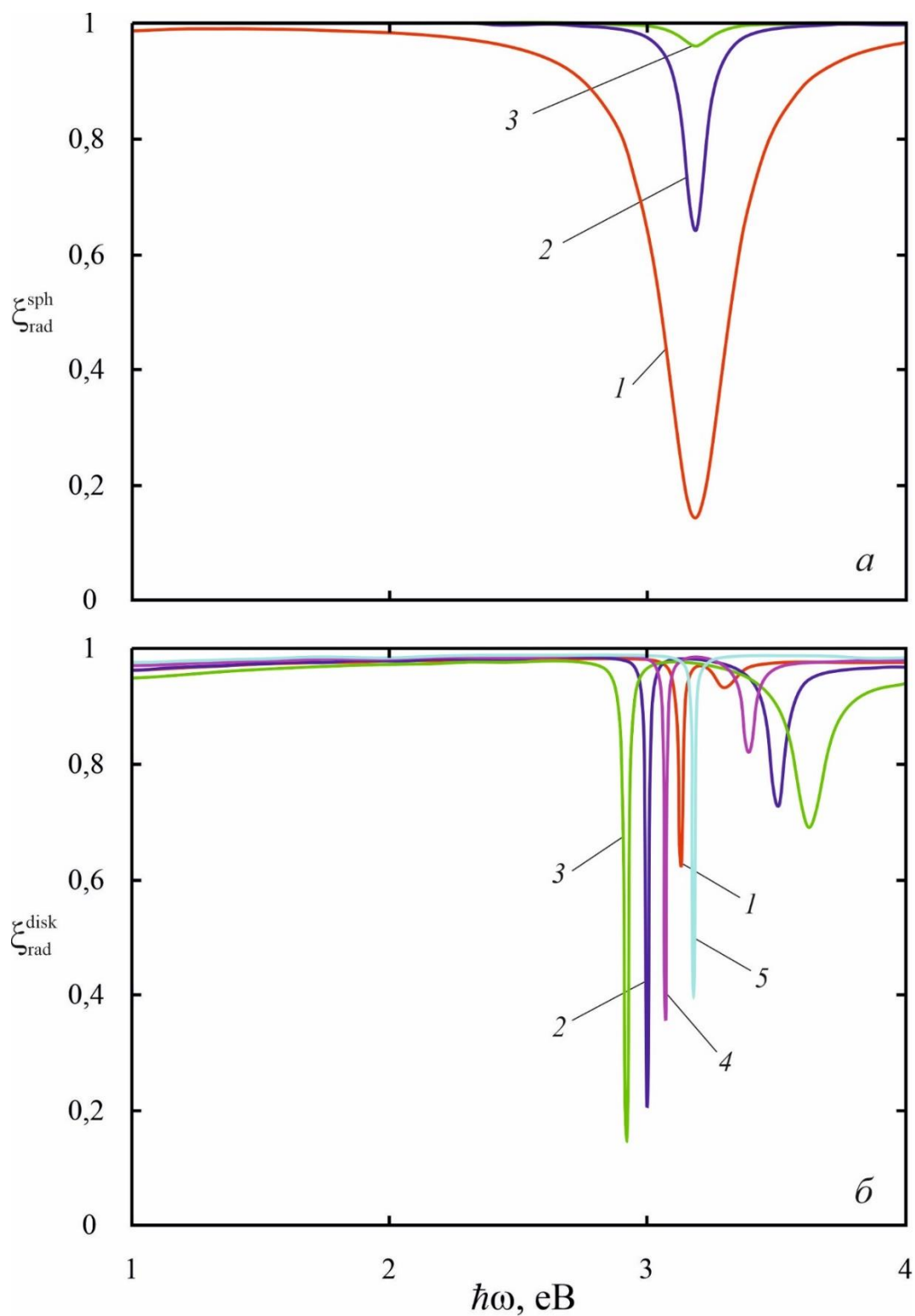
a – сферичні наночастинки: 1 – $R = 20$ нм; 2 – $R = 50$ нм; 3 – $R = 100$ нм;
б – дискові наночастинки: 1 – $D = 50$ нм, $H = 10$ нм; 2 – $D = 100$ нм, $H = 10$ нм;
 3 – $D = 200$ нм, $H = 10$ нм; 4 – $D = 100$ нм, $H = 15$ нм; 5 – $D = 100$ нм, $H = 25$ нм.

Рисунок 2.5 - Частотні залежності усередненої ефективності розсіювання ансамблів металевих наночастинок різної геометрії

На рис. 2.6 показано частотні залежності радіаційної ефективності сонячних батарей з плазмонними наночастинками. Відмітимо, що батареї з дисковими наночастинками характеризуються радіаційною ефективністю, близькою до одиниці практично в усьому діапазоні частот та гострими мінімумами радіаційної ефективності на відміну від аналогічної характеристики сонячних елементів із впровадженими сферичними наночастинками. Самі мінімуми $\xi_{\text{rad}}(\omega)$ відповідають поверхневим плазмонним резонансам, тому у випадку батарей зі сферичними частинками їх положення не залежить від радіусу частинки, а у випадку сонячних елементів із дисковими частинками суттєво залежить від аспектного відношення.

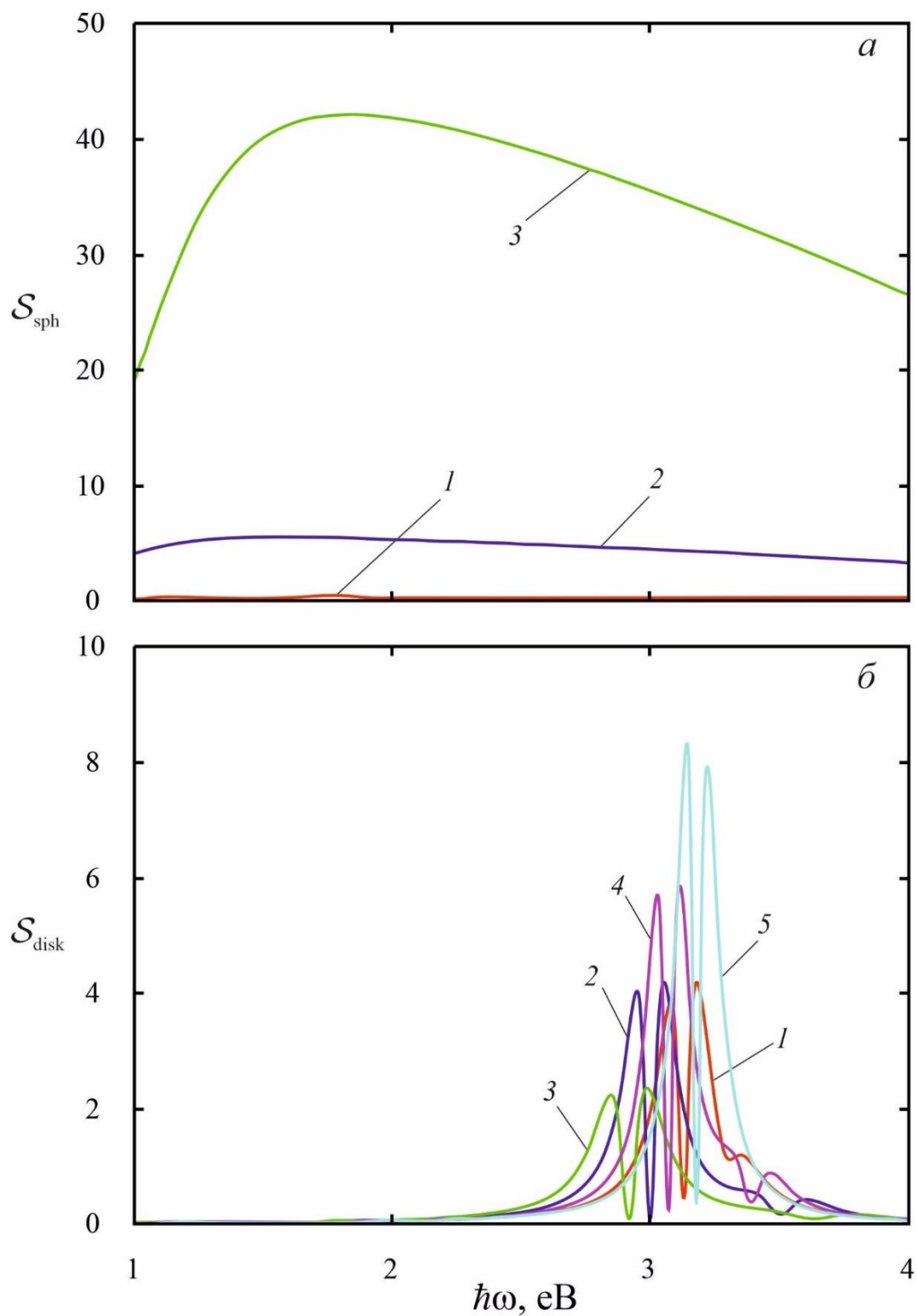
Оскільки коефіцієнт відбивання $R_{\infty}(\omega)$ в якості складових елементів містить коефіцієнт поглинання $K(\omega)$ та розсіювання $S(\omega)$, то наведемо частотні залежності вказаних величин для сонячних елементів з наночастинками розглянутих форм (рис. 2.7 і 2.8, відповідно). Оскільки $K \sim \langle Q_{\text{abs}} \rangle$, а $S \sim \langle Q_{\text{sca}} \rangle$, то і відповідні криві частотних залежностей подібні.

Частотні залежності коефіцієнта відбивання зображено на рис. 2.9. Наведені криві подібні кривим $\xi_{\text{rad}}(\omega)$. Оскільки $R_{\infty}^{\text{disk}} < R_{\infty}^{\text{sph}}$, то використання дискових наночастинок для покращення властивостей сучасних сонячних елементів є більш доцільним.



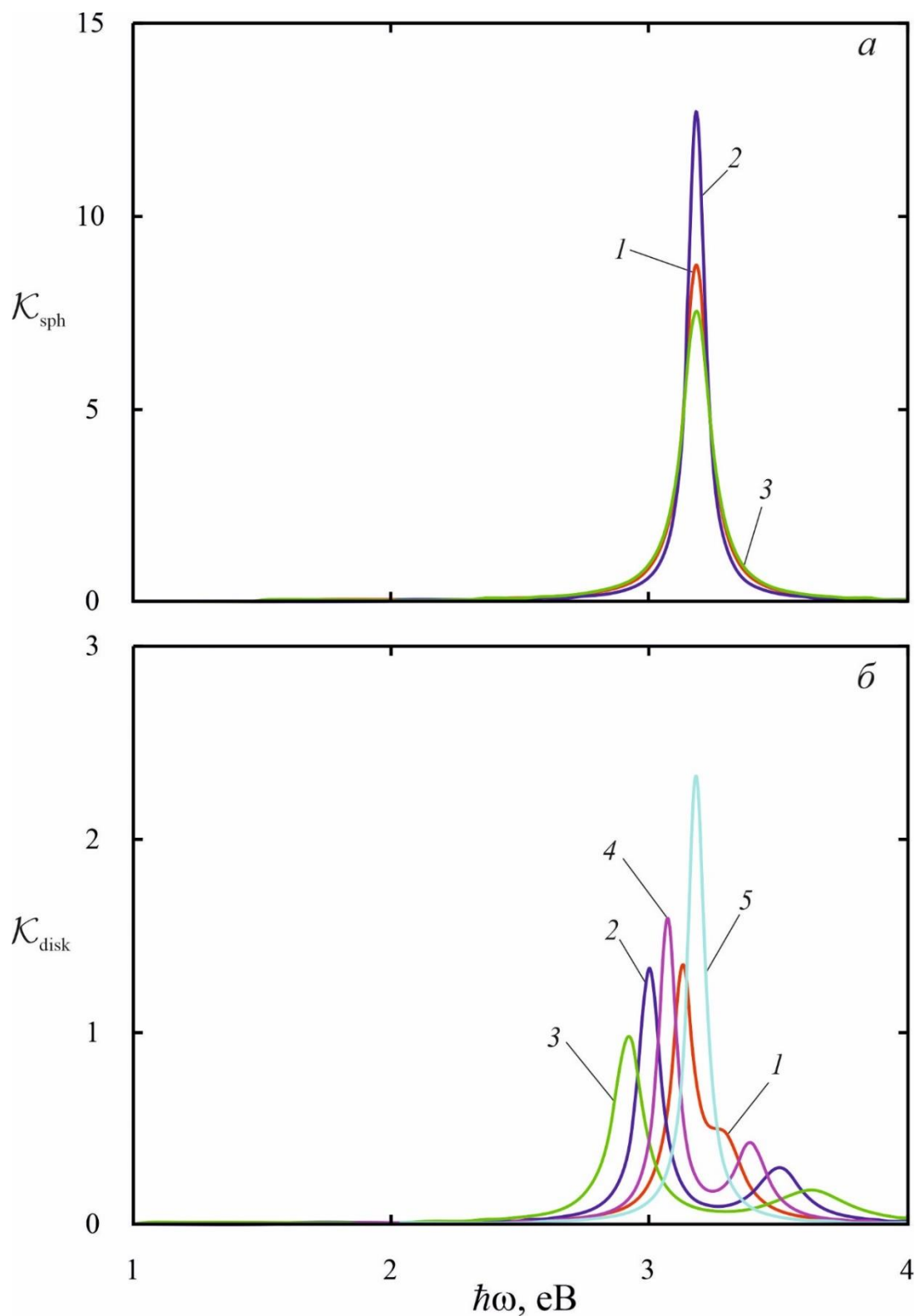
a – сферичні наночастинки: 1 – $R = 20$ нм; 2 – $R = 50$ нм; 3 – $R = 100$ нм;
б – дискові наночастинки: 1 – $D = 50$ нм, $H = 10$ нм; 2 – $D = 100$ нм, $H = 10$ нм;
 3 – $D = 200$ нм, $H = 10$ нм; 4 – $D = 100$ нм, $H = 15$ нм; 5 – $D = 100$ нм, $H = 25$ нм.

Рисунок 2.6 – Частотні залежності радіаційної ефективності ансамблів



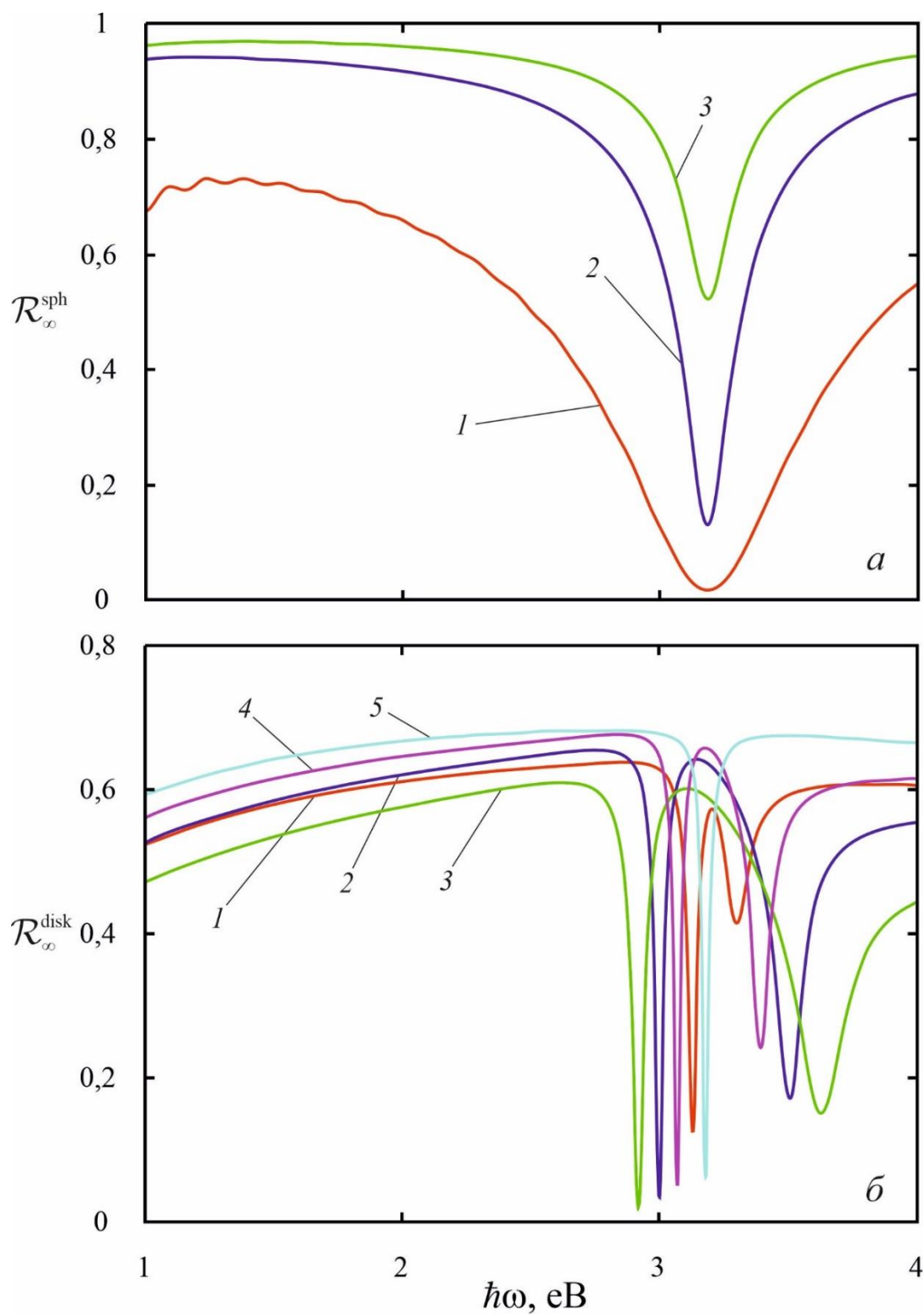
a – сферичні наночастинки: 1 – $R = 20$ нм; 2 – $R = 50$ нм; 3 – $R = 100$ нм;
б – дискові наночастинки: 1 – $D = 50$ нм, $H = 10$ нм; 2 – $D = 100$ нм, $H = 10$ нм;
 3 – $D = 200$ нм, $H = 10$ нм; 4 – $D = 100$ нм, $H = 15$ нм; 5 – $D = 100$ нм, $H = 25$ нм.

Рисунок 2.7 – Частотні залежності коефіцієнта розсіювання



а – сферичні наночастинки: 1 – $R = 20$ нм; 2 – $R = 50$ нм; 3 – $R = 100$ нм;
б – дискові наночастинки: 1 – $D = 50$ нм, $H = 10$ нм; 2 – $D = 100$ нм, $H = 10$ нм;
 3 – $D = 200$ нм, $H = 10$ нм; 4 – $D = 100$ нм, $H = 15$ нм; 5 – $D = 100$ нм, $H = 25$ нм.

Рисунок 2.8 – Частотні залежності коефіцієнта поглинання



a – сферичні наночастинки: 1 – $R = 20$ нм; 2 – $R = 50$ нм; 3 – $R = 100$ нм;
 b – дисківі наночастинки: 1 – $D = 50$ нм, $H = 10$ нм; 2 – $D = 100$ нм, $H = 10$ нм;
 3 – $D = 200$ нм, $H = 10$ нм; 4 – $D = 100$ нм, $H = 15$ нм; 5 – $D = 100$ нм, $H = 25$ нм.

Рисунок 2.9 - Частотні залежності коефіцієнта відбивання

ВИСНОВКИ

Одержано вирази для ефективностей поглинання і розсіювання, радіаційної ефективності, а також коефіцієнта відбивання в наближенні Кубелки – Мунка.

Показано, що оптичні характеристики сонячних елементів із вбудованими сферичними металевими наночастинками мають один екстремум, положення якого не залежить від радіусу наночастинок, що є наслідком малості розмірно-залежних внесків у швидкість релаксації. В свою чергу, для оптичних характеристик батарей із впровадженими дисковими частинками характерною є залежність амплітуд екстремумів, а також їх положень від аспектного відношення.

Встановлено, що усереднена за ансамблем ефективність розсіювання за будь-якої частоти переважає усереднену ефективність поглинання, що свідчить про перспективність підходу до покращення властивостей сучасних сонячних елементів за рахунок впровадження в напівпровідникове середовище металевих наночастинок.

Доведено, що спектральний інтервал (у видимій області спектра), в якому радіаційна ефективність близька до одиниці більший у випадку сонячних елементів із дисковими наночастинками, що свідчить про доцільність використання саме таких наночастинок для покращення характеристик сонячних батарей нового покоління. Справедливість цього висновку підтверджується тим, що за однакових частот коефіцієнт відбивання менший саме для середовищ із дисковими включеннями.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

- 1 **Sun S.** Raman enhanced four-wave mixing in silicon core fibers [Text] / S. Sun et al. // Opt. Lett. – 2022. – Vol. 47. - № 7. – P. 1626.
- 2 **Shi X.** Numerical analysis of the biomimetic leaf-type hierarchical porous structure to improve the energy storage efficiency of solar driven steam methane reforming [Text] / X. Shi, F. Wang, Z. Cheng, H. Liang, Y. Dong, and X. Chen // Int. J. Hydrogen Energy. - 2021. – Vol. 46. - № 34. – P. 17653-17665.
- 3 **Arjonillo H. C. C.** Monte Carlo analysis of focused Gaussian beam in scattering media: Curvature correction and Mie scattering [Text] / H. C. C. Arjonillo and C. A. Saloma // Opt. Commun. – 2023. – Vol. 535. – id. 129314.
- 4 **Zhang X.P.** Lowcost and large-scale producible biomimetic radiative cooling glass with multiband radiative regulation performance [Text] / X.P. Zhang, X. Li, F.Q. Wang, W.Z. Yuan, Z.M. Cheng, H.X. Liang, Y.Y. Yan // Adv. Opt. Mater. – 2022. – Vol. 23. – id. 2202031.
- 5 **Zheng S.** Effects of radiation reabsorption on the laminar burning velocity of methane/air and methane/hydrogen/air flames at elevated pressures [Text] / S. Zheng, H. Liu, D. Li, Z. Liu, B. Zhou, and Q. Lu // Fuel. – 2022. – Vol. 311. – id. 122586.
- 6 **Si M.** Study on the combustion behavior and soot formation of single coal particle using hyperspectral imaging technique [Text] / M. Si, Q. Cheng, L. Yuan, Z. Luo, W. Yan, and H. Zhou // Combust. Flame. – 2021. – Vol. 233. – id. 111568.
- 7 **Li X.** Optical extinction characteristics of three biofuel producing microalgae determined by an improved transmission method [Text] / X. Li, J. Zhao, L. Liu, L. Zhang // Particuology. – 2017. – Vol. 33. – P. 1-10.
- 8 **Xia L.** Design and analysis of S-CO₂ cycle and radial turbine for SOFC vehicle waste-heat recovery [Text] / L. Xia, X. Li, J. Song, X. Ren, C. Gu // J. Thermal Sci. – 2019. – Vol. 28. - № 3. – P. 559-570.

9 **Huaxu L.** Experimental investigation of cost-effective ZnO nanofluid based spectral splitting CPV/T system [Text] / L. Huaxu et al. // *Energy*. – 2020. – Vol. 194. – id. 116913.

10 **Zhang X.** Scalable bio-skin-inspired radiative cooling metafabric for breaking trade-off between optical properties and application requirements [Text] / X. Zhang et al. // *ACS Photon.* – 2023. - №10. – P. 1624-1632

11 **Cheng Z.** Efficient radiative cooling coating with biomimetic human skin wrinkle structure [Text] / Z. Cheng et al. // *Nano Energy*. – 2021. – Vol. 89. – id. 106377.

12 **Aoyu Z.** Radiative property investigation of dispersed particulate medium with the consideration of non-uniform particle size distribution and dependent scattering effects [Text] / Z. Aoyu, W. Fuqiang, C. Ziming, L. Huaxu, S. Xuhan // *Int. J. Heat Mass Transfer*. – 2022. – Vol. 186. – id. 122488.

13 **Müller J.** TCO and light trapping in silicon thin film solar cells [Text] / J. Müller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek // *Sol. Energy*. – 2004. – Vol. 77. - № 6. – P. 917-930.

14 **Atwater H. A.** Plasmonics for improved photovoltaic devices [Text] / H. A. Atwater, A. Polman // *Nature Mater.* – 2010. – Vol. 9. - № 3. – P. 205-213.

15 **Chen J.** Effect of nanoparticle aggregation on the thermal radiation properties of nanofluids: An experimental and theoretical study [Text] // *Int. J. Heat Mass Transfer*. – 2020. – Vol. 154. – id. 119690

16 **Hamed M. S. G.** Nickel sulphide nano-composite assisted hole transport in thin film polymer solar cells [Text] / M. S. G. Hamed, S. O. Oseni, A. Kumar, G. Sharma, G. T. Mola // *Sol. Energy*. – 2020. – Vol. 195. – P. 310-317.

17 **Dlamini M. W.** Near-field enhanced performance of organic photovoltaic cells [Text] / M. W. Dlamini, G. T. Mola // *Physica B: Condens. Matter*. – 2019. – Vol. 552. – P. 78-83.

18 **Tabrizi A. A.** Efficiency improvement of a silicon-based thin-film solar cell using plasmonic silver nanoparticles and an antireflective layer [Text] / A. A. Tabrizi, A. Pahlavan // *Opt. Commun.* – 2020. – Vol. 454. – id. 124437.

19 **Dmitruk N.** Optics of Small Particles and Composite Media [Text] / N. Dmitruk, A. Goncharenko, and E. Venger; National academy of sciences of Ukraine. – K.: Nauk. Dumka, 2009. – 386 p.

20 **Korotun A. V.** Cross sections for absorption and scattering of electromagnetic radiation by ensembles of metal nanoparticles of different shapes [Text] / A. V. Korotun, N. I. Pavlyshche // Phys. Met. Metallogr. – 2021. – Vol. 122. - № 10. – P. 941-949.

21 **Chou C.H.** Plasmonic nanostructures for light trapping in organic photovoltaic devices [Text] / C.H. Chou, F.C. Chen // Nanoscale. – 2014. – Vol. 6. - № 15. - P. 8444-8458.

22 **Wright M.** Organic–inorganic hybrid solar cells: a comparative review [Text] / M. Wright, A. Uddin // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2012. – Vol. 107. - P. 87-111.

23 **Stratakis E.** Nanoparticle-based plasmonic organic photovoltaic devices [Text] / E. Stratakis, E. Kymakis // Mater. Today. – 2013. – Vol. 16. – № 4. – P. 133-146.

24 **Chan K.** Plasmonics in organic and perovskite solar cells: optical and electrical effects [Text] / K. Chan, M. Wright, N. Elumalai, A. Uddin, S. Pillai // Adv. Optical Mater. – 2017. – Vol. 5. – № 6. – id. 1600698.

25 **Bi Y-G.** Nanostructures induced light harvesting enhancement in organic photovoltaics [Text] / Y-G. Bi, J. Feng et al. // Nanophotonics. – 2018. – Vol. 7. – № 2. – P. 371-391.

26 **Chen J-D.** Recent progress of light manipulation strategies in organic and perovskite solar cells [Text] / J-D. Chen, T-Y. Jin, Y-Q. Li, J-X. Tang // Nanoscale. – 2019. – Vol. 11. – № 40. – P. 18517-18536.

27 **Wang L.** Unraveling charge separation and transport mechanism in aqueous-processed polymer/ CdTe nanocrystal hybrid solar cells [Text] / L. Wang, H-Y. Wang, H-T. Wei et al. // Adv. Energy Mater. – 2014. – Vol. 4. – id. 1308812.

28 **Branker K.** A review of solar photovoltaic levelized cost of electricity [Text] / K. Branker, MJM. Pathak, JM. Pearce // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2011. – Vol. 15. – № 9. - P. 4470-4482.

29 **Krebs FC.** Rise to power-OPV–based solar parks [Text] / FC. Krebs, N. Espinosa, M. Hösel, RR. Søndergaard, M. Jørgensen // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – № 1. – P.29-39.

30 **Ren X.** Optically enhanced semi-transparent organic solar cells through hybrid metal/nanoparticle/dielectric nanostructure [Text] / X. Ren, X. Li, WCH. Choy // *Nano Energy.* – 2015. – Vol. 17. – P. 187-195.

31 **Ou X-L.** Flexible and efficient ITO-free semitransparent perovskite solar cells [Text] / X-L. Ou, M. Xu, J. Feng, H-B. Sun // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2016. – № 157. – P.660-665.

32 **Xu M.** Surface passivation of perovskite film by small molecule infiltration for improved efficiency of perovskite solar cells [Text] / M. Xu, J. Feng, X-L. Ou et al. // *IEEE Photonics Journal.* – 2016. – Vol. 8. – № 5. – id. 6804807.

33 **Xu M.** Flexible perovskite solar cells with ultrathin Au anode and vapour-deposited perovskite film [Text] / M. Xu, J. Feng, Z-J. Fan et al. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2017. - № 169. – P. 8-12.

34 **Ma R.** Highly efficient and mechanically robust stretchable polymer solar cells with random buckling [Text] / R. Ma, J. Feng, D. Yin, H-B. Sun // *Organics Electronics.* – 2017. - № 43. – P. 77-81.

35 **Yin D.** Mechanically robust stretchable organic optoelectronic devices built using a simple and universal stencil-pattern transferring technology [Text] / D. Yin D, N-R. Jiang, Y-F. Liu, et al. // *Light Sci. Appl.* – 2018. - № 7. – P. 35.

36 **Lu H.** Emerging novel metal electrodes for photovoltaic applications [Text] / H. Lu, X. Ren, D. Ouyang, WCH Choy // *Small.* – 2018. - № 14. – id. 1703140.

37 **Min H.** Efficient, stable solar cells by using inherent bandgap of a-phase formamidinium lead iodide [Text] / H. Min, M. Kim, S-U. Lee // *Science.* – 2019. - № 366. – P. 749-753.

38 **Kang S.B.** Stretchable and colorless freestanding microwire arrays for transparent solar cells with flexibility [Text] / S.B. Kang, J-H Kim, M.H. Jeong, et al. // *Light Sci. Appl.* – 2019. – № 8. - № 121.

39 **Ren H.** Synergetic light trapping effects in organic solar cells with a patterned semi-transparent electrode [Text] / H. Ren, X. Ren, Z. Huang, X. Wu // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. - № 21.- P. 11306- 11312.

40 **Forrest S.R.** The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic [Text] / S.R. Forrest // *Nature.* – 2004. - № 428. – P. 911-918.

41 **Park S.H.** Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100% [Text] / S.H. Park, A. Roy, S. Beaupré S, et al. // *Nat. Photonics.* – 2009.- № 3. – P. 297-302.

42 **Kaltenbrunner M.** Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility [Text] / M. Kaltenbrunner, M.S. White, E.D. Głowacki, et al. // *Nat. Commun.* – 2012. - № 3. – P. 1-7.

43 **Liu Z.** Package-free flexible organic solar cells with graphene top electrodes [Text] / Z. Liu, J. Li, F. Yan // *Adv. Mater.* – 2013. - № 25. – P. 4296-4301.

44 **Yuan J.** Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core [Text] / J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, et al. // *Joule.* – 2019. - № 3. – P. 1140-1151.

45 **Dong S.** Suppressing the excessive aggregation of nonfullerene acceptor in blade-coated active layer by using n-type polymer additive to achieve large-area printed organic solar cells with efficiency over 15% [Text] / S. Dong, K. Zhang, T. Jia, et al. // *EcoMat.* – 2019. - № 1. – id. e12006.

46 **Han T.H.** Perovskite-polymer composite cross-linker approach for highly-stable and efficient perovskite solar cells [Text] / T.H. Han, J.W. Lee, C. Choi, et al. // *Nat. Commun.* – 2019. - № 10. – P. 1-10.

47 **Jiang Q.** Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells [Text] / Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, et al. // *Nat. Photonics.* – 2019. - № 13. – P. 460-466.

48 **Bi E.** Efficient perovskite solar cell modules with high stability enabled by iodide diffusion barriers [Text] / E. Bi, W. Tang, H. Chen, et al. // *Joule.* – 2019. - № 3. – P. 2748-2760.

49 **Meng L.** Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency [Text] / L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, et al. // *Science*. – 2018. - № 361. – P. 1094-1098.

50 **Pillai S.** Plasmonics for photovoltaic applications [Text] / S. Pillai, M.A. Green // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2010. - № 94. – P. 1481-1486.

51 **Longeaud C.** Determination of diffusion lengths in organic semiconductors: correlation with solar cell performances [Text] / C. Longeaud, A.F. Allah, J. Schmidt, M.E. Yaakoubi, S. Berson, N. Lemaitre // *Org. Electron*. – 2016. - № 31. – P. 253-257.

52 **Yu G.** Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions [Text] / G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger // *Science*. – 1995. - № 270. – P. 1789-1791.

53 **Ma W.** Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology [Text] / W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. - № 15. – P. 1617.

54 **Tang Z.** Light trapping in thin film organic solar cells [Text] / Z. Tang, W. Tress, O. Inganäs // *Mater. Today*. – 2014. - № 17. – P. 389-396.

55 **Choy W.C.H.** Recent advances in transition metal complexes and light-management engineering in organic optoelectronic devices [Text] / W.C.H. Choy, W.K. Chan, Y. Yuan // *Adv. Mater.* – 2014. - № 26. – P. 5368-5399.

56 **Stranks S.D.** Electron–hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber [Text] / S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, et al. // *Science*. – 2013. - № 342. – P. 341-344.

57 **Ahn N.** Highly reproducible perovskite solar cells with average efficiency of 18.3% and best efficiency of 19.7% fabricated via Lewis base adduct of lead (II) iodide [Text] / N. Ahn, D.Y. Son, I.H. Jang, S.M. Kang, M. Choi, N.G. Park // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. - № 137. – P. 8696-8699.

58 **Rockstuhl C.** Absorption enhancement in solar cells by localized plasmon polaritons [Text] / C. Rockstuhl, S. Fahr, F. Lederer // *Journal of Applied Physics*. – 2008. - № 104. – id. 123102.

59 **Atwater H.A.** Plasmonics for improved photovoltaic devices [Text] / H.A. Atwater, A. Polman // *Nat. Mater.* – 2010. - № 9. – P. 205-213.

60 **Yu E.T.** Photon management for photovoltaics [Text] / E.T. Yu, J.V.D. Lagemaat // *MRS Bulletin.* – 2011. - № 36. – P. 424-428.

61 **Qiao L.** Localized surface plasmon resonance enhanced organic solar cell with gold nanospheres [Text] / L. Qiao, D. Wang, L. Zuo, et al. // *Appl. Energ.* – 2011. - № 88. – P. 848-852.

62 **Cheng P.P.** Plasmonic back scattering enhancement for inverted polymer solar cells [Text] / P.P. Cheng, G.F. Ma, J. Li, et al. // *J. Mater. Chem.* – 2012. - № 22. – P. 22781-22787.

63 **Notarianni M.** Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells [Text] / M. Notarianni, K. Vernon, A. Chou, M. Aljada, J. Liu, N. Motta // *Sol. Energy.* – 2014. - № 106. – P. 23-37.

64 **Carretero-Palacios S.** Plasmonic nanoparticles as light-harvesting enhancers in perovskite solar cells: a user's guide [Text] / S. Carretero-Palacios, A. Jiménez-Solano, H. Míguez // *ACS Energy Lett.* – 2016. - № 1. – P. 323-331.

65 **Lee J.Y.** The origin of enhanced optical absorption in solar cells with metal nanoparticles embedded in the active layer [Text] / J.Y. Lee, P. Peumans // *Opt. Express.* – 2010. - № 18. – P. 10078-10087.

66 **Sivan Y.** “Hot” electrons in metallic nanostructures-nonthermal carriers or heating? [Text] / Y. Sivan // *Light Sci. Appl.* – 2019. - № 8. – 89.

67 **Wu B.** Uncovering loss mechanisms in silver nanoparticle-blended plasmonic organic solar cells [Text] / B. Wu, X. Wu, C. Guan, et al. // *Nat. Commun.* – 2013. - № 4. – 2004.

68 **Cheng C.E.** Hole transit in P3HT: PCBM solar cells with embedded gold nanoparticles [Text] / C.E. Cheng, Z. Pei, C.C. Hsu, C.S. Chang, F.S.-S. Chien // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2014. - № 121. – P. 80-84.

69 **Xie F.** Enhanced charge extraction in organic solar cells through electron accumulation effects induced by metal nanoparticles [Text] / F. Xie, W.C.H. Choy, E.I.W. Sha, et al. // *Energy Environ. Sci.* – 2013. - № 6. – P. 3372-3379.

70 **Topp K.** Impact of the incorporation of Au nanoparticles into polymer/fullerene solar cells [Text] / K. Topp, H. Borchert, F. Johnen, et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. - № 114. – P. 3981-3989.

71 **Hao Y-W.** Hybrid states dynamics of gold nanorods/dye J-aggregate under strong coupling [Text] / Y-W. Hao, H-Y. Wang, Y. Jiang, et al. // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2011. - № 50. – P. 7824-7828.

72 **Jiang L.** In-plane coherent control of plasmon resonances for plasmonic switching and encoding [Text] / L. Jiang, T. Yin, A.M. Dubrovkin, et al. // *Light Sci. Appl.* – 2019. - № 8. – id. 21.

73 **Su Y-H.** Surface plasmon resonance of layer-by-layer gold nanoparticles induced photoelectric current in environmentally-friendly plasmon-sensitized solar cell [Text] / Y-H. Su, Y-F. Ke, S-L. Cai, Q-Y. Yao // *Light Sci. Appl.* – 2012. - № 1. – id. e14.

74 **Hayashi S.** Plasmonics: visit the past to know the future [Text] / S. Hayashi, T. Okamoto // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2012. - № 45. – id. 433001.

75 **Barnes W.L.** Surface plasmon subwavelength optics [Text] / W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen // *Nature.* – 2003. - № 424. – P. 824-830.

76 **Chen F-C.** Plasmonic-enhanced polymer photovoltaic devices incorporating solution-processable metal nanoparticles [Text] / F-C. Chen, J-L. Wu, C-L. Lee, Y. Hong, C-H. Kuo, M.H. Huang // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. - № 95. – id. 013305.

77 **Wang D.H.** Enhancement of donor– acceptor polymer bulk heterojunction solar cell power conversion efficiencies by addition of Au nanoparticles [Text] / D.H. Wang, D.Y. Kim, K.W. Choi, et al. // *Angew. Chem.* – 2011. - № 50. – P. 5519-5523.

78 **Kim S-S.** Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles [Text] / S-S. Kim, S-I. Na, J. Jo, D-Y. Kim, Y-C. Nah // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. - № 93. – id. 073307.

79 **Zhang W.** Enhancement of perovskite-based solar cells employing core-shell metal nanoparticles [Text] / W. Zhang, M. Saliba, S.D. Stranks, et al. // *Nano. Lett.* – 2013. - № 13. P. 4505 – 4510.

80 **Lu Z.** Plasmonic-enhanced perovskite solar cells using alloy popcorn nanoparticles [Text] / Z. Lu, X. Pan, Y Ma, et al. // RSC Adv. – 2015. - № 5. – P. 11175-11179.

81 **Mallick S.B.** Coherent light trapping in thin-film photovoltaics [Text] / S.B. Mallick, N.P. Sergeant, M. Agrawal, J-Y. Lee, P. Peumans // MRS Bull. – 2011. - № 36. – P. 453-460.

82 **Kelly K.L.** The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment [Text] / K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz // J. Phys. Chem. B. – 2003. - № 107. P. 668-677.

83 **Bohren C.F.** Absorption and scattering of light by small particles [Text] / C.F. Bohren, D.R. Huffman. – New-York: A Wiley-Interscience Publication, 1983/ - 533 p.

84 **Fan X.** Light scattering and surface plasmons on small spherical particles [Text] / X. Fan, W. Zheng, D.J. Singh // Light. Sci. Appl. – 2014. - № 3. – id. e179.

85 **Niesen B.** Near-field interactions between metal nanoparticle surface plasmons and molecular excitons in thin-films. Part I: absorption [Text] / B. Niesen, B.P. Rand, P.V. Dorpe, et al. // J. Phys. Chem. C. – 2012. - № 116. – P. 24206-24214.

86 **Weickert J.** Nanostructured organic and hybrid solar cells [Text] / J. Weickert, R.B. Dunbar, H.C. Hesse, W. Wiedemann, L. Schmidt-Mende // Adv. Mater. – 2011. - № 23. – P. 1810-1828.

87 **Sha W.E.I.** Angular response of thin-film organic solar cells with periodic metal back nanostrips [Text] / W.E.I. Sha, W.C.H. Choy, W.C. Chew // Opt. Lett. – 2011. - № 36. – P. 478-480.

88 **Jensen T.** Electrodynamics of noble metal nanoparticles and nanoparticle clusters [Text] / T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, G.C. Schatz // J. Cluster. Sci. – 1999. - № 10. – P. 295-317

89 **Nishijima Y.** Surface plasmon resonances in periodic and random patterns of gold nano-disks for broadband light harvesting [Text] / Y. Nishijima, L. Rosa, S. Juodkazis // Opt. Express. – 2012. - № 20. P. 11466-11477.

90 **Green M.A.** Harnessing plasmonics for solar cells [Text] / M.A. Green MA, S. Pillai // Nat. Photonics. – 2012. - № 6. – P. 130-132.

91 **Liu Z.** Copper nanoparticle incorporated plasmonic organic bulk-heterojunction solar cells [Text] / Z. Liu, S.Y. Lee, E.C. Lee // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. - № 105. – id. 223306.

92 **Szeremeta J.** Enhancement of photoconduction in a conjugated polymer through doping with copper nanoparticles [Text] / J. Szeremeta, M. Nyk, A. Chyla, W. Strek, M. Samoc // *Opt. Mater.* – 2011. - № 33. – P. 1372-1376.

93 **Paci B.** Enhanced structural stability and performance durability of bulk heterojunction photovoltaic devices incorporating metallic nanoparticles [Text] / B Paci, GD Spyropoulos, A Generosi, D Bailo, VR Albertini, E Stratakis, E Kymakis // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. - № 21. – P. 3573-3582.

94 **Choy W.C.H.** The emerging multiple metal nanostructures for enhancing the light trapping of thin film organic photovoltaic cells [Text] / W.C.H. Choy // *Chem. Commun.* – 2014. - № 50. – P. 11984-11993.

95 **Back H.** Achieving long-term stable perovskite solar cells via ion neutralization [Text] / H Back, G Kim, J Kim, et al. // *Energy Environ. Sci.* – 2016. - № 9. – P. 1258-1263.

96 **Akimov Y.A.** Design of plasmonic nanoparticles for efficient subwavelength light trapping in thin-film solar cells [Text] / Y.A. Akimov, W.S. Koh // *Plasmonics.* – 2011. - № 6. – P. 155-161.

97 **Duche D.** Improving light absorption in organic solar cells by plasmonic contribution [Text] / D. Duche, P. Torchio, L. Escoubas, et al. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2009. - № 93. – P. 1377-1382.

98 **Brust M.** Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system [Text] / M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman // *Chem. Commun.* – 1994. - № 7. – P. 801-802.

99 **Turkevich J.** Colloidal gold. Part II [Text] / J. Turkevich // *Gold Bull.* – 1985. - № 18. – P. 125–131

100 **Ackerson C.J.** Thiolate ligands for synthesis of water-soluble gold clusters [Text] / C.J. Ackerson, P.D. Jadzinsky, R.D. Kornberg // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. - № 127. – P. 6550-6551.

101 **Louis C.** Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology [Text] / C. Louis, O. Pluchery. - London: Imperial College Press, 2012. – 406 p.

102 **Frens G.** Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions [Text] / G. Frens // Nature. - 1973. - № 241. – P. 20–22.

103 **Turkevich J.** A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold [Text] / J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier // Discuss Faraday Soc. – 1951. - № 11. – P. 55-75.

104 **Jalil S.A.** Spectral absorption control of femtosecond laser-treated metals and application in solarthermal devices [Text] / S.A. Jalil, B. Lai, M. ElKabbash, et al. // Light Sci. Appl. – 2020. - № 9. – P. 14.

105 **Yang G.W.** Laser ablation in liquids: principles and applications in the preparation of nanomaterials [Text] / G.W. Yang. - Singapore: Pan Stanford Publications, 2012. – 1192 p.

106 **Stratakis E.** Generation of Al nanoparticles via ablation of bulk Al in liquids with short laser pulses [Text] / E. Stratakis, M. Barberoglou, C. Fotakis // Opt. Express. – 2009. - № 17. – P. 12650-12659.

107 **Spyropoulos G.D.** Organic bulk heterojunction photovoltaic devices with surfactant-free Au nanoparticles embedded in the active layer [Text] / G.D. Spyropoulos, M.M. Stylianakis, E. Stratakis, E. Kymakis // Appl. Phys. Lett. – 2012. - № 100. – id. 213904.

108 **Barmina E.V.** Generation of nanostructures on metals by laser ablation in liquids: new results [Text] / E.V. Barmina, E. Stratakis, C. Fotakis, G.A. Shafeev // Quantum Electron. – 2010. - № 40. – id. 1012.

109 **Day H.A.** Controlling the three-dimensional morphology of nanocrystals [Text] / H.A. Day, D. Bartczak, N. Fairbairn, M. Ardakani, A.E. Porter, A.G. Kanaras // Cryst. Eng. Commun. – 2010. - № 12. – P. 4312-4316.

110 **Kubiliu-te R.** Ultra-pure, water-dispersed Au nanoparticles produced by femtosecond laser ablation and fragmentation [Text] / R. Kubiliu-te, K.A. Maximova, A. Lajevardipour, et al. // Int. J. Nanomed. – 2013. - № 8. – id. 2601.

111 **Chen X.** Exceeding the limit of plasmonic light trapping in textured screen-printed solar cells using Al nanoparticles and wrinkle-like graphene sheets [Text] / X. Chen, X. Jia, Y. Zhang, M. Gu // *Light Sci. Appl.* – 2013. - № 2. – id. e92.

112 **Murray W.A.** Plasmonic materials [Text] / W.A. Murray, W.L. Barnes // *Adv. Mater.* – 2007. - № 19. – P. 3771-3782.

113 **Lee J-S.** Layer-by-layer assembled charge-trap memory devices with adjustable electronic properties [Text] / J-S. Lee, J. Cho, C. Lee, et al. // *Nat. Nanotechnol.* – 2007. - № 2. – P. 790-795.

114 **Mallik K.** Seed mediated formation of bimetallic nanoparticles by UV irradiation: a photochemical approach for the preparation of “core-shell” type structures [Text] / K. Mallik, M. Mandal, N. Pradhan, T. Pal // *Nano Lett.* – 2001. - № 1. – P. 319-322.

115 **Xu M.** Effective and tunable light trapping in bulk heterojunction organic solar cells by employing Au–Ag alloy nanoparticles [Text] / M. Xu, J. Feng, Y-S. Liu, Y. Jin, H-Y. Wang, H-B. Sun // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. - № 105. – id. 153303.

116 **Yao K.** Plasmonic metal nanoparticles with core-shell structure for high-performance organic and perovskite solar cells [Text] / K. Yao, H. Zhong, Z. Liu, et al. // *ACS Nano.* – 2019. - № 13. – P. 5397-5409.

117 **Poh C-H.** FDTD modeling to enhance the performance of an organic solar cell embedded with gold nanoparticles [Text] / C-H. Poh, L. Rosa, S. Juodkazis, P. Dastoor // *Opt. Mater. Express.* – 2011. - № 1. – P. 1326-1331.

118 **Lu L.** Cooperative plasmonic effect of Ag and Au nanoparticles on enhancing performance of polymer solar cells [Text] / L. Lu, Z. Luo, T. Xu, L. Yu // *Nano Lett.* - 2013. - № 13. – P. 59-64.

119 **Bellessa J.** Strong coupling between surface plasmons and excitons in an organic semiconductor [Text] / J. Bellessa, C. Bonnand, J. Plenet, J. Mugnier // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. - № 93. – id. 036404.

120 **Sugawara Y.** Strong coupling between localized plasmons and organic excitons in metal nanovoids [Text] / Y. Sugawara, T. Kelf, J. Baumberg, M. Abdelsalam, P. Bartlett // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. - № 97. – id. 266808.

121 **Kim G-P.** Effect of Au nano-particles in PEDOT: PSS hole injection layer on the properties of green polymer light-emitting diodes [Text] / G-P. Kim, B-M. Park, H-J. Chang // *Electron. Mater. Lett.* – 2014. - № 10. – P. 491-495.

122 **Deibel C.** Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells [Text] / C. Deibel, V. Dyakonov // *Rep. Prog. Phys.* – 2010. - № 73. – id. 096401.

123 **Wu J-L.** Surface plasmonic effects of metallic nanoparticles on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells [Text] / J-L. Wu, F-C. Chen, Y-S. Hsiao, et al. // *ACS Nano.* – 2011. - № 5. – P. 959-967.

124 **Wang D.H.** Enhanced power conversion efficiency in PCDTBT/PC70BM bulk heterojunction photovoltaic devices with embedded silver nanoparticle clusters [Text] / D.H. Wang, K.H. Park, J.H. Seo, et al. // *Adv. Energy Mater.* – 2011. - № 1. – P. 766-770.

125 **Lee J.M.** Synergistic concurrent enhancement of charge generation, dissociation, and transport in organic solar cells with plasmonic metal–carbon nanotube hybrids [Text] / J.M. Lee, J. Lim, N. Lee, et al. // *Adv. Mater.* – 2015. - № 27. – P. 1519-1525.

126 **Brabec C.J.** Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells [Text] / C.J. Brabec, S. Gowrisanker, J.J. Halls, D. Laird, S. Jia, S.P. Williams // *Adv. Mater.* – 2010. - № 22. – P. 3839-3856.

127 **Sha W.E.** Breaking the space charge limit in organic solar cells by a novel plasmonic-electrical concept [Text] / W.E. Sha, X. Li, W.C. Choy // *Sci. Rep.* – 2014. - № 4. – id. 6236.

128 **Sha W.E.** A general design rule to manipulate photocarrier transport path in solar cells and its realization by the plasmonic-electrical effect [Text] / W.E. Sha, H.L. Zhu, L. Chen, W.C. Chew, W.C. Choy // *Sci. Rep.* – 2015. - № 5. – id. 8525.

129 **Ren X.** High efficiency organic solar cells achieved by the simultaneous plasmon-optical and plasmon-electrical effects from plasmonic asymmetric modes of gold nanostars [Text] / X. Ren, J. Cheng, S. Zhang, et al. // *Small.* – 2016. - № 12. – P. 5200-5207.

130 **Fung D.D.S.** Optical and electrical properties of efficiency enhanced polymer solar cells with Au nanoparticles in a PEDOT–PSS layer [Text] / D.D.S. Fung, L. Qiao, W.C.H. Choy, et al. // *J. Mater. Chem.* – 2011. - № 21. – P. 16349-16356.

131 **Zhang D.** Plasmonic electrically functionalized TiO₂ for high-performance organic solar cells [Text] / D. Zhang, W.C.H. Choy, F. Xie, et al. // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. - № 23. – P. 4255-4261.

132 **Paci B.** Enhancement of photo/thermal stability of organic bulk heterojunction photovoltaic devices via gold nanoparticles doping of the active layer [Text] / B. Paci, A. Generosi, V.R. Albertini, G.D. Spyropoulos, E. Stratakis, E. Kymakis // *Nanoscale.* – 2012. - № 4. – P. 7452-7459.

133 **Kakavelakis G.** Aluminum nanoparticles for efficient and stable organic photovoltaics [Text] / G. Kakavelakis, E. Stratakis, E. Kymakis // *RSC Adv.* – 2013. - № 3. – P. 16288-16291.

134 **Cho H.** Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes [Text] / H. Cho, S-H. Jeong, M-H. Park, et al. // *Science.* – 2015. - № 350. – P. 1222-1225.

135 **Li Y-F.** Stretchable organometal-halide-perovskite quantum-dot light-emitting diodes [Text] / Y-F. Li, S-Y. Chou, P. Huang, et al. // *Adv. Mater.* – 2019. - № 31. – id. 1807516.

136 **Li Y-F.** Perovskite quantum dots for light-emitting devices [Text] / Y-F. Li, J. Feng, H. Sun // *Nanoscale.* – 2019, - № 11. – id. 1.

137 **Sha W.E.I.** The efficiency limit of CH₃ NH₃ PbI₃ perovskite solar cells [Text] / W.E.I. Sha, X. Ren, L. Chen, W.C.H. Choy // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. - № 106. – id. 221104.

138 **Ren X.** Exploring the way to approach the efficiency limit of perovskite solar cells by drift-diffusion model [Text] / X. Ren, Z. Wang, W.E.I. Sha, W.C.H. Choy // *ACS Photonics.* – 2017. - № 4. – P. 934-942.

139 **Saliba M.** Plasmonic-induced photon recycling in metal halide perovskite solar cells [Text] / M. Saliba, W. Zhang, V.M. Burlakov, et al. // *Adv. Funct. Mater.* – 2015. - № 25. – P. 5038-5046.

140 **Hsu H-L.** Enhanced efficiency of organic and perovskite photovoltaics from shape-dependent broadband plasmonic effects of silver nanoplates [Text] / H-L. Hsu, T-Y. Juang, C-P. Chen, et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2015. - № 140. – P. 224-231.

141 **Lee D.S.** Self-position of Au NPs in perovskite solar cells: optical and electrical contribution [Text] / D.S. Lee, W. Kim, B.G. Cha, et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. - № 8. – P. 449-454.

142 **Yue L.** Light absorption in perovskite solar cell: fundamentals and plasmonic enhancement of infrared band absorption [Text] / L. Yue, B. Yan, M. Attridge, Z. Wang // Solar Energy. – 2016. - № 124. – P. 143-152.

143 **Espinosa N.** Solution and vapour deposited lead perovskite solar cells: ecotoxicity from a life cycle assessment perspective [Text] / N. Espinosa, L. Serrano-Luján, A. Urbina, F.C. Krebs // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2015. - № 137. – P. 303-310.

144 **Cai B.** 4-Fold photocurrent enhancement in ultrathin nanoplasmonic perovskite solar cells [Text] / B. Cai, Y. Peng, Y.B. Cheng, M. Gu // Opt. Express. – 2015. - № 23. – P. 1700-1706.

145 **Green M.A.** The emergence of perovskite solar cells [Text] / M.A. Green, A. Ho-Baillie, H.J. Snaith // Nat. Photonics. – 2014. - № 8. – id. 506.

146 **Albrecht S.** Monolithic perovskite/ silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature [Text] / S. Albrecht, M. Saliba, J.P.C. Baena, et al. // Energy Environ. Sci. – 2016. - № 9. – P. 81-88.

147 **Xue M.** Charge-carrier dynamics in hybrid plasmonic organic solar cells with Ag nanoparticles [Text] / M. Xue, L. Li, B.J.T.D. Villers et al. // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 98. – id. 253302.

148 **Liu H.J.** Effect of nanoparticle stabilizing ligands and ligand-capped gold nanoparticles in polymer solar cells [Text] / H.J. Liu, W.P. Goh, M.Y. Leung, Y.N. Li, T.B. Norsten // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2012. – Vol. 96. – P. 302-306.

149 **Jankovic V.** Active layer-incorporated, spectrally tuned Au/SiO₂ core/shell nanorod-based light trapping for organic photovoltaics [Text] / V. Jankovic, Y. Yeng, J. You, et al. // ACS Nano. – 2013. - № 7. – P. 3815-3822.

150 **Chen B.** Surface plasmon enhancement of polymer solar cells by penetrating Au/SiO₂ core/shell nanoparticles into all organic layers [Text] / B. Chen, W. Zhang, X. Zhou, et al. // Nano Energy. – 2013. - № 2. – P. 906-915.

151 **Xie F-X.** Improving the efficiency of polymer solar cells by incorporating gold nanoparticles into all polymer layers [Text] / F-X. Xie, W.C.H. Choy, C.C.D. Wang, W.E.I. Sha, D.D.S. Fung // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 99. – id.153304.

152 **Yao K.** A general route to enhance polymer solar cell performance using plasmonic nanoprisms [Text] / K. Yao, M. Salvador, C-C. Chueh, et al. // Adv. Energy Mater. – 2014. – Vol. 4. – id. 1400206.

153 **Stenzel O.** Enhancement of the photovoltaic conversion efficiency of copper phthalocyanine thin film devices by incorporation of metal clusters [Text] / O. Stenzel, A. Stendal, K. Voigtsberger, C. Borczyskowski // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 1995. – Vol. 37. – P. 337-348.

154 **Rand B.P.** Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters [Text] / B.P. Rand, P. Peumans, S.R. Forrest // J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 96. – id. 7519.

155 **Arinze E.S.** Plasmonic nanoparticle enhancement of solution-processed solar cells: practical limits and opportunities [Text] / E.S. Arinze, B. Qiu, G. Nyirjesy, S.M. Thon // ACS Photonics. – 2016. - № 3. – P. 158-173.

156 **Baek S-W.** Plasmonic forward scattering effect in organic solar cells: a powerful optical engineering method [Text] / S-W. Baek, J. Noh, C-H. Lee, B. Kim, M-K. Seo, J-Y. Lee // Sci. Rep. – 2013. – Vol. 3. – P. 1726.

157 **Ham J.** Antireflective indium-tin-oxide nanobranches for efficient organic solar cells [Text] / J. Ham, J.Y. Park, W.J. Dong, G.H. Jung, H.K. Yu, J.L. Lee // Appl. Phys. Lett. – 2016. – Vol. 108. – id. 073903.

158 **Kim K.** Effects of embedding non-absorbing nanoparticles in organic photovoltaics on power conversion efficiency [Text] / K. Kim, B. Jung, J. Kim, W. Kim // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2010. – Vol. 94. – P. 1835-1839.

159 **Ren W.** Broadband absorption enhancement achieved by optical layer mediated plasmonic solar cell [Text] / W. Ren, G. Zhang, Y. Wu, et al. // *Opt. Express.* – 2011. – Vol. 19. – P. 26536-26550.

160 **Lin W-K.** Enhancing conversion efficiency of inverted organic solar cells using Ag nanoparticles and long wavelength absorbing tin (II) phthalocyanine [Text] / W-K. Lin, S-H. Su, C-K. Ma, M. Yokoyama // *Org. Electron.* – 2016. - № 29. – P. 94-98.

161 **Segal-Peretz T.** Plasmonic nanoparticle incorporation into inverted hybrid organic–inorganic solar cells [Text] / T. Segal-Peretz, O. Sorias, M. Moshonov, I. Deckman, M. Orenstein, G.L. Frey // *Org. Electron.* – 2015. - № 23. – P. 144-150.

162 **Wang D.H.** Enhanced light harvesting in bulk heterojunction photovoltaic devices with shapecontrolled Ag nanomaterials: Ag nanoparticles versus Ag nanoplates [Text] / D.H. Wang, J.K. Kim, G-H. Lim, et al. // *RSC Adv.* – 2012. – Vol. 2. – P. 7268-7272.

163 **Kalfagiannis N.** Plasmonic silver nanoparticles for improved organic solar cells [Text] / N. Kalfagiannis, P.G. Karagiannidis, C. Pitsalidis, et al. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2012. – Vol. 104. – P. 165-174.

164 **Baek S-W.** Au@Ag core-shell nanocubes for efficient plasmonic light scattering effect in low bandgap organic solar cells [Text] / S-W. Baek, G. Park, J. Noh, et al. // *ACS Nano.* – 2014. – Vol. 8. – P. 3302-3312.

165 **Li X.** Dual plasmonic nanostructures for high performance inverted organic solar cells [Text] / X. Li, W.C.H. Choy, L. Huo, et al. // *Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 24. – P. 3046-3052.

166 **Korotun, A. V.** Cross Sections for Absorption and Scattering of Electromagnetic Radiation by Ensembles of Metal Nanoparticles of Different Shapes [Text] / A. V. Korotun, N.I. Pavlyshche // *Physics of Metals and Metallography.* – 2021. – V. 122. – No 10. – P. 941–949.

167 **Grigorchuk, N. I.** Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparticles with account for the surface effect [Текст] / N. I. Grigorchuk, P. M. Tomchuk // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84. – id. 085448.

168 **Constantin, D.** Why the aspect ratio? Shape equivalence for the extinction spectra of gold nanoparticles [Text] / D. Constantin // Eur. Phys. J. E. – 2015. – Vol. 38. – P. 116.