

На правах рукописи

Гостищев Павел Андреевич

Сl-анионное легирование тонкопленочных галогенидных
перовскитов для инвертированных p-i-n солнечных элементов и модулей
с повышенной фотостабильностью

2.2.3 Технология и оборудование для производства материалов и приборов
электронной техники
(шифр и наименование научной специальности)

Диссертация для соискания ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.т.н., профессор

Альдо Ди Карло

Москва, 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. Аналитический обзор литературы	12
1.1 Использование металлоорганического перовскита в качестве фотоактивного слоя в солнечных элементах: состояние и тенденции.....	12
1.1.1 Однокатионные перовскиты (преимущества и недостатки).....	14
1.1.1.1 MAPbI ₃	14
1.1.1.2 FAPbI ₃	17
1.1.1.3 CsPbI ₃	20
1.1.2 Мультикатионные перовскиты	22
1.2 Перовскитные солнечные элементы	27
1.2.1 Физика работы солнечных элементов на основе перовскита	27
1.2.2 Перовскитные компоненты и архитектуры солнечных элементов	31
1.2.2.1 n-i-p-структура.....	32
1.2.2.2 Инвертированная p-i-n-структура.....	34
1.3 Специфика масштабирования перовскитных солнечных модулей.....	35
1.3.1 Дизайн модулей.....	37
1.3.5 Проблемы разработки модулей.....	41
1.3.6 Сравнение с другими тонкопленочными PV-модульными технологиями	42
Выводы по литературному обзору и постановка задач исследования.....	44
ГЛАВА II. Методика проведения исследований и описание приборных структур	46
2.1 Описание архитектур p-i-n перовскитных солнечных элементов и модулей	46
2.2 Исследование оптических и структурных свойств тонких пленок для солнечных элементов.....	47
2.3 Исследование транспортных и приборных характеристик перовскитных фотопреобразователей	48

2.4 Анализ стабильности приборных характеристик перовскитных фотопреобразователей и многослойных гетероструктур.....	48
ГЛАВА III. Оптимизация жидкофазного получения NiO_x для селективного транспорта зарядов p-типа в перовскитных солнечных элементах.....	49
3.1 Исследование термодинамики формирования и структуры NiO_x пленок...	50
3.2 Морфология и поверхностные свойства зарядо-транспортных слоёв NiO_x	52
ГЛАВА IV. Исследование влияния Cl-легирования на полупроводниковые свойства тонких пленок CsFAPbI_3 , а также приборные характеристики солнечных элементов на их основе	61
4.1 Исследование структуры и морфологии пленок CsFAPbI_3 и $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	61
4.2 Исследование влияния Cl-анионного замещения на оптоэлектронные свойства перовскитных пленок.....	63
5.4 Масштабирование p-i-n перовскитных фотопреобразователей.....	67
ГЛАВА V. Анализ численных параметров дефектов в p-i-n перовскитных солнечных элементах с Cl- легированием фотоактивного слоя и оптимизации выбора зарядо транспортного слоя n-типа	76
ГЛАВА VI. Анализ химической стабильности гетероструктур и приборных характеристик ПСЭ с Cl-легированным поглощающим слоем	83
6.1 Влияние типа тыльных металлических контактов на приборные характеристики и стабильность работы ПСЭ.....	83
6.2 Влияние химического взаимодействия фотопоглощающих слоев CsFAPbI_3 с органическими зарядо-транспортными материалами	85
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	90
Список литературных источников.....	91

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Значительный интерес к галогенидным перовскитным полупроводникам со стороны научного сообщества возрос в последнее десятилетие из-за быстрого роста эффективности преобразования энергии (КПД). С момента появления первых работ в 2009 году [1] по сегодняшний день, значение КПД увеличилось с 3,9% до 25,8 % [2]. Увеличение выходной мощности перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) было достигнуто благодаря уникальному сочетанию оптических и полупроводниковых свойств поглощающих пленок. Слои галогенидного перовскита демонстрируют сильное поглощение ($>10^5 \text{ см}^{-1}$) [3], перестраиваемость ширины запрещенной зоны от 1,3 до 2,7 эВ [4], относительно высокую диффузионную длину носителей заряда (до нескольких микрометров [5]) по сравнению с органическими полимерами, и относительно высокую подвижность ($\sim 10^1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) [6] в микрокристаллических пленках. Жидкофазное нанесение и широкоформатная печать открывают перспективы для дешевого промышленного производства с низкими капитальными затратами (CAPEX) [7]. Несмотря на впечатляющий прогресс в росте КПД для ПСЭ, долгосрочная стабильность является критическим ограничивающим фактором для этого типа фотоэлектрических технологий.

Как показывают исследования р-і-п устройства с неорганическим дырочно-транспортным слоем ДТС обладают лучшей стабильностью интерфейса и меньшими материальными затратами по сравнению с n-і-р структурами и демонстрируют перспективные выходные характеристики устройств [8,9]. Одним из наиболее перспективных селективно транспортных материалов р-типа в настоящий момент является нестехиометрический оксид никеля (NiO_x). Использование тонких пленок NiO_x в приборных структурах перовскитных солнечных элементов р-і-п архитектуры обеспечивает высокие значения плотности фотогенерируемого тока значений до 26 мА/см^2 благодаря минимизации потенциального барьера квази-уровней Ферми (E_{f_p}) между поглощающим перовскитным слоем и зарядо-транспортным NiO_x [10]. Однако, методы получения тонких пленок NiO высокого качества без использования вакуумных методов напыления остается темой многочисленных исследований.

Некоторые внутренние свойства самих галогенидных перовскитов обуславливают структурную нестабильность материала под воздействием внешних факторов деградации, таких как тепло и взаимодействие с влагой [11]. Молекула перовскита имеет структуру ABX_3 , где A^+ – органический катион метиламин MA^+ (CH_3NH_3^+), формамидиний FA^+

($\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$) или неорганический Cs^+ ; катион B^+ в большинстве составов – Pb^{2+} или Sn^{2+} , а X^- – галогениды I^- , Br^- , Cl^- . Ранние работы по ПСЭ были в основном сосредоточены на перовскитном составе MAPbI_3 для изучения транспорта заряда и улучшения КПД. Долгосрочная стабильность ПСЭ на основе MAPbI_3 ограничена структурными переходами от тетрагональной к кубической фазе при температурах выше 55°C [12], разложением с образованием летучих соединений [13], и миграцией ионных дефектов [14]. Использование смешанных катионных композиций – MA^+ , FA^+ , и неорганического Cs^+ стало эффективной стратегией для структурной стабилизации перовскитных пленок [15]. Более того, мультикатионные перовскиты препятствуют образованию гексагональной δ -фазы при комнатной температуре для чистых FAPbI_3 и CsPbI_3 . В нескольких работах были показаны преимущества смешанных ПСЭ на основе смесей катионов Cs/FA для стабилизации вольт-амперных характеристик (ВАХ) ПСЭ. *Туррен-Круз и соавторы* продемонстрировали [16], что использование RbCsFAPbI_3 без летучих MA -катионов повышает стабильность работы солнечных элементов в течение >1000 часов и термообработки при $\sim 100^\circ\text{C}$. *Гао и соавт.* продемонстрировали [17] 1000 часов стабильной работы n-i-p ПСЭ с пассивацией границ зерен перовскита с помощью микрокристаллического PbI_2 . Состав анионов также играет критическую роль в стабильности перовскитных пленок и в работе солнечных элементов. Йод доминирует в составе галогенидных перовскитов для применения в однопереходных солнечных элементах, в то время как Br и Cl используются для увеличения ширины запрещенной зоны (ШЗЗ) и оптимизации морфологии. Использование двойного аниона $\text{I}-\text{Br}$ для перовскитных фотопоглощающих пленок применяется в многопереходных устройствах для подъячеек с высокой ШЗЗ (E_g 1,65-1,85 эВ). Перовскитные пленки на основе $\text{I}-\text{Br}$ образуют фазовые сегрегации при интенсивном световом облучении, что снижает структурную стабильность перовскита и негативно влияет на стабильность ВАХ.

Потери в мощности ПСЭ в основном связаны с процессами разложения молекул перовскита в фотопоглощающем слое и миграцией точечных дефектов. Несовершенства кристаллической структуры, такие как поверхностные состояния на границах зерен и точечные дефекты, действуют как триггеры для разложения перовскитных пленок и деградации интерфейсов в устройстве. Роль анионов хлора для составов галогенных перовскитных поглотителей является важной и сложной темой для исследования. Использование Cl -анионного замещения было показано как эффективная методика подавления процессов безызлучательной рекомбинации [18], увеличения диффузионной длины носителей заряда [19] и улучшения эффективности транспорта заряда в целом. С другой стороны, добавки на основе Cl^- (соли катионов A^- и B^-) рассматривались для управления процессом кристаллизации и улучшения морфологии. Роль легирования Cl в

стабилизации ПСЭ и широкоформатных модулей все еще находится в центре внимания исследовательских групп. Сюй и др. продемонстрировали, что Cl-анионная инженерия (изменение состава X⁻ аниона) играет существенную роль в фазовой стабилизации галогенидного перовскита с многокатионным и многоанионным составом при термическом и световом воздействии [20]. Ченг и соавторы показали, что использование добавки MASl служит в качестве переходного "стабилизатора" для сохранения кристаллической структуры при формировании светопоглощающей α -фазы перовскита на основе FA⁺ и подавляет выход летучих компонентов формамидиния из фотопоглощающей пленки [21].

В данной работе представлен новый прекурсор для формирования ДТС NiO_x на основе коммерчески доступного комплекса ацетата никеля с этилендиамином. Этот прекурсор позволяет при температуре разложения около 280-300 °C сохранять высокую производительность перовскитных солнечных элементов. Также было продемонстрировано комплексное исследование стабилизации планарных p-i-n ПСЭ. Была проведена оптимизация транспортных слоев и металлических контактов для достижения высокой фотостабильности. Проведено исследование стабилизации ПСЭ и модулей на основе двухкатионного перовскита CsFAPbI₃ с помощью добавок на основе Cl. Данное исследование показало, что легирование Cl-анионами с использованием хлорида цезия (CsCl) для приготовления раствора играет сложную роль в химической стабильности изготовленных многослойных гетероструктур и устройств при световом и тепловом воздействии и улучшает транспортные свойства в солнечных элементах. С помощью измерений спектров адмиттанса и релаксационной спектроскопии глубоких уровней (СПГУ) была определена эволюция энергетических уровней дефектов в p-i-n ПСЭ при условиях светового насыщения. Выявлено влияние заряженных дефектов на производительность и долгосрочную стабильность устройств на основе CsFAPbI₃ с и без Cl-анионного замещения.

Цель работы

Повышение стабильности и эффективности планарных p-i-n перовскитных солнечных элементов и модулей Cl-анионным легированием тонкопленочных галогенидных перовскитов и оптимизацией конструкции солнечного элемента.

Для достижения целей данной работы решались следующие задачи

1. Разработка жидкофазного получения и технологических процессов нанесения слоя NiO_x для селективного транспорта зарядов p-типа в перовскитных солнечных элементах.
2. Выбор материала металлических контактов для катодов p-i-n ПСЭ.
3. Определение изменений люминесцентных и оптических свойств тонкопленочных структур CsFAPbI_3 при введении легирующих добавок CsCl .
4. Увеличения срока службы и эффективности солнечных элементов и модулей за счет повышения химической стабильности гетероструктур с Cl -легированным поглощающим слоем.
5. Выявление критических факторов снижения приборных характеристик перовскитных солнечных модулей при масштабировании с использованием механического и лазерного паттернирования.
6. Анализ изменений численных параметров дефектов (концентрация, энергия активации, сечение захвата) в p-i-n перовскитных солнечных элементах с Cl -анионным легированием при постоянном фотонасыщении.

Научная новизна работы

1. Применен новый органический комплекс трисэтилендиамина ацетата никеля (TED-NiA) для селективно-транспортного слоя p-типа в ПСЭ, позволивший получать тонкопленочные гомогенные сплошные пленки NiO_x жидкостными методами нанесения, обеспечивающих КПД фотопреобразователей $>15\%$.
2. Разработаны методы хлор анионного замещения в составе тонких пленок перовскита CsFAPbI_3 для повышения приборных характеристик фотопреобразователей и фазового состава поглощающих слоев.
3. Определены типы точечных заряженных дефектов в p-i-n приборных структурах фотопреобразователей на основе перовскита CsFAPbI_3 и изменение численных параметров глубоких рекомбинационных уровней (концентрация, энергия активации, сечение захвата) при хлор анионном замещении в химическом составе фотопоглощающих слоев.
4. Выявлена специфика химического взаимодействия фотопоглощающих слоев CsFAPbI_3 с органическими зарядо-транспортными материалами, а также влияние типа приборной гетероструктуры на динамику фазовой сегрегации при хлор-анионном замещении.

5. Объекты и методы исследований

Объектом исследования в данной работе являлись планарные инвертированные p-i-n солнечные элементы и модули на основе двухкатионного перовскита со структурой: стекло/ITO/ДТС/перовскит/ЭТС/Ме. В качестве ДТС был использован органический комплекс TED-NiA для получения различных конфигураций тонких пленок NiO_x .

Для исходного состава перовскита $\text{Cs}_{0,2}\text{FA}_{0,8}\text{PbI}_3$ ($\text{Cs}_{0,2}(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_{0,8}\text{PbI}_3$) было проведено Cl-анионное замещение для получения составов $\text{Cs}_{0,2}\text{FA}_{0,8}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ с различными концентрациями Cl⁻, которые вводились путем замены соли прекурсора CsI на CsCl с сохранением стехиометрических пропорций. Электрон-транспортными слоями (ЭТС) выступали полимер на основе фуллерена PC₆₀BM (метиловый эфир фенил-C₆₀-масляной кислоты) и фуллерены C₆₀. В качестве тыльного металлического контакта использовались Ag, Au и Cu.

Для исследования оптических и структурных свойств тонких пленок для солнечных элементов использовались методы: сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), фотолюминесценции (ФЛ), время-разрешенной фотолюминесценции (ВРФЛ) и поглощения.

Исследование транспортных и приборных характеристик, таких как: напряжение холостого хода ($U_{\text{х.х.}}$), плотность тока короткого замыкания ($J_{\text{к.з.}}$), фактор заполнения (ФЗ) и КПД перовскитных фотопреобразователей, проводилось методами измерений световых и темновых ВАХ, спектров внешней квантовой эффективности (ВКЭ), спектроскопии переходных глубоких уровней (СПГУ), спектроскопии фотоиндуцированного напряжения холостого хода (СФИН) и спектроскопии адмиттанса.

Анализ стабильности приборных характеристик перовскитных фотопреобразователей проводился методом измерений точки максимальной мощности под воздействием светового излучения и повышенной температуры.

Для исследования химической и структурной стабильности пленок и многослойных гетероструктур, находящихся под воздействием света и температуры, использовались методы рентгенофазового анализа и ИК-Фурье спектроскопии.

Практическая значимость работы

1. Новый металло-органический комплекс TED-NiA для жидкофазного нанесения тонких слоев NiO_x с низкотемпературным отжигом ($300\text{ }^\circ\text{C}$). Использование данных слоев позволило получить ПСЭ с КПД более 15 %.

2. Повышение размеров зерен тонкопленочных структур $\text{Cs}_{0,2}\text{FA}_{0,8}\text{PbI}_3$ со 120 до 190 нм при вводе CsCl в химический состав перовскита. Повышен уровень фотолуминесценции в пленках $\text{Cs}_{0,2}\text{FA}_{0,8}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ более чем в 2 раза. Выявлен синий сдвиг края спектров поглощения на $\sim 0,015$ эВ и уменьшении энергии Урбаха на 0,003 эВ для структур $\text{Cs}_{0,2}\text{FA}_{0,8}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$.

3. Повышена стабильность ПСЭ малой площади ($0,14\text{ см}^2$) с 1128 ч до 2820 ч и с 587 ч до 1400 ч для модулей (6 см^2), что увеличило стабильность в среднем более чем в 2,3 раза как для ПСЭ малой площади, так и для модулей.

4. Разработана технология Cl-анионного замещения в двухкатионных перовскитах, которая позволила увеличить КПД устройств с малой площадью $0,14\text{ см}^2$ с 18,06 % до 20,13 %, мини-модулей с площадью 6 см^2 с 15,34 % до 17,08 % и изготовить модуль с площадью 35 см^2 , демонстрирующий КПД 13,98 %.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Новый материал трисэтилендиамин ацетата никеля (TED-NiA) использован для жидкофазного получения нанокристаллических зарядо-транспортных слоев р-типа, позволяющий получить уменьшение гистерезиса ВАХ и увеличение КПД ПСЭ.
- Введение прекурсора CsCl в $\text{Cs}_{0,2}\text{FA}_{0,8}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ увеличивает средний размер зерна микрокристаллических слоев, повышает время жизни носителей зарядов и увеличивает ширину запрещенной зоны.
- Применение Cl-анионного замещения в $\text{Cs}_{0,2}\text{FA}_{0,8}\text{PbI}_3$ повышает стабильность выходной мощности (в два раза) за счет снижения фазовой сегрегации CsPbI_3 и уменьшения выпадения иодида свинца при длительном воздействии света и температуры.
- Анализ изменений численных параметров дефектов в приборных структурах на основе $\text{Cs}_{0,2}\text{FA}_{0,8}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ при циклических воздействиях факторов внешней деградации показал, что введение анионов Cl уменьшает безызлучательную

рекомбинацию и увеличивает КПД ПСЭ с 18 % до 20 % за счет изменения доминирующего механизма дефектообразования.

Личный вклад автора

Результаты исследований, описанные в данной диссертации, были получены лично автором в ходе работы в лаборатории перспективной солнечной энергетики (ЛПСЭ), НИТУ «МИСиС» и центре гибридной и органической энергетики (CHOSE, Рим, Италия). Личным вкладом автора в настоящую работу является определение и постановка целей и задач, полный цикл изготовления всех исследуемых устройств и структур, участие в проведении измерений, разработка методик и технологий нанесения, а также анализ и интерпретация полученных данных.

Апробация работы

Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на

- 1) 2019г. (международная конференция PLMCN20) – постерный доклад «Stable inverted planar solar cells based on double cation perovskites»;
- 2) 2020г. (онлайн международная конференция PERENHAR от nanoGe) – постерный доклад «Anion engineering for stabilization of double-cation inverted perovskite solar cells»;
- 3) 2022г. (Москва, Четвертая московская осенняя конференция по перовскитной фотовольтаике (МАРПИС-2022)) – устный доклад «Anion doping of halide perovskites for increased stability of solar modules».

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в базах цитирования SCOPUS и WoS, тезисы 3 докладов:

- 1) D.S. Saranin, V.N. Mazov, L.O. Luchnikov, D.A. Lypenko, **P.A. Gostishev**, D.S. Muratov, D.A. Podgorny, D.M. Migunov, S.I. Didenko, M.N. Orlova, D. V Kuznetsov, A.R. Tameev, and A. Di Carlo (2018). Tris(ethylene diamine) nickel acetate as a promising precursor for hole transport layer in planar structured perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. C* 6, 6179, <https://doi.org/10.1039/C8TC01169A>;
- 2) D. Saranin, T. Komaricheva, L. Luchnikov, D.S. Muratov, T.S. Le, Y. Karpov, **P. Gostishchev**, S. Yurchuk, D. Kuznetsov, S. Didenko, and A. Di Carlo (2021). Hysteresis-free perovskite solar cells with compact and nanoparticle NiO for indoor application. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **227**, 111095, doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111095;

- 3) A. S. Shikoh, A. Y. Polyakov, **P. Gostishchev**, D. S. Saranin, I. V. Shchemerov, S. I. Didenko, and A. Di Carlo (2021). On the relation between mobile ion kinetics, device design, and doping in double-cation perovskite solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 118, 093501, <https://doi.org/10.1063/5.0037776>.
- 4) A. Yakusheva, D. Saranin, D. Muratov, **P. Gostishchev**, H. Pazniak, A. Di Vito, T. Son Le, L. Luchnikov, A. Vasiliev, D. Podgorny, D. Kuznetsov, S. Didenko, A. Di Carlo (2022). Photo Stabilization of p-i-n Perovskite Solar Cells with Bathocuproine: MXene. *Small.* 2201730, <https://doi.org/10.1002/sml.202201730>.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка используемых источников из 162 наименований. Работа изложена на 103 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка, 5 таблиц, 6 формул.

ГЛАВА I. Аналитический обзор литературы

1.1 Использование металлоорганического перовскита в качестве фотоактивного слоя в солнечных элементах: состояние и тенденции

Для новых технологий в направлении солнечных батарей, которые могут быть конкурентоспособными или даже превосходить хорошо зарекомендовавшие себя кремниевые солнечные элементы (солнечные элементы первого поколения), требованиями в настоящий момент являются: более низкое потребление материала (тонкопленочная технология), низкий вес (реализация на гибких подложках), более низкая себестоимость и высокая эффективность. В настоящее время солнечные элементы второго поколения, основанные на CIGS и CdTe, приближаются к 23,4 % [22]. В солнечные элементы третьего поколения входят органические солнечные элементы (OPV), солнечные элементы с сенсибилизированными красителями (DSSC), которые достигли эффективности 18,2 % и 13 % соответственно. Однако мечты о быстрой крупномасштабной коммерциализации OPV и DSSC были разрушены из-за различных проблем, связанных с оптимизацией в процессе изготовления и прогнозируемой воспроизводимостью и эффективностью. Однако, в 2009 году возникли солнечные элементы, основанные на концепции DSSC, а именно перовскитные солнечные элементы (ПСЭ). На данный момент достигнуты значительные результаты в ходе исследований за несколько лет. С эффективностью преобразования мощности (КПД) 3,8 % в 2009 году перовскитные солнечные элементы достигли нынешнего мирового показателя 25,7 % (рисунок 1).

Технология перовскитных солнечных элементов уже доказала свою исключительную эффективность и имеет возможность конкурировать с лучшими кристаллическими полупроводниковыми и тонкопленочными фотоэлектрическими системами, предлагая самые низкие потенциальные затраты на материалы и прекурсоры и производство.

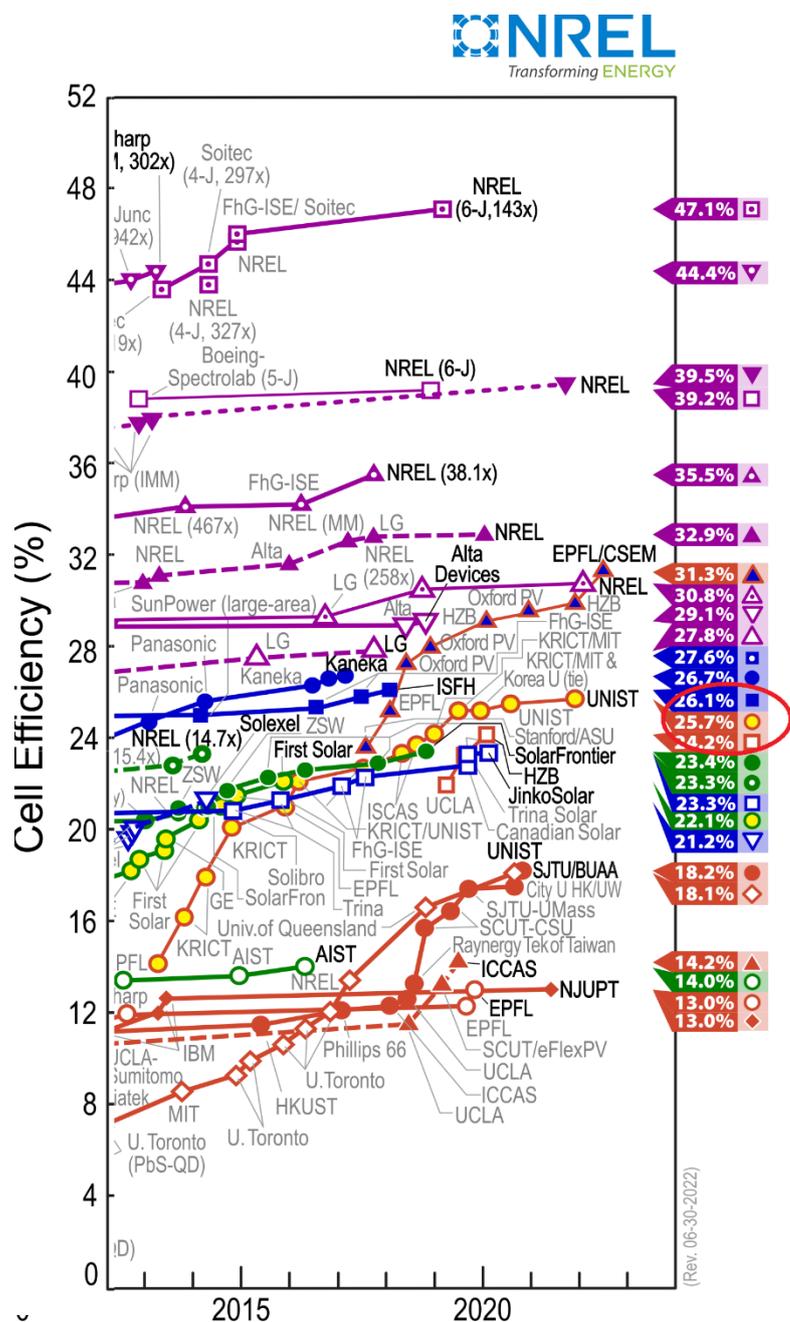


Рисунок 1 – График эффективности солнечных элементов различных типов по данным организации NREL
(Национальная лаборатория возобновляемых источников энергии)

Металлорганические перовскиты имеют структуру ABX_3 и обычно состоят из органического катиона, $A =$ (метиламмоний (MA) $CH_3NH_3^+$; формамидиний (FA) $CH_3(NH_2)_2^+$), двухвалентный металл, $B = (Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+})$, и анион $X = (Cl^-; Br^-; I^-; BF_4^-; PF_6^-; SCN^-)$. Перовскиты могут быть получены с использованием различных методов, начиная от одностадийного жидкофазного нанесения, двухстадийной взаимной диффузии, химическим осаждением из паровой фазы, спрей пиролизом, струйной печатью и термическим напылением, что делает их одной из самых универсальных фотоэлектрических

технологий. Высокие показатели перовскитных солнечных элементов были отнесены к исключительным свойствам материала, таким как сильное поглощение ($>10^5 \text{ см}^{-1}$), перестраиваемость ширины запрещенной зоны от 1,3 до 2,7 эВ, высокую диффузионную длину носителей заряда (до нескольких микрометров), и относительно высокую подвижность ($\sim 10^1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$) по сравнению с органическими полимерами. Это расширило спектр применения таких перовскитов в качестве солнечных батарей, светоизлучающих устройств, tandemных солнечных элементов, фотодетекторов и XRD детекторов [23]. Использование перовскитов со смешанными катионами и галогенидами стало необходимым, ввиду того, что чистые соединения перовскита, такие как MAPbX_3 , FAPbX_3 и CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Br}$ или I), имеют многочисленные недостатки.

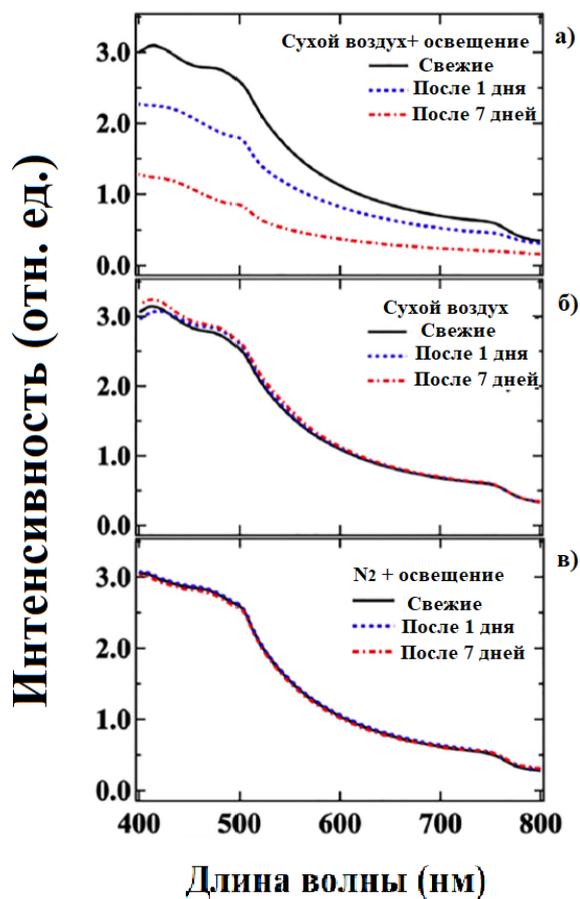
Таким образом, важным конструктивным принципом для получения устройств с улучшенной термической и структурной стабильностью является комбинация катионов и анионов в составе перовскита .

1.1.1 Однокатионные перовскиты (преимущества и недостатки)

1.1.1.1 MAPbI_3

Самым изученным на данный момент составом перовскита является MAPbI_3 . Однако быстрая деградация этого материала препятствует его широкомасштабному применению. Ряд предыдущих исследований продемонстрировали уязвимость перовскитов на основе MAPbI_3 к факторам окружающей среды, таким как влажность и ультрафиолетовое излучение (УФ) [12].

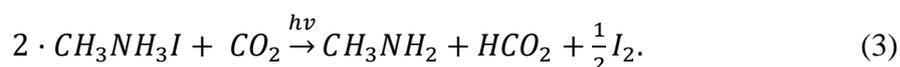
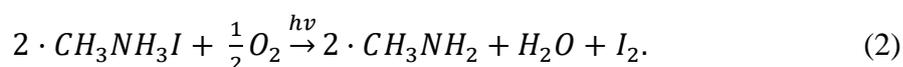
Деградация пленок MAPbI_3 под воздействием факторов окружающей среды показаны на рисунке 2 [24]. Спектры поглощения пленки MAPbI_3 теряют интенсивность при воздействии факторов света и кислорода. По мере деградации образцов интенсивность поглощения резко уменьшалась с оставшейся границей поглощения, приписываемой PbI_2 . Пленки MAPbI_3 нечувствительны к кислороду в темноте и стабильны при очень интенсивном свете и отсутствии кислорода, что указывает на то, что как кислород, так и свет являются существенными в механизме деградации.



а – до и после воздействия света в сухом воздухе; б – до и после хранения в темных условиях с низкой влажностью; в – до и после воздействия света в атмосфере азота

Рисунок 2 – Спектры поглощения пленок MAPbI₃

Исследования показывают, что существуют различные механизмы деградации фотопоглащающих пленок MAPbI₃. Одним из механизмов является разложение перовскита на фазу йодида свинца и йодида метиламина (формула 1). В сухой атмосфере йодид метиламина подвергается процессу окисления и разложения на летучий метиламин, воду и молекулярный йод (формула 2,3). Образовавшиеся свободные радикалы депротонируют аммониевую группу, превращая ее в амин и связывая с выделенным кислотным протоном с образованием стабилизированной молекулы.



Хотя перовскитная пленка нестабильна при облучении светом в присутствии кислорода из-за критической стадии в уравнении 2, интерфейсы устройств могут вызывать другой механизм деградации, чем наблюдаемый в тонких пленках. В частности, было обнаружено, что мезопористый TiO_2 , который увеличивает длину диффузии заряда в перовските, играет значительную роль в процессе деградации [25]. Под воздействием ультрафиолетового излучения устройство теряет КПД значительно быстрее по сравнению с неинкапсулированными устройствами. Это объясняется захваченными фотозлектронами из слоя поглотителя и образованием поверхностных состояний десорбции кислорода на поверхности TiO_2 , которые обычно пассивируются в присутствии кислорода. Чтобы оценить вклад деградации ПСЭ на интерфейсе была исследована стабильность устройств на основе фотопоглащающих пленок MAPbI_3 и дырочно-транспортного слоя TiO_2 в конфигурациях с и без пассивирующего слоя алифатического полиуретана (TPU), как показано на рисунке 3.

Устройство с пассивирующим слоем TPU потеряло 35 % от своего первоначального значения КПД после 7 дней непрерывного освещения по сравнению с потерей КПД на 95 % для другого (неинкапсулированного) устройства. Разница в 60 % потери КПД между устройствами с TPU и без него вызвана деградацией интерфейса $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$. Устройства, находившиеся в условиях темноты и инертной атмосферы в течение недели, потеряли 10 % своей эффективности, таким образом деградация фотопоглощающего слоя перовскита значительно ускоряется в условиях высокой освещенности.

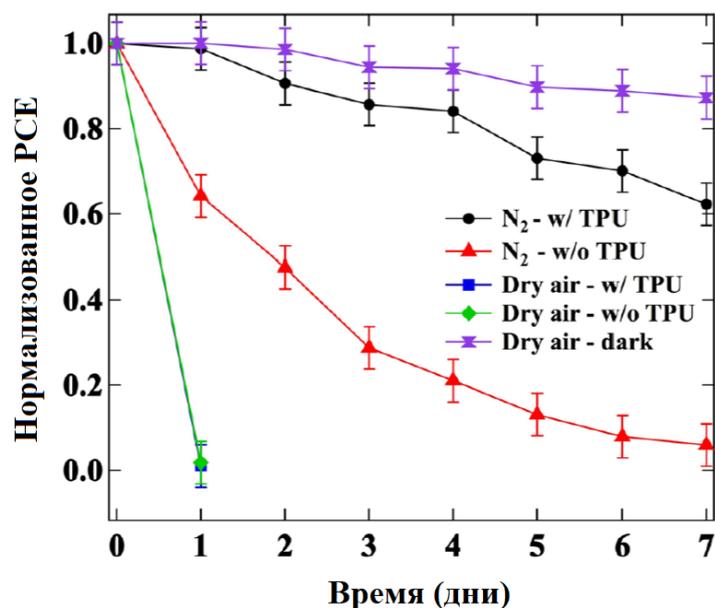


Рисунок 3 – Нормированные значения эффективности преобразования энергии (КПД) для солнечных элементов на основе MAPbI₃/mp-TiO₂, выдержанных в разных условиях. Контроль работы солнечных элементов осуществлялся при воздействии света в сухом воздухе и атмосфере N₂

Таким образом, исследования демонстрируют, что состав перовскита MAPbI₃ подвержен сильной деградации при взаимодействии с молекулами воды и кислорода, что делает необходимым наличие хорошей инкапсуляции устройств от внешней среды. Однако помимо этих механизмов, был также значительным фактором деградации является взаимодействие интерфейсов перовскита с транспортными слоями даже при наличии инкапсуляции. Данный состав в настоящее время является самым изученным ввиду большого успеха в увеличении эффективности солнечных элементов, однако крайне низкая стабильность не позволяет коммерциализировать солнечные элементы с данным составом, поэтому в настоящее время ведутся попытки найти более стабильные составы перовскита.

1.1.1.2 FAPbI₃

В качестве альтернативного состава перовскита используется состав FAPbI₃ формамидиний (FA) свинец триiodид (HC(NH₂)₂PbI₃), который обладает меньшей шириной запрещенной зоны E_g ≈ 1,45 эВ по сравнению с составом MAPbI₃ E_g ≈ 1,55 эВ, что позволяет увеличить фототок устройств и достичь большего КПД [26].

Сравнение термостабильности перовскитных пленок показывает, что пленки MAPbI₃ разлагаются при нагревания до 120 °C на воздухе с относительной влажностью

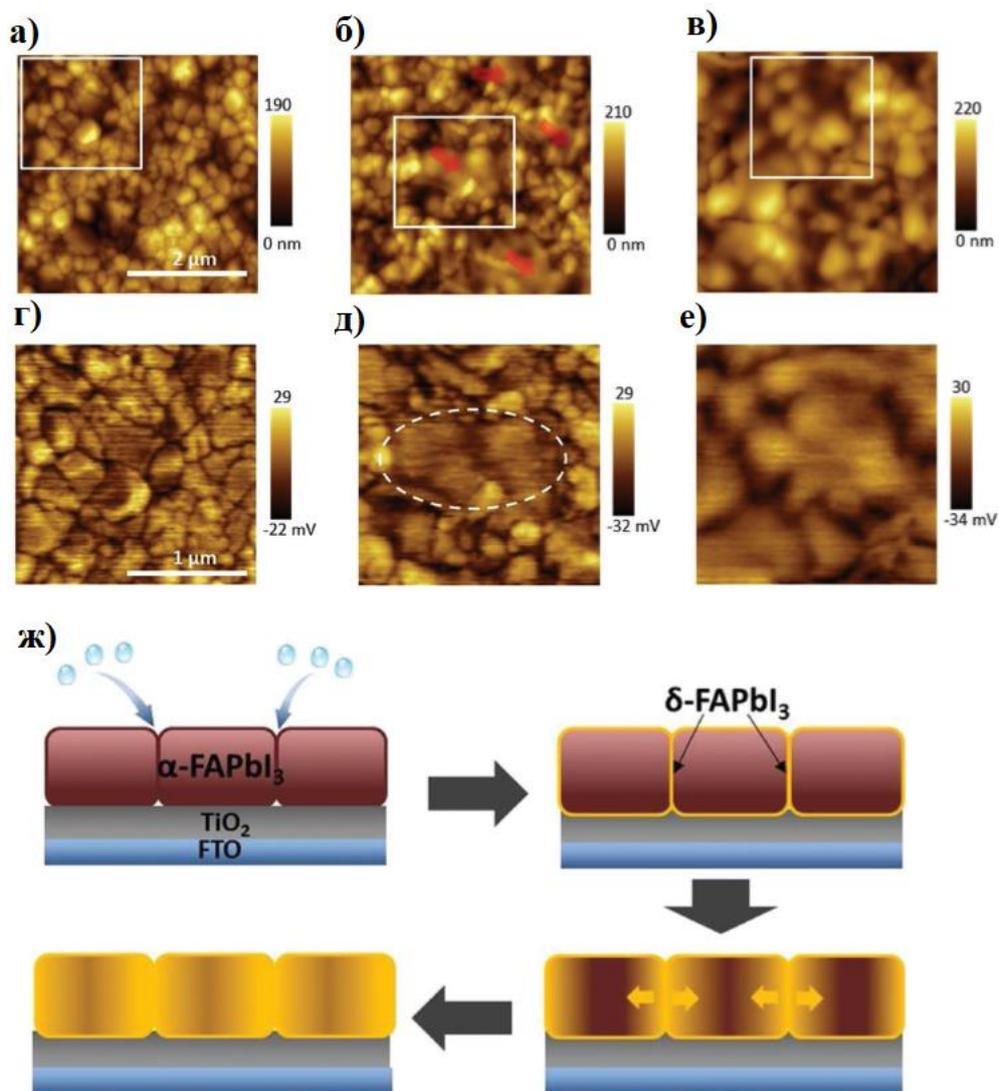
50 % (RH) в течение 6 часов, тогда как FAPbI_3 не обнаруживает признаков распада. Тем не менее, черная кубическая фаза перовскита FAPbI_3 (α -фаза) стабильна только при относительно высокой температуре (выше 160 °C) и может превращаться в гексагональную желтую фазу (δ -фазу) в условиях окружающей среды. δ - FAPbI_3 представляет собой гексагональную пространственную группу $\text{R}\bar{3}\text{m}$ с запрещенной зоной $\approx 2,48$ эВ [27], что является неприменимым для использования в фотовольтаике.

Перовскит FAPbI_3 относительно стабилен при хранении в относительной влажности ниже 30 % при комнатной температуре. Сильная деградация перовскита наблюдается при более чем 50 % относительной влажности. При взаимодействии с водой перовскитные пленки FAPbI_3 полностью разлагаются на PbI_2 . Кельвин-зондирующая силовая микроскопия (KPFM) показывает, что образование неперовскитных фаз инициируется на границах зерен и фазовый переход идет вглубь кристаллитов. Также миграция ионов вдоль границ зерен значительно усиливается после деградации, возможно, из-за быстрого процесса сольватации, происходящего на границах зерен.

Процесс деградации морфологии фотопоглощающих пленок FAPbI_3 под действием влажности атмосферы продемонстрирован на рисунке 4а–в. Используемый образец хранился при ≈ 50 % относительной влажности в течение 3 дней. Помимо изображений СЭМ были измерены соответствующие карты контактной разности потенциалов (КРП) тех же областей, отмеченных в белых прямоугольниках в топографических изображениях. Результаты показаны на рисунке 4г–е. На рисунке 4а показано, что свежая пленка перовскита имеет плотно упакованные зерна размером (300–500) нм. Как только деградация инициируется, появляются области, где соседние зерна группируются, образуя большое зерно, обозначенное красными стрелками. Конечная морфология, состоящая из нескольких кристаллов микрометрового размера, показана на рисунке 4в.

Результаты сопоставления КРП отдельных зерен свежих пленок показывают меньшую КРП на (7–18) мВ на границах зерен по сравнению с объемом (рисунок 4г) [28]. При деградации пленки КРП на границах зерен понижается. Это может быть связано с фазовым переходом в неперовскитную фазу и процессом сольватации на границах зерен. Предполагается, что границы зерен также служат в качестве путей для проникновения влаги в объем пленки FAPbI_3 из-за того, что КРП на границах зерен уменьшается при деградации. Как только влажность проникает сквозь границы зерен, переход от неперовскитной желтой фазы может быть инициирован из границ зерен. Кластер, обозначенный белой пунктирной линией, имеет более низкую КРП (на (12–26) мВ ниже) по сравнению с свежей пленкой. Это может означать, что фазовый переход постепенно переходит в объем от границ зерен. Эти процессы схематически проиллюстрированы на

рисунке 4ж. Дальнейшая деградация продолжает фазовый переход и превращает все соседние зерна в неперовскитную δ -фазу как показано на рисунке 4е.



а – свежая пленка (темно-коричневая); б – начальная деградация (бледно-желтая);
 в – с дальнейшим ухудшением (пленка бесцветная); г–е – изображения CPD
 соответственно;

ж – иллюстрации для различных этапов процесса деградации

Рисунок 4 – Топографические изображения перовскитной пленки FAPbI₃ на
 стекле с-TiO₂/FTO

Таким образом, состав перовскита FAPbI₃ имеет большую термическую стабильность по сравнению с MAPbI₃, влажность воздуха является критическим фактором для начала процесса деградации в FAPbI₃. При 50 % относительной влажности происходит деградация, что приводит к образованию δ -фазы. Когда пленка пропитывается водой, происходит полное разложение на PbI₂. Неперовскитная δ -фаза инициируется на границах

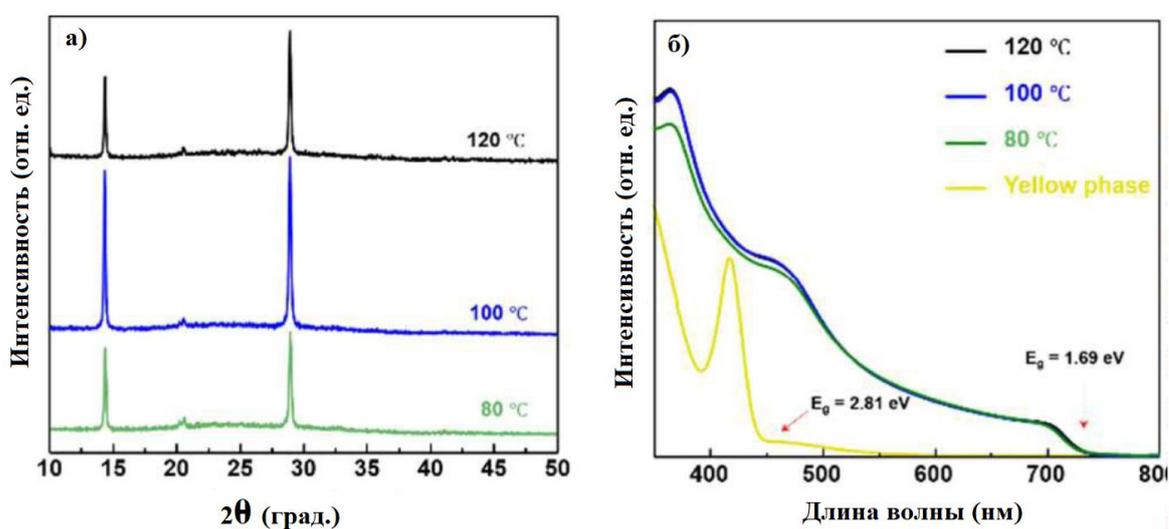
зерен, в конечном счете превращая соседние зерна в δ -фазу, образуя большие кристаллиты. Различия КРП между границами и объемом зерен становится больше при деградации. Кроме того, миграция ионов более активна на границах зерен, что может быть связано с увеличением числа подвижных ионов на границах. Однако α -фаза перовскита FAPbI_3 показывает длительную стабильность при хранении пленки в условиях низкой влажности (менее чем 30 %) в течение 90 дней. Таким образом инкапсуляция образцов позволяет предотвратить деградацию перовскита FAPbI_3 и увеличить стабильность ПСЭ по сравнению с устройствами на основе MAPbI_3 .

1.1.1.3 CsPbI₃

Как уже говорилось ранее, составы перовскита на основе метиламмония (МА) и формамидиния (ФА) уязвимы для влаги из-за гигроскопичности органических катионов. Чтобы преодолеть эту проблему, для создания фотоактивных слоев используются составы перовскитов на основе неорганического Cs, и из-за их более низкой гигроскопичности по сравнению с катионами МА, ФА и более высокой термической стабильности. Ширина запрещенной зоны для CsPbI_3 и CsPbBr_3 составляет 1,73 эВ и 2,25 эВ соответственно. Следовательно, CsPbI_3 считается более подходящим в качестве фотоактивного слоя, по сравнению с CsPbBr_3 с точки зрения спектра поглощения света. Однако данная ШЗЗ не является оптимальной для использования в однопереходных фотовольтаических преобразователях из-за больших потерь в спектре поглощения видимой области. Также использование состава CsPbI_3 затруднительно из-за высокой температуры обработки (> 300 °C), необходимой для преобразования CsPbI_3 в перовскитную фотопоглощающую фазу, что не является подходящим для использования гибких подложек и органических транспортных слоев. Однако добавление в состав прекурсора йодоводородной кислоты (HI) позволяет снизить температуру фазового перехода и создавать однородные микрокристаллические пленки с гладкой поверхностью. HI индуцирует образование мелких зерен и стабилизирует перовскитную фазу при более низких температурах, так как в случае с цезием, меньший размер кристаллов увеличивает стабильность перовскитной фазы [29].

На рисунке 5а показаны данные XRD слоя CsPbI_3 после отжига при 80 °C, 100 °C, 120 °C. Перед отжигом пики перовскита не наблюдались. После отжига проявились два интенсивных пика, расположенных на 14° и 28°, соответствующих α -фазе CsPbI_3 . Пик низкой интенсивности, наблюдаемый при 20,5° возникает из-за деформации кристаллической решетки из-за добавки HI. Положения пиков не изменялись с

температурой отжига, но интенсивность, полученная после отжига при 80 °С и 120 °С, возросла. Этот результат показывает, что тонкие пленки CsPbI₃ с более высокой кристалличностью могут быть получены после процесса отжига при 100 °С. Кроме того, пики XRD, соответствующие желтой фазе CsPbI₃, и PbI₂ не были найдены, что указывает на то, что тонкая пленка преимущественно состояла из α-фазы. В случае пленки CsPbI₃, полученной без добавки HI, пики не наблюдались даже после аналогичного процесса отжига, что свидетельствует о невозможности образования кристаллической фазы из-за низкой температуры отжига. На рисунке 5б показаны спектры поглощения пленки CsPbI₃. После отжига площадь поглощения увеличивалась, и ширина запрещенной зоны уменьшалась. Край поглощения являлся постоянным при 733 нм независимо от температуры отжига, что указывает на то, что E_g отожженной пленки составляет 1,69 эВ.

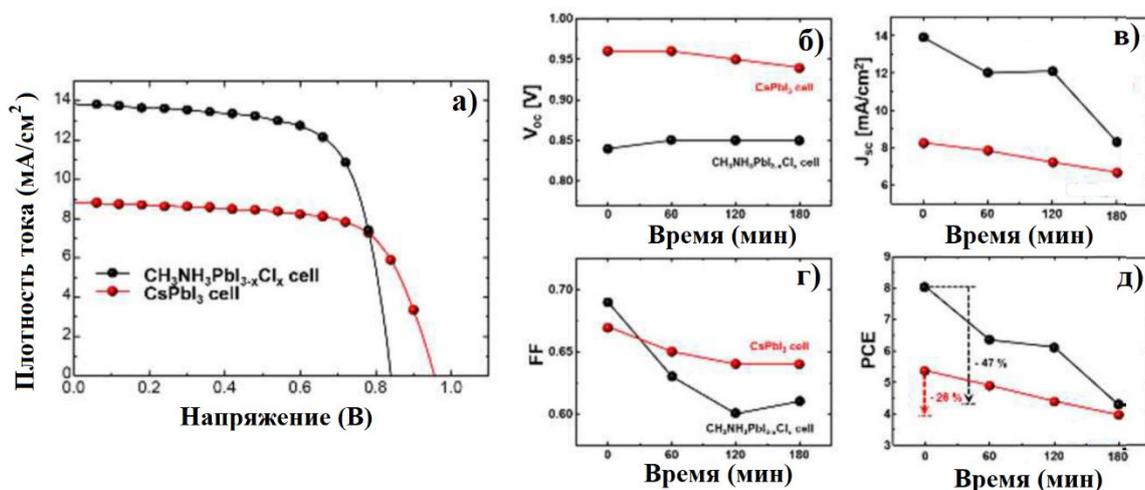


а – XRD-данные слоя CsPbI₃; б – спектры поглощения черной и желтой фаз перовскита при различных условиях отжига

Рисунок 5 – Характеризация пленок CsPbI₃

Для изучения стабильности устройств было произведено сравнение составов CsPbI₃ и MAPbI_xCl_{3-x}. На рисунке 6а показаны ВАХ устройств. КПД устройств на основе MAPbI_xCl_{3-x} составляет 8,05 %, что выше, чем у устройств на основе CsPbI₃ (5,38 %). Чтобы сравнить стабильность, образцы измерялись в условиях окружающей среды без инкапсуляции, как показано на рисунке 6б–д. Величина U_{х.х.} была почти неизменной для обоих типов устройств, однако значения J_{к.з.}, ФЗ и эффективности со временем уменьшались. Значения КПД MAPbI_xCl_{3-x} и CsPbI₃ уменьшились с 8,05 % до 4,28 % и с

5,38 % до 3,98 %, а коэффициенты потерь КПД для $\text{MAPbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ и CsPbI_3 составили 47 % и 26 % соответственно.



а – кривые ВАХ; б–д – Сравнение выходных характеристик

Рисунок 6 – Выходные характеристики устройств на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ и CsPbI_3

Данные результаты демонстрируют, что стабильность устройств на основе неорганического цезия выше по сравнению с составом на основе органического катиона МА. Однако эффективность таких устройств остается меньшей, чем у аналогичных составов с органическим катионом из-за увеличения ширины запрещенной зоны CsPbI_3 до 1,69 эВ, что неидеально соответствует солнечному спектру. Таким образом данный состав более предпочтителен для использования в качестве широкозонного материала в тандемных структурах, чем в одиночных солнечных элементах. Однако повышенная стабильность катиона цезия привлекает внимание в использовании его как добавки в состав перовскитов с органическими катионами [30].

1.1.2 Мультикатионные перовскиты

На данный момент большой интерес исследователей привлекают перовскиты с смешанным составом катионов и анионов. Объединение различных катионов может сочетать их преимущества, в то же время избегая их недостатков. Использование комбинации катионов МА/ФА показывает, что небольшое количество МА уже достаточно для создания предпочтительной кристаллизации в фотоактивную фазу перовскита ФА, что приводит к увеличению термической и структурной стабильности состава, чем чистые МА

или FA соединения. Это иллюстрирует, что MA можно рассматривать как «кристаллизатор» (или стабилизатор) черной фазы перовскита FA. Из этого следует, что использование меньших по размерам катионов, таких как MA, играет ключевую роль в формировании структурно устойчивого перовскита в α -фазе. Однако даже при наличии MA по-прежнему необходимо получать перовскит FA без следов δ -фазы, как это часто наблюдается даже при очень высокой эффективности солнечных элементов.

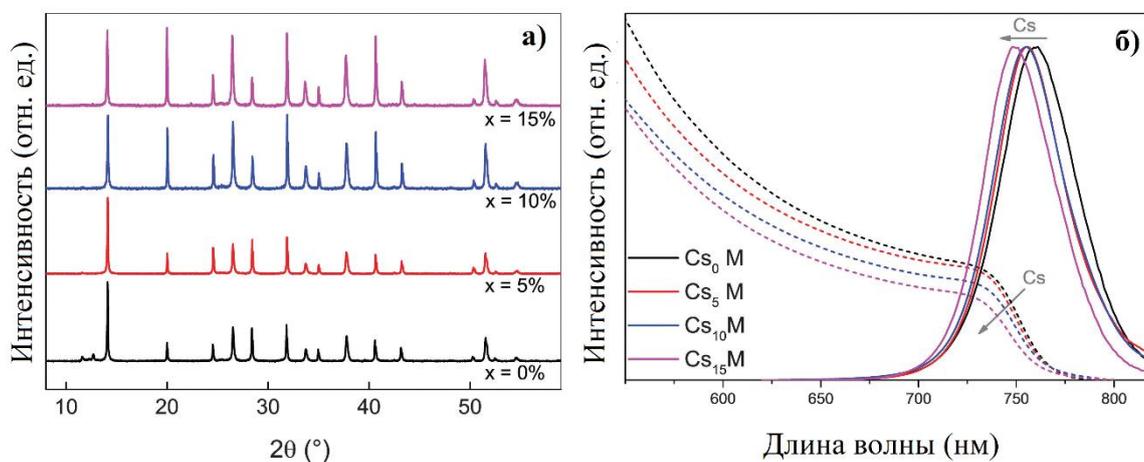
Катион цезия (Cs) привлек внимание для использования в смешанных перовскитах, его ионный радиус составляет 1,81 Å, который значительно меньше MA (2,70 Å) или FA (2,79 Å). Также было обнаружено, что эффективный ионный радиус катионов Cs/FA можно использовать для тонкой настройки фактора толерантности для получения более структурно устойчивых пленок. Из этого видно, что Cs очень эффективен для «перевода» FA в фотоактивную перовскитную фазу из-за большой разницы размеров между Cs и FA, MA.

Следовательно, это порождает новую стратегию использования тройного катиона Cs/MA/FA, где Cs используется в качестве добавки для улучшения перовскита MA/FA. Использование всех трех катионов Cs, MA и FA, обеспечивает дополнительную универсальность в тонкой настройке высокого качества перовскитных пленок, которые могут обеспечить стабилизированное КПД, превышающее 21 % и ~ 18 % после 250 часов работы. Перовскитные пленки на тройном катионе термически более стабильны и менее подвержены колебаниям окружающей среды, таких как температура, пары растворителя или процедура отжига. Эта надежность важна для воспроизводимости, которая является одним из (часто недооцененных) ключевых требований к экономичным масштабным производствам перовскитных солнечных элементов.

На рисунке 7а показаны данные рентгеновской микроскопии (XRD) для пленок состава $Cs_x(MA_{0,17}FA_{0,83})_{(100-x)}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$. После добавления небольших количеств Cs (0-15) %, δ -фаза и пик PbI_2 полностью исчезают.

Данные на рисунке 7 [31] согласуются с тем, что катион Cs интегрируется в решетку перовскита. Влияние маленького радиуса Cs на комбинацию MA/FA приводит к снижению эффективного радиуса катиона Cs/MA/FA в новом перовскитном соединении. Это сдвигает фактор толерантности позволяя образовывать кубическую решетку, которая соответствует фотоактивной перовскитной фазе. Фотоактивная фаза энтропически стабилизируется при комнатной температуре, что приводит к подавлению гексагональной фазы перовскита FA (который не является энтропически стабилизированным при комнатной температуре). Однако при больших концентрациях Cs наблюдается образование фазовых сегрегаций, что объясняется большими несоответствиями между радиусами Cs и FA [32]. Используя смесь

из трех катионов можно облегчить это ограничение, поскольку различия в относительных размерах катионов меньше, что, в свою очередь, может уменьшить энтропийную предрасположенность к появлению фазовых сегрегаций.



а – XRD-спектры перовскита при добавлении Cs, серия



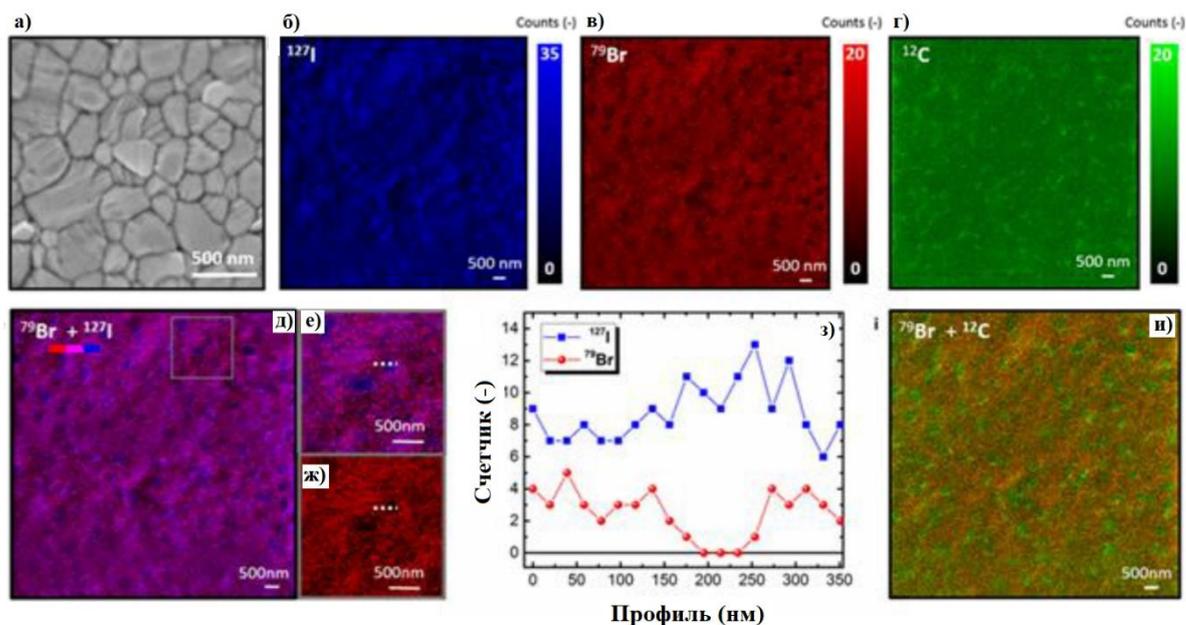
обозначает «смешанный перовскит», а Cs_xM с $x = 0\%, 5\%, 10\%, 15\%$;

б – соответствующие спектры фотолюминесценции (PL) и поглощения (Abs)

Рисунок 7 – XRD и оптическая характеристика соединений Cs_xM

Следовательно, можно заключить, что добавление Cs для перовскитов MA/FA позволяет подавлять δ -фазу, увеличить термическую стабильность и «устойчивость» к изменениям условий обработки.

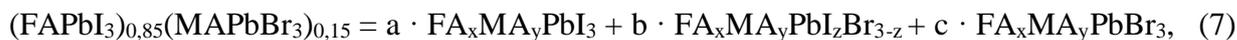
В отличие от перовскитов, содержащих один тип катиона A и аниона X, мультикатионные и мультианионные составы проявляют одно специфическое свойство, а именно образование фазовых сегрегаций. В многих докладах было обнаружено образование светочувствительных сегрегаций галидов в $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$. Это происходит из-за миграции галогенидов в перовскитах, что связано с процессами деградации и электрическим полем. Это оказывают огромное влияние на поведение устройства. Из-за большого рассогласования параметров решетки ионы начинают мигрировать, создавая области с различным химическим составом, что на нанокристаллическом уровне изменяет параметры перовскита (ширину запрещенной зоны и спектр поглощения) как показано на рисунке 8 [33].



а – SEM-изображение поверхности перовскита $(\text{FAPbI}_3)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$; б–г – HIM-SIMS элементное отображение I (синий), Br (красный) и C (зеленый) в области $10 \times 10 \text{ мкм}^2$; д – Перекрытие сигналов Br (красный) и I (синий); з – Профиль сигналов Br и I пунктирной линии в рисунках (е, ж); и – Перекрытие сигналов Br и C, показывающих, что горячие точки углерода в (г) соответствуют минимумам сигнала Br

Рисунок 8 – Наномасштабное картирование химического состава перовскитных пленок

Путем картирования трех изотопов можно наблюдать, что содержание Br изменяется от нулевой/очень низкой до высокой интенсивности, что указывает на неоднородность состава в наномасштабе. Большинство регионов с нулевым или очень низким содержанием Br соответствуют регионам с большим количеством I («синие пятна»). Таким образом предполагаемая сегрегация в $(\text{FAPbI}_3)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$ приводит к образованию трех фаз как показано в уравнении 7:



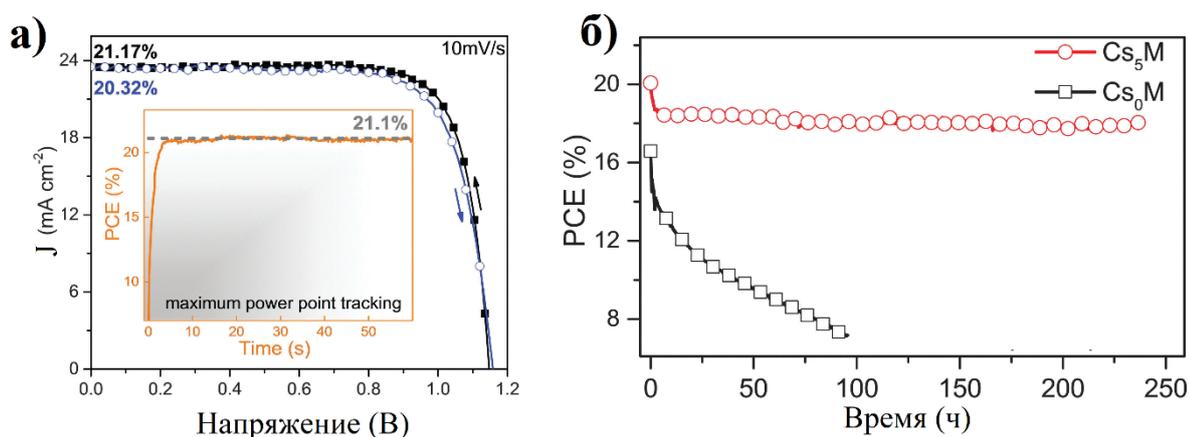
где a, b и c – относительный вес каждой фазы.

Данный анализ доказывает неоднородность элементарного состава смешанных перовскитов и указывает на то, что в нанометровом масштабе образуются многочисленные взаимосвязанные фазы перовскита с различным содержанием галогенидов.

Однако образование фазы чистого PbI_2 не было выявлено, что несмотря на эффекты фазовой сегрегации позволяет достичь высоких КПД устройств. Это возможно, потому что каждый из перовскитов, образующихся при галогенидном или катионном обмене, сам по себе является фотоактивным и обладает характеристиками высокоэффективных солнечных элементов.

Исследование стабильности смешанных составов $\text{Cs}_x(\text{MA}_{0,17}\text{FA}_{0,83})_{(100-x)}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ показано на рисунке 9 [31]. При формировании пленки с добавлением Cs, образуются зерна перовскита уже при комнатной температуре.

На рисунке 9б исследуется долговременная стабильность устройств Cs_0M и Cs_5M в атмосфере азота при комнатной температуре при постоянном освещении в условиях отслеживания точки максимальной мощности. Эффективность устройства Cs_5M снижается в течение нескольких часов с 20 % до ~ 18 %, где становится стабильной в течение по меньшей мере 250 часов. Устройство Cs_0M показывает гораздо менее стабильное поведение.



а – сканирование по току для наиболее эффективного устройства Cs_5M ;

б – деградация КПД в течение 250 часов образцов Cs_5M и Cs_0M

Рисунок 9 – ВАХ и характеристики стабильности

Таким образом добавление катиона Cs к смеси MA/FA, подавляет примеси δ -фазы и индуцирует кристаллизацию однородных зерен перовскита, простирающиеся от электрон-проводящего до дырочно-проводящего слоя. Трехкатионные перовскиты также более устойчивы к тонким вариациям во время процесса изготовления, обеспечивающие прорыв с точки зрения воспроизводимости при КПД > 20 % на регулярной основе. Эти результаты так же открывают перспективу для других щелочных металлов, таких как Li, Na, K и Rb, которые так же являются претендентами на роль катионов для перовскитов. Следовательно,

трех (или более) катионные смеси представляют собой новую композиционную стратегию на пути к индустриализации перовскитных солнечных элементов [34].

1.2 Перовскитные солнечные элементы

1.2.1 Физика работы солнечных элементов на основе перовскита

Перовскитные солнечные элементы работают несколько иначе, чем классический p-n-переход. Перовскитная солнечная ячейка скорее рассматривается как p-i-n-переход, где перовскит является собственным (не легированным) полупроводником. Преимущество солнечного элемента p-i-n над солнечным элементом p-n связано с тем, что ширина слоя обеднения W (таким образом, электрическое поле) фактически распространяется глубоко в устройство, почти полностью определяемая внутренней областью собственного слоя. Таким образом, длинноволновые фотоны, которые проникают в пленку глубже, могут быть эффективно поглощены и вносить свой вклад в ток.

На практике, в p-i-n-устройстве, внутренний полупроводник не должен быть абсолютно собственным (может быть слабо легирован n или p). В отличие от солнечного элемента с p-n-переходом, ширина слоя истощения существенно не изменяется в зависимости от приложенного напряжения смещения, а фиксируется толщиной собственной области. В отличие от роли красителя в DSSC, который действует исключительно как сенсibilизатор, перовскитный полупроводник обеспечивает генерацию заряда, а также перенос в тонких пленках на несколько сотен нанометров. Перовскит зажат между контактами p и n, которые действуют только как селективные контакты. После фотовозбуждения (рисунок 10) фотогенерированные заряды становятся свободными носителями при комнатной температуре. Действительно, энергия связи экситона была определена в диапазоне (30–50) мВ при диэлектрической проницаемости 6,5. С большей диэлектрической постоянной это значение уменьшается до (1–10) мэВ, что сравнивается с тепловой энергией при 25 °С, что составляет 26 мэВ. Было обнаружено, что диссоциация экситонов происходит в промежутке времени ~ 2 пс. Подвижности электронов и дырок (μ_n и μ_p) галогенидных перовскитов находятся в диапазоне от $10 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ до $30 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а рекомбинация в этих пленках достигает десятков микросекунд. Время жизни электронно-дырочной пары, как правило, определяется в диапазоне от 300 нс до микросекунд, и, следовательно, длина диффузии L более 1 мкм. Длина диффузии, подвижность носителей заряда и время жизни дырок, соответственно электронов, связаны следующими формулой 4:

$$L = \sqrt{D \cdot \tau}, D = \frac{k \cdot T}{q} \mu \rightarrow L = \sqrt{\frac{k \cdot T}{q} \mu \cdot \tau}. \quad (4)$$

Как электронная, так и дырочная длина диффузии важны для оптимальной работы устройства. Длина диффузии дырок (электронов) L_p (L_n) определяется как расстояние, на котором распределение избыточных дырок (электронов) уменьшается в e раз от начального значения. Можно показать, что это соответствует среднему расстоянию, на которое дырка диффундирует перед рекомбинацией. Для поглощения большей части падающего света предпочтительными являются более толстые слои перовскита (300–500) нм, и поэтому длина диффузии должна быть соответственно большой.

Принцип работы перовскитового солнечного элемента (рисунок 10) состоит в том, что свободные носители заряда фотогенерируются при комнатной температуре в объеме пленки, прежде чем они диффундируют через пленку и избирательно переносятся к аноду и соответственно катоду, что приводит к возникновению внешнего тока.

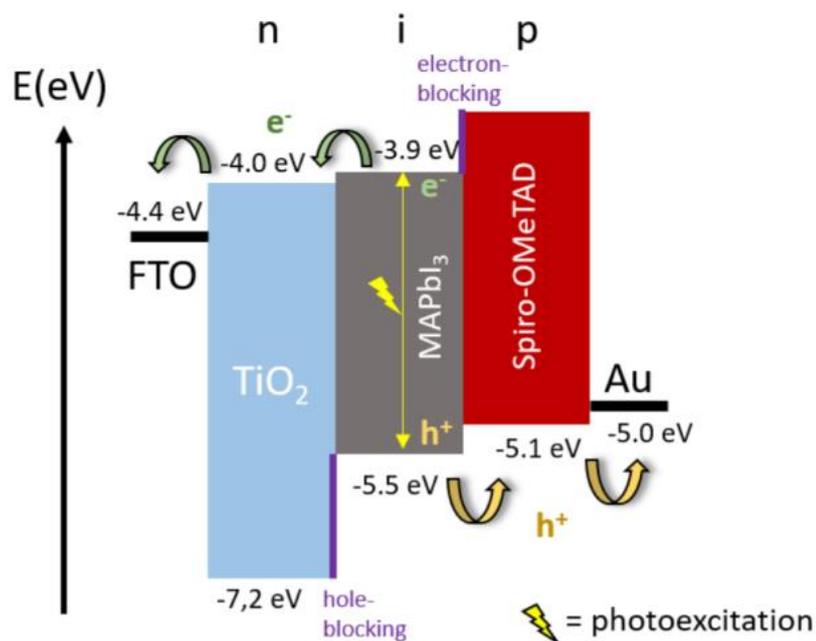


Рисунок 10 – Схема работы перовскитного устройства

После фотовозбуждения фотогенерированная электронно-дырочная пара диссоциирует на свободные носители заряда в пределах ~ 2 пс. Носители заряда живут сотни наносекунд (до их рекомбинации) для перемещения в транспортные слои (НТМ и ЕТМ), которые селективны для электронов (TiO_2) и дырок (Spiro-OMeTAD). Анодный

материал (FTO) и материал катода (Au) выбираются таким образом, что их работа выхода соответствует диапазону проводимости ЕТМ (LUMO) и валентной зоне НТМ (НОМО) соответственно.

В общем случае для хорошего полупроводникового материала или соединения металл-полупроводник требуется повторное легирование, чтобы оптимизировать контактный потенциал или создать омические контакты. Это контакты, которые не имеют барьера (как например, контакты Шоттки). Однако более высокие уровни легирования, например, в фотоактивном слое перовскита, хотя и потенциально уменьшают сопротивление раздела, также увеличивают электронно-дырочную рекомбинацию из-за наличия дополнительных свободных носителей. Это может привести к серьезным потерям напряжения холостого хода. Типичным примером деградации устройства из-за чрезмерного легирования является перовскит MASnI_3 , который принимает почти металлический характер (вырожденное легирование) из-за окисления от Sn^{2+} до Sn^{4+} . Таким образом, в случае фотоактивных материалов обычно существует компромисс между допированием и оптимизацией интерфейса. Например, в случае интерфейса НТМ/Au более высокое легирование будет способствовать уменьшению межфазного сопротивления, что приводит к более низкому коэффициенту заполнения. Омический контакт между НТМ и металлическим электродом абсолютно важен. Однако для органических солнечных элементов эта теория, однако, не является полностью применимой, оставляя место для молекулярно-инженерных стратегий для оптимизации органических или металлоорганических соединений [35].

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) солнечного элемента без освещения представляет диодную кривую. При освещении ПСЭ начинает производить собственный ток и напряжение, таким образом диодная кривая смешается параллельным переносом, а точки пересечения кривой с осями «х» и «у» имеют физический смысл тока короткого замыкания и напряжения холостого хода соответственно.

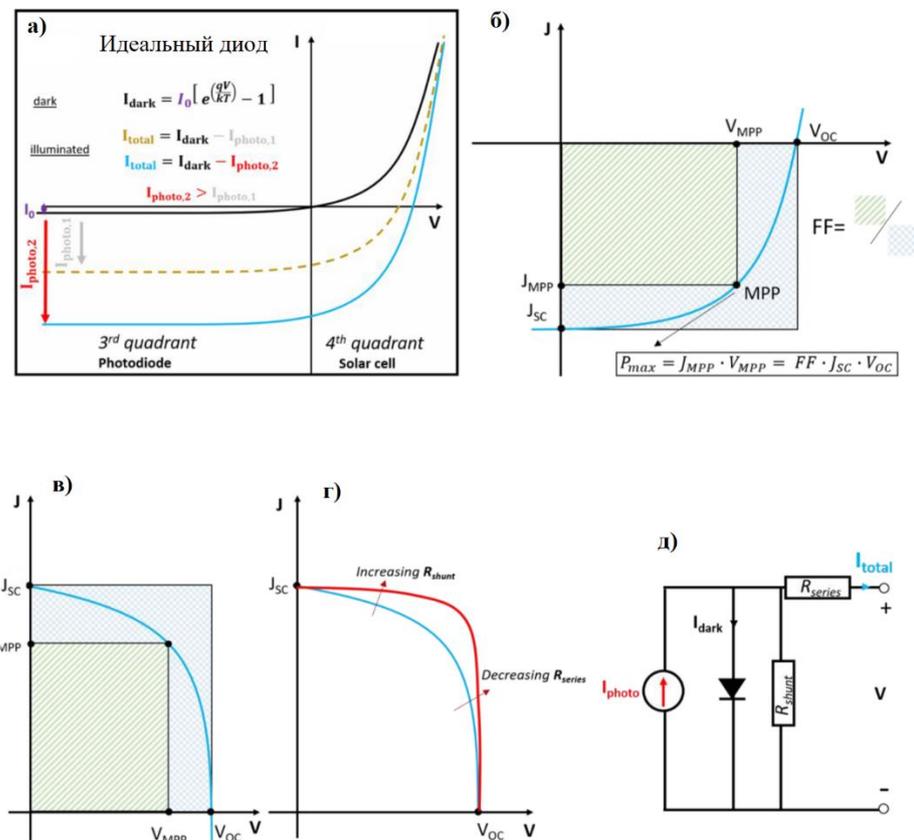
Режим разомкнутой цепи приводит к максимально возможному напряжению, а режим короткого замыкания дает максимально возможный ток, который можно извлечь. Однако для извлечения мощности, являющейся продуктом тока и напряжения, необходимо управлять солнечным элементом, применяя напряжение между этими двумя условиями. Таким образом, максимальная точка мощности соответствует идеальным рабочим условиям (рисунок 11б). «Изгиб» кривой ВАХ играет важную роль для достижения оптимальных условий максимальной мощности. Чем больше изгиб кривой ВАХ приближен к прямоугольнику, тем лучше. Эта концепция обозначается как коэффициент заполнения (Φ), который соответствует соотношению площадей V_{mpp} на J_{mpp} и V_{oc} на $J_{\text{к.з.}}$. Значения

коэффициента заполнения термодинамически ограничены около 86 %. Коэффициент заполнения (ФЗ) сразу же влияет на потери последовательного сопротивления внутри устройства, а также на шунтирующее. В идеале, солнечный элемент должен показывать низкое последовательное сопротивление (порядка нескольких Ом), а также высокое сопротивление шунта (порядка нескольких кОм), поскольку оба условия увеличивают коэффициент заполнения, как показано на рисунке 11в. Эквивалентная схема модели солнечных элементов, основанная только на одном диоде, изображена на рисунке 11д[36].

Таким образом, эффективность преобразования мощности рассчитывается следующим образом:

$$PCE = \frac{P_{output}}{P_{input}} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot J_{sc}}{P_{input}} \quad (18)$$

$$\left(1 \text{ солнце} = 100 \frac{\text{МВт}}{\text{см}^2} \right). \quad (19)$$



а – Уравнение идеального диода в темновых условиях и под освещением;
б – иллюстрация максимальной точки мощности и понятие коэффициента заполнения (ФЗ) как «прямоугольность» кривой ВАХ диода; в – альтернативное представление ВАХ;
г – схематическая иллюстрация влияния последовательного и шунтирующего сопротивления; д – эквивалентная схема для солнечного элемента, основанная на однодиодной модели, источнике фототока, одного последовательного резистора (R_{series}) и одного параллельного резистора (R_{shunt})

Рисунок 11 – ВАХ солнечных элементов

1.2.2 Перовскитные компоненты и архитектуры солнечных элементов

Основным компонентом солнечного элемента является светопоглощающий материал (полупроводник или краситель), который позволяет эффективно разделять носители заряда. Затем фотогенерированные электроны и дырки переносятся во внешнюю цепь с использованием электрон-транспортного материала (ETL) и, соответственно, дырочно-транспортного (HTM). Подложки обычно изготавливают из оксида индия-олова (ITO) или легированного фтором оксида олова (FTO), нанесенного на стекло. Также используются гибкие подложки из полимеров.

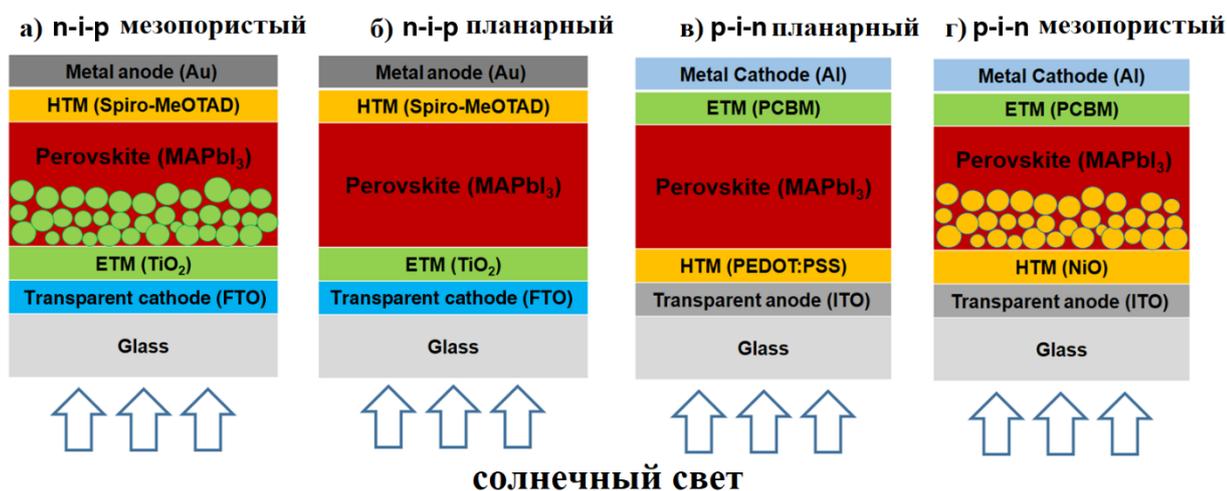
В солнечных элементах третьего поколения, таких как DSSC, на которых основаны перовскитные солнечные элементы, необходимы как дырочно-транспортный, так и электрон-транспортный слои. Перовскит принимает роль поглотителя света, впрыскивая фотогенерированный электрон и дырку в соседние HTM и ETL.

Первоначальные перовскитные солнечные элементы эволюционировали из этой же структуры, что и ячейки Гретцеля (DSSC), причем сам перовскит действовал просто как замена красителя. Интерес увеличился к так называемой структуре мезоскопического устройства (рисунок 12а), жидкий электролит был заменен твердым полупроводником. Это продвижение вызвало большой интерес в сообществе фотовольтаики и привлекло экспертов из тонкопленочных сообществ органической фотовольтаики. В результате были разработаны планарные структуры устройств, в которых поглотитель перовскит зажат между электронным и дырочным транспортными слоями (ETL и HTL). В зависимости от того, на какой транспортный материал изначально падает освещение, эти структуры могут быть классифицированы как обычные n-i-p (рисунок 12б) или инвертированные p-i-n (рисунок 12в). Из-за различий в методах нанесения и обработки архитектура устройства определяет выбор материалов для транспорта зарядов и контактных (катодного и анодного) материалов, соответствующих методов подготовки материала и, следовательно,

производительность устройств. На сегодняшний день на непрозрачных подложках (например, фольги Ti) не было создано никаких перовскитных устройств со значительной эффективностью, поскольку традиционные технологии осаждения прозрачных проводящих оксидов (TCO) могут приводить к разложению перовскита [37].

1.2.2.1 n-i-p-структура

Мезоскопическая структура n-i-p является оригинальной архитектурой перовскитных солнечных элементов и по-прежнему широко используется для изготовления высокопроизводительных устройств. Структура (рисунок 12а) состоит из катода TCO (оксида олова, легированного фтором (FTO)), компактного ETL (обычно TiO₂) толщиной от 50 нм до 70 нм, мезопористого оксида металла толщиной от 150 нм до 300 нм (mp-TiO₂ или mp-Al₂O₃), поры которого заполнены перовскитом, за которым следует планарный слой перовскита до 300 нм, дырочно-транспортный слой (обычно spiro-MeOTAD), и металлический анод (Au или Ag) от 50 нм до 100 нм.



а – мезопористая n-i-p-структура; б – планарная n-i-p-структура;
 в – планарная p-i-n-структура; г – мезопористая p-i-n-структура

Рисунок 12 – Архитектуры перовскитных солнечных элементов

Считается, что в данной структуре мезопористый слой увеличивает сбор зарядов за счет уменьшения расстояния транспортировки носителей, предотвращая утечку постоянного тока между двумя селективными контактами, и увеличения поглощения фотонов из-за рассеяния света. Соответственно, традиционные мезоскопические перовскитные элементы используют толстый (> 500 нм) пористый слой для эффективного поглощения падающего света. Но поскольку рост зерен перовскитов ограничивается порами в структуре, значительное количество материала присутствует в неупорядоченных и аморфных фазах. Это приводит к относительно низкому напряжению холостого хода (Ух.х.) и плотности тока короткого замыкания (Жк.з.) [25]. Удивительно, что уменьшение мезопористого слоя до ~ 200 нм приводит к повышению эффективности устройства за счет увеличения кристалличности перовскита. Кроме того, фракция заполнения пор и морфология перовскитов критически зависят от толщины $mp\text{-TiO}_2$. Когда толщина пористого слоя уменьшается до < 300 нм, фракция заполнения пор увеличивается и образуется плотно упакованный слой перовскита в верхней части пористой структуры. Полное заполнение пор обеспечивает высокую скорость переноса заряда и высокую эффективность сбора на границе TiO_2 . После разделения зарядов, пути рекомбинации между электронами в TiO_2 и дырках в НТЛ блокируются из-за относительных положений в энергии соответствующих зон проводимости и валентной зоны. Таким образом, мезопористая структура является самой популярной структурой, о которой сообщается в литературе.

Планарная структура n-i-p (рисунок 12б) – естественная эволюция мезопористой структуры. Мезопористый ETL большей площади изначально считался критическим фактором для высокоэффективных устройств на базе перовскита, потому что извлечение дырок на интерфейсах HTL значительно более эффективно, чем электронов на интерфейсах ETL. Однако благодаря управлению кристаллизацией перовскита и его интерфейсов с транспортными слоями и электродами, теперь может быть достигнута высокая эффективность без мезопористого слоя. На сегодняшний день наилучшее планарное устройство показало 19,3 % КПД после тщательной оптимизации интерфейсов оксида индия-олова (ITO)/TiO₂. Несмотря на то, что в планарных перовскитных солнечных элементах обычно проявляются улучшенные U_{х.х.} и J_{к.з.} по сравнению с мезопористыми, с использованием тех же материалов и подходов, планарные устройства обычно проявляют увеличенный гистерезис ВАХ. Таким образом, современные n-i-p-устройства обычно включают тонкий (~ 150 нм) мезопористый буферный слой, заполненный и покрытый перовскитом [38].

1.2.2.2 Инвертированная р-i-n-структура

Когда порядок нанесения слоев изменяется и сначала осаждается слой HTL, устройство изготавливается со структурой р-i-n (рисунок 12в). В этом случае обычно устройство построено на проводящем полимере р-типа (50–80) нм, таком как PEDOT: PSS, который осаждается на ITO. После осаждения тонкой перовскитной пленки (до 800 нм) устройство покрывается органическим дырочно-блокирующим слоем PCBM (до 60 нм) и металлическим катодом (Al или Au). В раннем дизайне устройств использовалась пара донор-акцептор перовскитов и фуллерены (C₆₀), что характерно для OPV [39]. Фактически, общность в структуре позволила исследователям OPV легко перейти на исследование перовскитов. По мере развития органический акцептор был заменен в пользу слоя ETL, оставив слой перовскита зажатым между двумя материалами, транспортирующими противоположные носители заряда. В последнее время эффективность планарных р-i-n-устройств значительно улучшилась из-за использования более продвинутых методов подготовки и нанесения материалов, таких как низкотемпературное нанесение оксида никеля (NiO), и была достигнута наилучшая эффективность 18,9 %.

Дальнейшая разработка структуры р-i-n устройств расширила возможности селективного контакта от органических до неорганических материалов. Например, слои NiO и ZnO/TiO₂ недавно были использованы в качестве дырочно и электрон-транспортного слоев соответственно, что делает устройство перовскита отличным от органических

аналогов. Неорганические слои для сбора зарядов (NiMgLiO и TiNbO_2) были использованы для высокоэффективных (15 %) перовскитных ячеек с площадью пикселя 1 см^2 , что представляет потенциально важный шаг на пути к коммерциализации. Использование оксидных HTL также позволяет построить структуру мезопористого p-i-n устройства (рисунок 12г), в котором $\text{NiO}/\text{mp-Al}_2\text{O}_3$ или $\text{c-NiO}/\text{mp-NiO}$ используются в качестве HTL. Лучшее мезопористое p-i-n устройство с наноструктурированной пленкой NiO продемонстрировало эффективность 17,3 % [40].

1.3 Специфика масштабирования перовскитных солнечных модулей

Производство фотоэлектрических модулей обычно осуществляется путем сборки множества небольших подъячеек (субэлементов), чтобы избежать резистивных потерь, связанных с высоким током, генерируемым крупномасштабными фотопоглощающими пленками. Наиболее распространенным подходом к производству тонкопленочных фотоэлектрических модулей является изготовление последовательно соединенных (также называемых монолитными) модулей. Этот подход также наиболее часто используется многими группами для разработки ПСМ (рисунок 13) и может быть применен к общим принципам перовскитовых устройств любой архитектуры [4–6]. По сравнению с изготовлением одиночных ячеек изготовление модулей предполагает дополнительные шаги по разделению устройства большой площади на подъячейки малой площади и формированию электрических соединений между ними. Стандартная схема скрайбирования взята из тонкопленочной фотовольтаической промышленности и включает три основных этапа скрайбирования (известные как скрайбирование P1, P2 и P3), которые повторяются в зависимости от количества подъячеек на одной подложке большой площади.

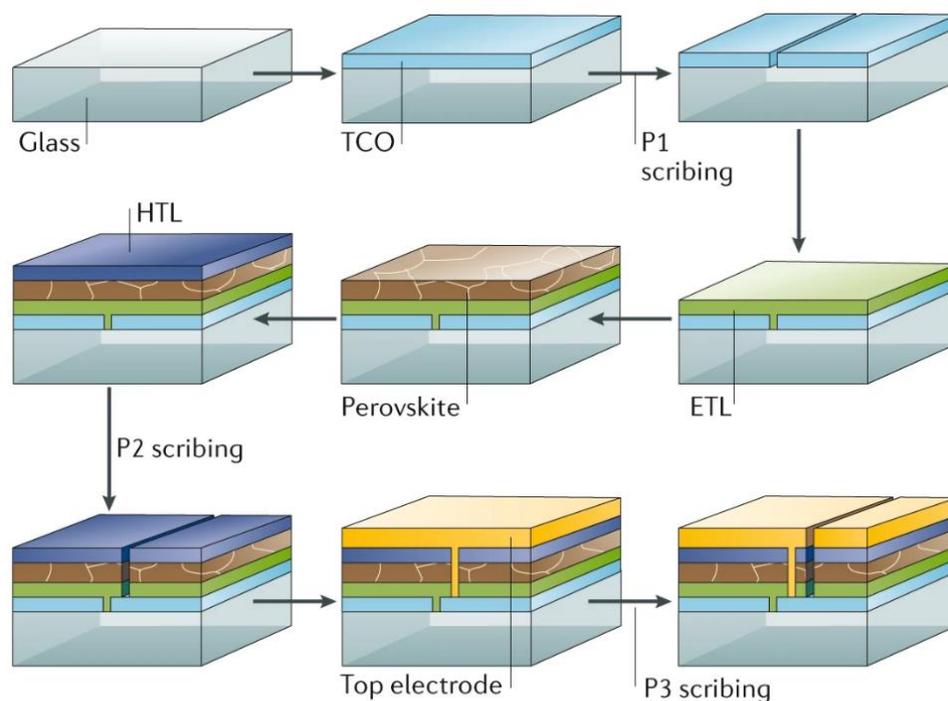


Рисунок 13 – Этапы производства перовскитного солнечного модуля (n-i-p архитектура)

Этап скрайбирования P1 часто проводится после нанесения покрытия на нижний электрод подложки. Нижний электрод обычно представляет собой прозрачный проводящий оксид (TCO), обычно оксид олова, легированный фтором (FTO) или оксид олова, легированный индием (ITO). Процесс P1 удаляет полосы нижнего электрода, чтобы разделить сплошную поверхность на подэлементы находящиеся на одной подложке. Этап скрайбирования P2 проводится перед осаждением верхнего электрода, который обычно является другим TCO или металлическим контактным слоем. Для стандартной n-i-p архитектуры ПСЭ процесс P2 удаляет ETL, перовскитный фотопоглощающий слой и HTL, при этом не подвергая нижний электрод воздействию в пределах линий процесса P2. Последующее осаждение материала верхнего электрода покрывает верхнюю часть HTL и заполняет каналы P2. Этот процесс нанесения соединяет верхний электрод первой подъячейки с одной стороны P1 и нижний электрод второй подъячейки с другой стороны P1, образуя последовательное соединение между двумя соседними подъячейками. Наконец, шаг P3 проводится после осаждения материала верхнего электрода; этот шаг изолирует верхний электрод между соседними подъячейками для завершения монокристаллических соединений.

Скрайбирование P1-P2-P3 может выполняться как механически, так и лазером. Оба метода имеют свои преимущества и недостатки. Механический скрайбинг, как правило, не

является предпочтительным для больших производств, так как он является относительно медленным и может привести к отслоению, сколам и несоответствиям из-за износа инструмента в течении многократного использования. Однако преимуществами является простота проведения процесса. Механическое скрайбирование может быть проведено с использованием ручных инструментов, таких как лезвие, скальпель, стеклорез и т.д. Помимо этого стоимость автоматических станков для резки на порядок ниже дорогостоящих лазерных установок и не требуют высокого уровня подготовки персонала.

Для лазерного скрайбирования ширина и глубина реза могут изменяться и контролироваться путем регулировки условий работы лазера (например, длина волны, мощность, частота повторения, скорость скрайбирования и перекрытие между импульсами) для конкретных материалов [7,8]. Лазерный скрайбинг может давать меньшее контактное сопротивление соединения и позволяет уменьшить «мертвую зону» модуля, по сравнению с механическим скрайбированием. Кроме того, из-за мягкости подложки часто бывает сложно использовать механическое скрайбирование на гибкой подложке. Однако для проведения процессов P2 и P3 допустимо использование лишь специализированных нано- или пикосекундных лазеров, что обусловлено физикой взаимодействия материалов со световыми импульсами. Также необходима прецизионная система позиционирования для обеспечения точности реза. Эти факторы обуславливают высокую стоимость установок лазерного скрайбирования, сложность эксплуатации и сопутствующие материальные издержки.

1.3.1 Дизайн модулей

Ключевым фактором при проектировании и изготовлении модулей является минимизация потерь энергии, связанных с образованием соединений подъячеек, которые не вносят вклад в генерацию фототока в фотоэлектрических модулях и часто называются неактивной или мертвой зоной. Таким образом, важно минимизировать долю мертвой зоны по отношению к общей площади (т.е. сумме фотоактивной зоны и мертвой зоны, как показано на рисунке 14. Отношение фотоактивной зоны к общей площади называется геометрическим коэффициентом заполнения (ГКЗ). Одним из подходов к увеличению ГКЗ является увеличение размера каждой подъячейки или, эквивалентно, уменьшение количества подъячеек. Однако этот подход увеличивает фототок от каждой подъячейки, что приводит к более высоким потерям последовательного сопротивления. В качестве альтернативы можно уменьшить ширину линий скрайбирования и/или расстояния между резами P1-P2-P3, чтобы свести к минимуму мертвую зону. Тем не менее, эти линии

скрайбирования также должны быть достаточно широкими для корректного выполнения функций соединения. Например, если скрайбирующая линия P2 слишком узкая, то контактное сопротивление соединения может быть слишком большим и вызывать значительные резистивные потери модуля. Скрайбирующая линия P3 также должна быть достаточно широкой, чтобы избежать эффекта шунтирования и заставить фототок протекать только через точки соединения P2 между соседними подъячейками.

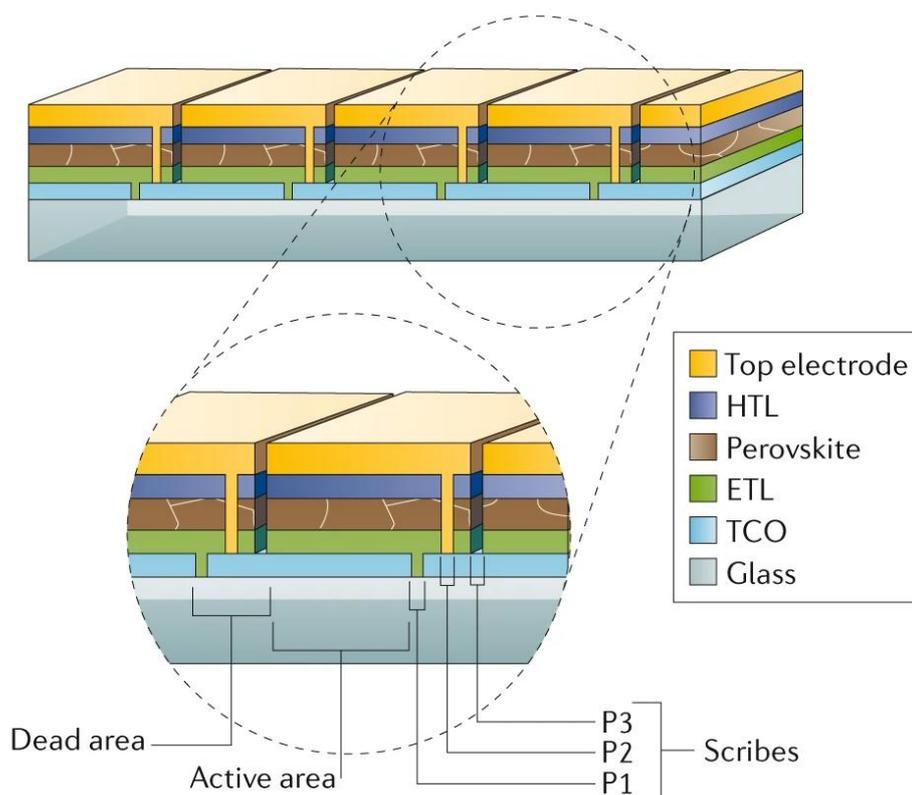


Рисунок 14 – Схема структуры соединений модуля; активные и мертвые зоны указаны в увеличенной области

Теоретическая геометрия скрайбирования модуля показана на рисунке 15 и показывает компромисс между ГКЗ и резистивными потерями. Предположение для этого расчета заключается в том, что рез P2 может полностью удалить материалы поверх TCO, не повреждая TCO, чтобы сформировать идеальный омический контакт металл-TCO [46]. Эффект контактного сопротивления рассматривается исследовании с использованием более реалистичной модели, где сопротивление сдвигает оптимальную точку, но не изменяет общую тенденцию в геометрии конструкции модуля. После этого анализа была получена демонстрация модуля с ГКЗ 95 % [47].

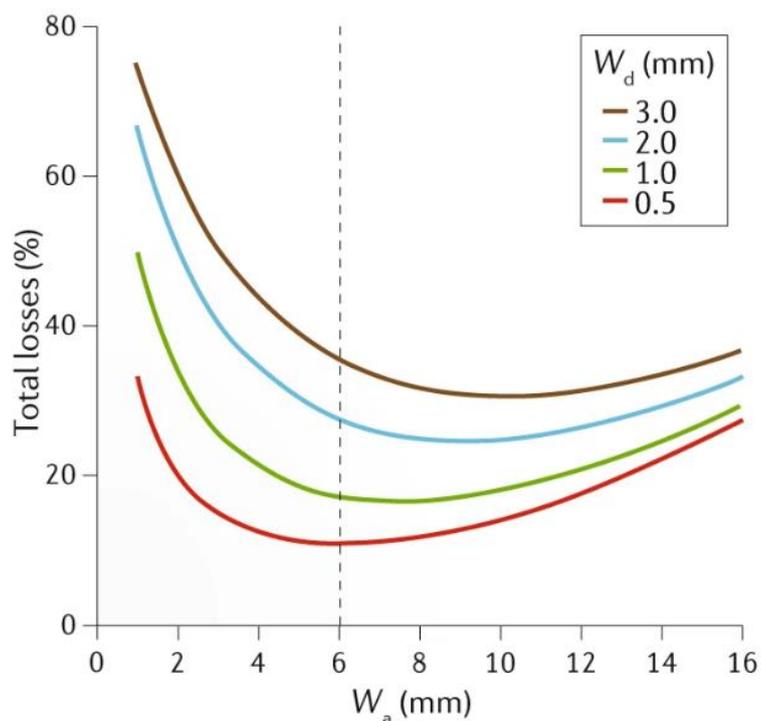


Рисунок 15 – Моделирование геометрии полной потери мощности в модуле. На графике показаны суммарные потери как функция от ширины активной зоны (W_a) для различных ширин мертвой зоны (W_d)

Дизайн ячеек и модулей важен при увеличении площади с $< 1 \text{ см}^2$ до $> 200 \text{ см}^2$. Согласно результатам моделирования, небольшая ячейка на основе материала с шириной запрещенной зоны 1,48 эВ (например, FAPbI_3) и Ух.х. 1,15 В может достигать КПД 25 %; однако это значение может уменьшиться до $< 5 \%$ при увеличении площади до $> 200 \text{ см}^2$. Значительное падение КПД не связано с пленкой перовскита, а связано с подложкой ТСО. Среди смоделированных конструкций ячеек, показанных на рисунке 16 – конструкция А (ячейка без металлической сетки), конструкция Б (ячейка с металлической сеткой, состоящей из параллельных металлических шин) и конструкция С (ячейка с металлической сеткой, состоящая из параллельных и перпендикулярных металлических шин). Более высокий показатель КПД для площади $> 200 \text{ см}^2$ демонстрирует модель конструкции С. Этот вывод свидетельствует о том, что конструкция металлической сетки в ТСО важна для увеличения КПД у ячеек и модулей большой площади [48].

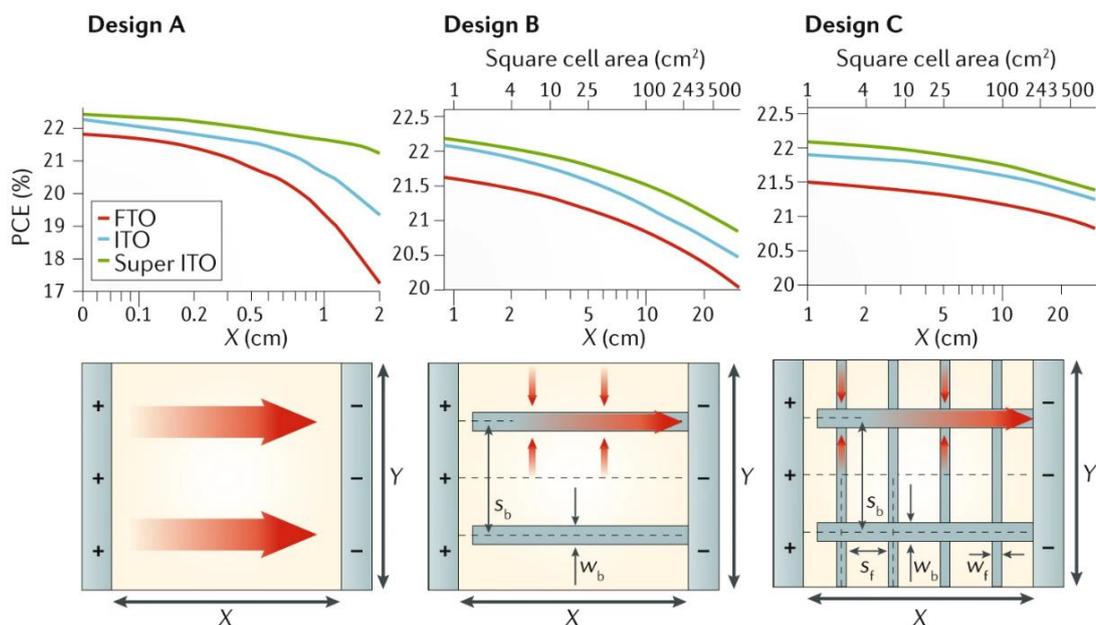


Рисунок 16 – Эффективность преобразования энергии от ширины ячейки (X) между электродами и квадратной площадью ячейки зависят от конструкции ячейки: А (ячейка без металлической сетки), В (ячейка с металлической сеткой, состоящей из параллельных металлических шин) и С (ячейка с металлической сеткой, состоящей из параллельных металлических шин и пальцев)

К другим соображениям при проектировании ПСМ относится совместимость материалов, например, химическая реактивность между перовскитом и контактными материалами в области скрайбирования Р2. Проблема стабильности, связанная со скрайбированием и инкапсуляцией, также может повлиять на конструкцию для оптимизации ПСМ. Если стабильная структура соединения имеет высокое контактное сопротивление, может потребоваться отклониться от идеальной геометрической конструкции путем введения большего количества подъячеек (и, следовательно, большей доли мертвой зоны) для увеличения общего напряжения модуля и снижения тока, генерируемого каждой подъячейкой.

1.3.5 Проблемы разработки модулей

В настоящее время продолжается активное исследование составов перовскита и соответствующих транспортных слоев для увеличения эффективности и стабильности на уровне одиночных ячеек. Это представляет собой проблему для разработки ПСМ, особенно когда несколько композиций перовскита и архитектур устройств позволяют генерировать равнозначную производительность устройств. При нанесении слоев каждая композиция перовскита и система растворителей могут влиять на проектирование широкоформатного модуля.

Различные методы нанесения слоев также могут влиять на результат покрытия. Таким образом, трудно определить оптимальные подходы для масштабирования модулей. Выбранные этапы изготовления модулей, скорее всего, изменятся с дальнейшим продвижением ПСМ в лабораторных масштабах. Достижение долгосрочной стабильности с сохранением высокой эффективности является основным фактором при разработке ПСМ. Этот баланс на модульном уровне является более сложным в связи с образованием дефектов, вызванных царапинами, несовместимостью материалов и неравномерностью на большой площади устройства. Неидеальные процессы скрайбирования могут привести к повреждению материала (например, структурным дефектам и фазовым примесям) и напряжению на уровне устройства (например, неравномерный сбор зарядов и выделение тепла, горячие точки от локальных шунтов и электрические смещения, вызванные частичным затенением). Прорезание P2 и P3 могут подвергать соединение устройств потенциальным боковым реакциям. Осаждение материалов, контактирующих с электродами, после скрайбирования P2 может привести к прямому контакту перовскита с материалами, контактирующими с электродами в каналах скрайбирования P2. Реакция галогенидов с различными металлами (в том числе Al, Ag и Au) является основной причиной деградации. При отсутствии инкапсуляции рез P3 может также открыть боковую часть прибора для контакта с атмосферой, что, как ожидается, ускорит деградацию органических компонентов перовскита и поглощение влаги для более быстрой деградации. Все эти факторы могут вызывать или ускорять деградацию модулей; поэтому для решения этих проблем необходима разработка специальных стратегий. Связанная с этим проблема заключается в отсутствии стандартизированных протоколов характеристики, разработанных специально для устройств с перовскитом. Такая стандартизация крайне важна для надлежащей оценки прогресса, о котором сообщают различные группы. В настоящее время известно, что ненадежно предсказывать срок службы устройств, следуя стандарту Международной электротехнической комиссии (МЭК), разработанному для

других фотоэлектрических технологий [49]. Кроме того, измерение стабильности в инертной среде, часто используемой для малых ячеек, является проблематичным в больших масштабах. Важно разработать стандартизированные протоколы испытаний для улавливания факторов деградации ПСМ в условиях внешней среды (таких как температура, влажность и свет).

Инкапсуляция играет важную роль в понимании и повышении стабильности технологии фотоэлектрических преобразователей на основе перовскита. На сегодняшний день исследованиям в этой области не уделяется достаточного внимания по сравнению с другими областями (такими как эффективность, стабильность и масштабирование). Было проведено лишь несколько исследований в области инкапсулирующих материалов [50]. Схема инкапсуляции из покровного стекла наряду с использованием эластичного инкапсулянта (например, этиленвинилацетата или полиолефина) и уплотнителя краев (например, бутилкаучука) могут значительно повысить стабильность инкапсулированного устройства перовскита в соответствии со стандартом IEC [51], что позволяет устройствам проходить испытания на влажность при нагревании и термическую циркуляцию по стандарту IEC. Однако, процесс инкапсуляции обычно происходит при $\sim 140\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$, что является проблематичным для определенных слоев в структуре устройств. Например, широко используемый HTL spiro-MeOTAD и некоторые высокоэффективные составы перовскита (например, перовскиты на основе CsFAMA) не стабильны в этом температурном диапазоне. Использование полиуретанового инкапсулянта может снизить температуру обработки до $80\text{ }^\circ\text{C}$, что привело к созданию ПСМ площадью 100 см^2 , который подвергается $< 3\%$ -ной деградации в течение $2\ 136$ часов при условиях окружающей среды [52].

1.3.6 Сравнение с другими тонкопленочными PV-модульными технологиями

Технология Perovskite PV относится к категории развивающихся технологий тонкопленочных фотопреобразователей и имеет много общего с другими тонкопленочными (включая CdTe и $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS)) в отношении изготовления устройств и/или модулей. Соединение устройств для данной фотоэлектрической технологии обычно выбирается на основе продемонстрированной высокоэффективной конфигурации. Для CdTe типичной архитектурой устройств является стекло/TCO/CdS (буферный слой)/CdTe (поглощающий слой)/контакт с обратной стороной (например, металл), при котором падающий свет исходит со стороны стекла. Для CIGS типичным является стекло/Mo/CIGS (поглощающий слой)/CdS (буферный слой)/TCO, при этом

падающий свет исходит со стороны TCO. На основе этих конфигураций устройств разрабатываются соответствующие технологические процессы изготовления модулей. Для ПСМ различные архитектуры устройств (например, p-i-n в сравнении с n-i-p и планарные в сравнении с мезопористыми) могут демонстрировать аналогичную производительность устройств, что представляет собой уникальную задачу для разработки ПСМ. Несмотря на разнообразие структур, обеспечивающих высокую эффективность, изготовление ПСМ кажется наиболее эффективным при использовании стандартных протоколов изготовления тонкопленочных фотоэлектрических модулей и скрайбирования P1-P2-P3 для монолитной интеграции. Стоит отметить, что оптимизация процессов скрайбирования зависит от конкретной структуры. Например, для CIGS стандартные процессы P2 и P3 выполняются посредством механического скрайбирования, так как лазерное скрайбирование может привести к чрезмерному плавлению CIGS с образованием высокопроводящего соединения (например, селенида меди), которое вызывает внутренние шунты. CdTe, напротив, требует полного лазерного скрайбирования для изготовления модулей. Исследования показывают, что ПСМ можно изготавливать с использованием исключительно лазерного скрайбирования; однако влияние лазерного скрайбирования на материалы и, таким образом, стабильность модулей еще предстоит исследовать. Аналогичным образом, инкапсуляция ПСМ может также соответствовать стандартным схемам инкапсуляции (например, стеклянная упаковка), разработанным для модулей CdTe и CIGS, однако, влияние условий обработки (например, температуры и давления) может накладывать ограничения по выбору материалов и требуют разработки специфичных маршрутов.

Еще одной уникальной особенностью перовскитовой фотоэлектрической технологии является возможность получения высокоэффективных подъячеек с широкой запрещенной зоной ($\sim 1,7-1,8$ эВ) для различных высокоэффективных тандемных конфигураций, которые имеют потенциал достигать КПД > 30 % при 1 солнце. Эта возможность не была реализована с другими тонкопленочными фотоэлектрическими технологиями, за исключением технологии AIII-BV, которая имеет очень большую цену за Ватт по сравнению с кремнием. Разработка тандемных модулей на основе перовскита для крупномасштабного практического применения в конечном итоге последует за разработкой методов крупномасштабного производства. Интеграция тандемных модулей с целью минимизации проблем, связанных с обработкой, совместимостью материалов, эксплуатационными требованиями, стабильностью и упаковкой, станет фокусом исследований после дальнейшего развития тандемных технологий на основе перовскита и проверки стоимости тандемных структур с помощью детального анализа стоимости и жизненного цикла.

Также при изготовлении ПСМ с наибольшей эффективностью, скорее всего, потребуется использовать Рb в активном материале. Однако существуют экологические проблемы, связанные с использованием Рb, в связи с его растворимостью в воде, что может представлять собой проблему для коммерциализации технологии перовскита. Таким образом, необходимо провести дополнительные исследования для количественного определения потенциального воздействия на окружающую среду и разработать стратегии инкапсуляции для предотвращения утечки Рb, а также для эффективной утилизации протоколы в конце срока службы ПСМ [53].

Выводы по литературному обзору и постановка задач исследования

В данной работе были рассмотрены последние тенденции перовскитной фотовольтаики. Изучение монокатионных составов выявило, что наиболее исследованный на данный момент состав MAPbI_3 подвержен быстрой деградации при взаимодействии с кислородом, парами воды и на интерфейсах транспортных слоев. Даже при наличии инкапсуляции стабильность MAPbI_3 не позволяет создавать долговечные солнечные элементы. Более термоустойчивыми и менее чувствительными к влаге являются составы FAPbI_3 и CsPbI_3 . Однако CsPbI_3 обладает слишком большой шириной запрещенной зоны 1,73 эВ, что больше подходит в качестве широкозонного материала для тандемных устройств. FAPbI_3 обладает большей термической стабильностью, по сравнению с MAPbI_3 и ширина запрещенной зоны 1,45 эВ обеспечивает хорошую комплементарность спектра поглощения и спектра солнечного излучения. Однако данный состав имеет предрасположенность к переходу в неперовскитную фазу при комнатной температуре.

Новейшими достижениями являются на данный момент смешанные перовскиты. Создание мультикатионных пленок позволяет объединить преимущества однокатионных составов и исключить их недостатки. Таким образом мультикатионные перовскиты показывают рекордные значения эффективности $> 20 \%$, а также обладают повышенной стабильностью. Однако было выявлено, что смешанные перовскиты проявляют тенденцию к образованию фазовых сегрегаций, которые, однако, не проявляют критического влияния на выходные параметры устройств.

Так же были рассмотрены физические принципы работы перовскитных солнечных элементов и их отличия от классических технологий p-n-перехода. Основные технологические маршруты производства солнечных элементов и методики улучшения качества пленок и выходных характеристик устройств. Технологии, применяемые для

масштабирования перовскитных технологий для создания перовскитных солнечных модулей, технологические проблемы и критические факторы, ограничивающие КПД.

ГЛАВА II. Методика проведения исследований и описание приборных структур

2.1 Описание архитектур p-i-n перовскитных солнечных элементов и модулей

Изготовление солнечных элементов:

1) Стеклоподложки с прозрачным проводящим оксидом индия, легированного оловом (ITO) были очищены моющим средством и подвергнуты ультразвуковой чистке в ацетоне и изопропанолу по 15 минут для удаления пыли и органических следов.

2) Дырочно-транспортный слой NiO наносился из прекурсора TED-NiAc (трисэтилендиамин никельацетат с концентрацией 1 М в этиленгликоле) методом спин-коатинга 3000 об/мин 60 сек. Отжиг 5-10 минут 250 °C – 60 мин. 300 °C.

3) Перовскит:

Для приготовления раствора с составом CsFAPbI₃ использовались порошки CsI, FAI и PbI₂ в молярном соотношении 0,2:0,8:1. Для приготовления раствора CsFAPbI_{3-x}Cl_x хлор добавляли путем замены CsI на CsCl с конечным молярным соотношением CsCl, CsI, FAI, PbI₂ 0.07:0.13:0.2:1. Полученную смесь растворяли в DMF:NMP (объемное соотношение 640:360) с концентрацией 1,35 М и перемешивали при температуре 50 °C в течение 1 ч.

Перовскитный прекурсор наносился методом центрифугирования при 3000 об/мин (50 с) и 5000 об/мин (30 с), 400 мкл для устройств малой площади (700 мкл для модулей 50-50 мм и 1000 мкл для модулей 100-100 мм) ЕАС выливали на подложку на 17-й секунде после начала процесса вращения. Затем подложки отжигались при 85 °C (1 мин) и 105 °C (30 мин) для конвертации перовскита в черную фазу перовскита.

4) ЭТЛ C₆₀ был осажден методом терморезистивного напыления при уровне вакуума 2×10^{-6} Торр через теневую маску для формирования активной области 0,15 см² для пикселей устройств.

5) Дырочно-блокирующий слой был нанесен в инертной атмосфере азота из раствора полимера ВСП 0,05 мг/мл в изопропанолу. Спин-коатинг 1 шаг: 500 об/мин – 1 сек, 2 шаг: 4000 об/мин – 30 сек.

6) В качестве верхнего электрода методом терморезистивного напыления были нанесены слои Ag, Cu, Au толщиной 100 нм.

7) P1 для модулей был изготовлен путем ламинирования стекла/ITO изолянтной, паттерны были сделаны с помощью CO₂ лазера, части изолянты были удалены, а ITO был протравлен в 2М соляной кислоте в течение 15 минут. Формирование рисунка P2

производилось с помощью лезвия. Разделение верхнего электрода РЗ было выполнено путем напыления металла на модули через маски.

2.2 Исследование оптических и структурных свойств тонких пленок для солнечных элементов

Данные ТГА были получены на термоанализаторе SDT TA Q600. Образцы анализировались в режиме темпового нагрева до 500 °С, скорость нагрева была установлена на 10 °С/мин. ИК-спектры измеряли на Thermo Nicolet 380 с приставкой smart iTR и алмазным кристаллом ATR. Все спектры были измерены с использованием 32 сканирований. Спектральный диапазон составлял 650-4000 см⁻¹.

Рамановские спектры измерялись на рамановском микроскопе Thermo DXR с лазером 523 нм. Измерения проводились при мощности лазера 10 мВт.

XRD картины были собраны на настольном рентгеновском спектрометре "Difray", для получения данных использовалось излучение хрома *K α* .

СЭМ изображения были получены с помощью системы JEOL JSM7600F. Поперечное сечение было получено измерено на приборе FEI Quanta.

Измерения фотолюминесценции проводились на флуоресцентном спектрофотометре Cary Eclipse с длиной волны возбуждения 550 нм.

Толщина пленки NiO измерялась на микроинтерферометрической системе LOMO МП-4 на полированных подложках Si с металлической пленкой сверху.

Оже-исследование проводилось с помощью оже-нанозонда PHI-680 "Физическая электроника". Энергия первичного электронного пучка составляла $E_0 = 10$ кэВ при плотности тока 10 нА. Для напыления использовалась аргоновая ионная пушка с энергией первичного пучка 2 кэВ, ток - 1,4 мкА, растривание 1x1 мм ($v_{\text{sput}} = 20$ нм/мин для SiO₂).

Время жизни носителей в пленках перовскита на стеклянных подложках измеряли с помощью анализа фотолюминесценции с временным разрешением (TRPL). Система состоит из (пикосекундного лазера, однофотонного лавинного детектора и коллимационной системы). Коррелированная по времени система подсчета однофотонного излучения состоит из системы PicoQuant (PicoHarp 300 и PDL 800-D) с $\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм с длительностью импульса 68 пс и частотой повторения 250 кГц. Размер пятна пучка составлял около 210 нм.

2.3 Исследование транспортных и приборных характеристик перовскитных фотопреобразователей

Кривые ВАХ были измерены в атмосфере окружающей среды с помощью источника-измерителя Keithley 2400 (шаг напряжения 23,5 мВ и время установления 10^{-2} с). Для освещения образцов использовался солнечный симулятор ABET Sun3000 (1,5 AMG, $100 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$) для измерений в условиях 1 солнца. Солнечный симулятор был откалиброван до стандартных условий с помощью сертифицированного Si фотодиода и измерителя освещенности Ophir.

Спектры внешней квантовой эффективности были измерены с помощью системы QEX10 на основе фотоэлектрических измерений (калибровка по Si сертифицированной ячейке).

Характеристики глубоких уровней и подвижных ионов в образцах были определены с помощью методов спектроскопии адмиттанса и релаксационной спектроскопией глубоких уровней (РСГУ). При РСГУ измерениях подавалось постоянное смещение напряжения -0.1 В , а переход емкости регистрировался после быстрого импульса $+0.5 \text{ В}$. Для ОРГСУ производилась инверсия условий обратного и прямого смещения (смещение $+0.5 \text{ В}$ и импульс -0.1 В). Измерения адмиттанса проводились в диапазоне температур $200\text{-}350 \text{ К}$ в полосе частот $20 \text{ Гц}\text{-}2 \text{ МГц}$ с помощью LCR-метра Keysight E4980A. Эта установка также используется для проведения РСГУ/ОРГСУ и В-Ф методик. ВАХ характеристики измерялись с помощью прецизионного источника/измерительного прибора B2902A (Keysight Technologies, США).

2.4 Анализ стабильности приборных характеристик перовскитных фотопреобразователей и многослойных гетероструктур

Отслеживание точки максимальной мощности (MPPT) осуществлялось по следующему алгоритму (программное обеспечение разработано в LabView): сканирование ВАХ; расчет P_{max} ; отслеживание I_{max} при смещении V_{max} каждые 1 с и повторение цикла каждые 4 ч. Для освещения во время MPPT использовался светодиодный проектор, откалиброванный до $100 \text{ мВт}/\text{см}^2$ с сертифицированным Si фотодиодом для имитации условий 1-Солнца.

ГЛАВА III. Оптимизация жидкофазного получения NiO_x для селективного транспорта зарядов p-типа в перовскитных солнечных элементах

На данный момент самые высокие характеристики ПСЭ были достигнуты при использовании мезоскопической n-i-p архитектуре [54], где свет попадает на n-сторону ячейки, то есть со стороны электронно-транспортного слоя, а для нанесения перовскитного фотопоглощающего слоя используется мезоскопический каркас. ЭТС, обычно основанные на TiO_2 , подвержены деградации интерфейса и нестабильности, вызванной поглощением ультрафиолетовой части спектра.[35-37]. Поглощение ультрафиолета приводит к увеличению концентрации ловушек и накоплению паразитного заряда, что способствует эффекту гистерезиса[38-40] и снижению общей стабильности ячейки[60]. Более того, ДТС, используемые для высокоэффективных ПСЭ [61], такие как SPIRO-OMeTAD, требуют легирования солями на основе Li и/или Co для увеличения проводимости дырок [43,44] что, в свою очередь, может нарушить стабильность ячейки и привести к деградации ПСЭ [45,46], внешней миграции ионов [66] и захвату заряда вблизи ДТС [67].

Одна из стратегий, позволяющих избежать описанных выше ограничений конфигурации n-i-p, заключается в инвертированной (p-i-n) архитектуре ПСЭ. В данном случае свет падает со стороны ДТМ, который может быть реализован с помощью полимеров (PEDOT:PSS и т.д.)[68], полимерами (PTAA и др.)[69] и неорганическими материалами[70]. Результаты исследований [52-72] p-i-n устройств с неорганическими ДТМ показывают увеличение стабильности интерфейса и меньшими материальными затратами по сравнению с n-i-p структурами. Ряд неорганических ДТМ, таких как тиоцианат меди (CuSCN) [73,74], йодид меди (CuI) [75], и оксиды металлов (V_2O_5 [76], CuO [58,59], MoO_x [79], и NiO [61,62]), показывают очень перспективные характеристики устройств.

В данной работе NiO рассматривается как термически стабильный дырочный транспортный слой (ДТС) для p-i-n приборов, который демонстрирует пренебрежимо малый гистерезис [80] и, следовательно, максимальную выходную мощность, которая не подвергается снижению ввиду данного явления [81]. Более того, как было показано *Корани и др.* [82] NiO обеспечивает сверхбыструю динамику инжекции дырок на границе с MAPbI_3 благодаря хорошему выравниванию энергетических уровней.

Что касается ПСЭ с NiO ДТС, *Yanagida и др.* [10] провели расчеты потока носителей в NiO на основе соотношения Эйнштейна-Смолуховского и определили, что NiO способен компенсировать плотность фотогенерируемого тока в слоях перовскита до максимального

теоретического значения 26 mA/cm^2 . Этот предел еще не был достигнут в изготовленных ПСЭ с NiO, что показывает важность дальнейшей оптимизации этого неорганического ДТС путем улучшения чистоты и кристалличности материала. Вакуумные методы нанесения, такие как магнетронное напыление могут обеспечить превосходную чистоту материала, но это повышает стоимость производства и в то же время усложняет интеграцию технологического маршрута в производство. ДТС NiO с Cu [83], Li [84], Cs [85] были использованы для улучшения переноса и сбора заряда в инвертированных ПСЭ, достигая уровня КПД 19 %. В большинстве случаев включение металлических добавок увеличивает локальную проводимость, улучшает тушение фотолюминесценции и повышает подвижность дырок.

3.1 Исследование термодинамики формирования и структуры NiO_x пленок

Формирование NiO в жидкофазном процессе поверх прозрачного проводящего оксида (ITO) требует соответствующего раствора прекурсора и последующей термической обработкой для достижения оптимальной морфологии пленок. Одним из распространенных способов получения пленки NiO является разложение его комплексных соединений [71-75]. Изменение состава комплексной соли по аниону или лигандам может существенно повлиять на температуру разложения, которая обычно находится в диапазоне 300-750 °C [76-78]. Низкотемпературный процесс предпочтителен, чтобы позволить использование полимерных подложек для гибких ПСЭ [100]. Более того, высокая температура разложения негативно сказывается на цене солнечной панели, которая определяется не только стоимостью материалов, используемых для ее изготовления, но и количеством энергии, используемой на каждом этапе производственного процесса. Таким образом, помимо перехода на более дешевые материалы, необходимо снизить потребление энергии на каждом этапе производственного процесса, чтобы уменьшить срок окупаемости энергии [101].

Обычно для снижения температуры формирования компактного слоя оксида никеля используются лиганды, такие как этилендиамин, пиридин и другие низкомолекулярные азотсодержащие органические вещества [86, 87]. Cs-легированный NiO ДТС, с температурой разложения прекурсора 275 °C, был продемонстрирован *Djurisic и др.*[85]. Этанолламин использовался в качестве комплексообразователя для прекурсора NiO и КПД достигло >19 %. *You et al.*[104] представили улучшенные по стабильности на воздухе (КПД ~ 16 % в течение 60 дней) инвертированные ПСЭ с нелегированным NiO ДТС, полученные путем разложения при 300 °C нитрата никеля с этилендиамином. Примерно такой же

уровень эффективности был представлен в работе *Groeneveld et al.*[105] которые использовали для изготовления ДТС прекурсор в виде дигидрата формиата никеля. Еще один процесс с более высокой температурой разложения (350 °С) был продемонстрирован *Инь*[106] с использованием гексагидрата нитрата чистого никеля. Были предложены другие подходы к осаждению NiO в низкотемпературных условиях с использованием самособирающихся наночастиц [91] или вакуумного нанесения [108]. *Назли Динсер Кайя и др.*[109] сообщали о термическом разложении NiO при температуре процесса 200 °С. Однако производные азиды, используемые в этом процессе, чрезвычайно взрывоопасны, и их разложение оставляет мало следов оксида никеля, поэтому прямое применение в ПСЭ не является оптимальным. Таким образом, поиск новых прекурсоров NiO, обеспечивающих осаждение этого ДТС, является активной областью исследований и разработок для низкотемпературных p-i-n ПСЭ. Следует отметить, что интерфейс между NiO и перовскитом также определяет конечную производительность солнечного элемента через плотность ловушек интерфейса, выравнивание энергетических уровней, размер зерна, пассивацию и чистоту материалов. По этой причине при обсуждении ПСЭ на основе NiO требуется детальная оценка качества интерфейса.

В данной работе представлен новый маршрут прекурсора для формирования ДТС NiO на основе коммерчески доступного комплекса ацетата никеля с этилендиамином. Этот прекурсор позволяет при температуре разложения около 280-300 °С сохранять высокую производительность ячеек и не использовать легирующие агенты. Чтобы исследовать новую стратегию нанесения, была проведена полная характеристика пленок оксида никеля, включая параметры разложения прекурсора, выход реакции и рамановскую спектроскопию. Более того, анализ глубины профилирования с использованием данных Оже-спектроскопии подтверждает фазовый и элементный состав слоев и хорошо выраженные границы раздела между перовскитом/NiO и NiO/FTO. Выходные характеристики устройств демонстрируют КПД >15 % и пренебрежимо малый гистерезис. Новый прекурсор NiO трис(этилендиамин) ацетат никеля (TED-NiA), был получен двухступенчатым методом, как показано на рисунке 17а. ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, показанная на рисунке 17б, подтверждает синтез прекурсора с типичными пиками, связанными с аминными группами (3400-3000 см⁻¹), C=O- (1730 см⁻¹) и CH₂- (2840-2865 см⁻¹ и 2916-2936 см⁻¹). Благодаря легкому синтезу прекурсора-предшественника, полученного при испарении реакционной смеси, могут присутствовать соединения с водой в координационной сфере. Это подтверждается термогравиметрическим (ТГА) исследованием TED-NiA, представленным на рисунке 17в. Отдельные этапы процесса были определены путем подбора производной потери веса в

зависимости от температуры (производная кривая веса) с помощью гауссианов. Первые три пика (65 °С, 157 °С и 195 °С) связаны с десорбцией влаги, кристаллической воды и испарением воды из координационной сферы Ni, соответственно. Четвертый и пятый пики (при 215 °С и 252 °С) производной массы связаны с разложением обезвоженного TED-NiA на компактную пленку оксида никеля. Этот процесс включает образование твердого оксида никеля с выделением газов CO, CO₂, H₂O и N₂. Реакцию восстановления оксида никеля можно рассматривать из-за присутствия CO, которая связана с разложением ацетатной соли [110]. Более того, этот процесс хорошо виден по наличию двух эндотермических пиков на кривой теплового потока при 215 °С и 252 °С. Следует также отметить, что некоторое количество углерода может раствориться в металлическом никеле после процесса восстановления, что приводит к образованию твердого раствора или карбидов никеля [111]. Тем не менее, кривая ТГА показывает, что максимальная скорость потери веса достигается при 250 °С, а полное разложение TED-NiA на оксид никеля завершается уже при 280 °С.

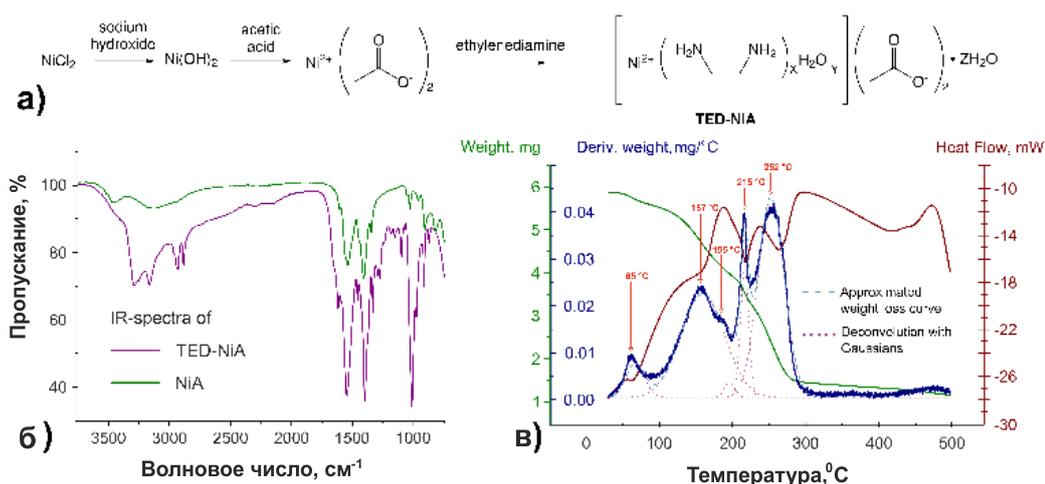


Рисунок 17 – (а) Маршрут синтеза прекурсора TED-NiA для изготовления НТЛ, (б) FTIR спектры ацетата никеля и синтезированного TED-NiA, (в) Результаты термогравиметрического анализа для разложения TED-NiA в атмосфере сухого воздуха с производными кривыми веса и теплового потока.

3.2 Морфология и поверхностные свойства зарядо-транспортных слоёв NiO_x

Образование слоя NiO также подтверждается рамановским спектром, представленным на рисунке 18а, где пики в основном относятся к NiO [112]. Для дальнейшего изучения химического состава полученного компактного слоя оксида никеля и идентификации дополнительных соединений, образовавшихся после разложения TED-

NiA, были проведены измерения электронной спектроскопии Оже, показанные на рисунке 18б. Оже-спектроскопия показывает присутствие, помимо никеля и кислорода, сопоставимого количества углерода и ничтожно малого процента хлора, который остается от исходного хлорида никеля. Присутствие углерода может быть связано с растворенным углеродом в металлической фазе никеля. Кроме того, углерод и углеводороды могут адсорбироваться во время формирования слоя из окружающей атмосферы, и оставаться после процесса разложения комплекса TED-NiA. Присутствие азота не было обнаружено, что явно свидетельствует о распаде координационной сферы. Исследование распределения основных элементов методом глубинного Оже-профилирования (рисунок 18в) показывает, что никель проникает в подложку и представляет собой частично чистую металлическую форму. Концентрация углерода в слое NiO значительна и растет по направлению к поверхности оксидного слоя до 70 ат %. Для определения качества поверхности были получены изображения высокого разрешения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представленные на рисунке 18г. Были получены гомогенные сплошные пленки с однородностью поверхности в масштабе ~ единиц и десятков нанометров, подтверждая, что пленка NiO точно повторяет морфологию поверхности подложки.

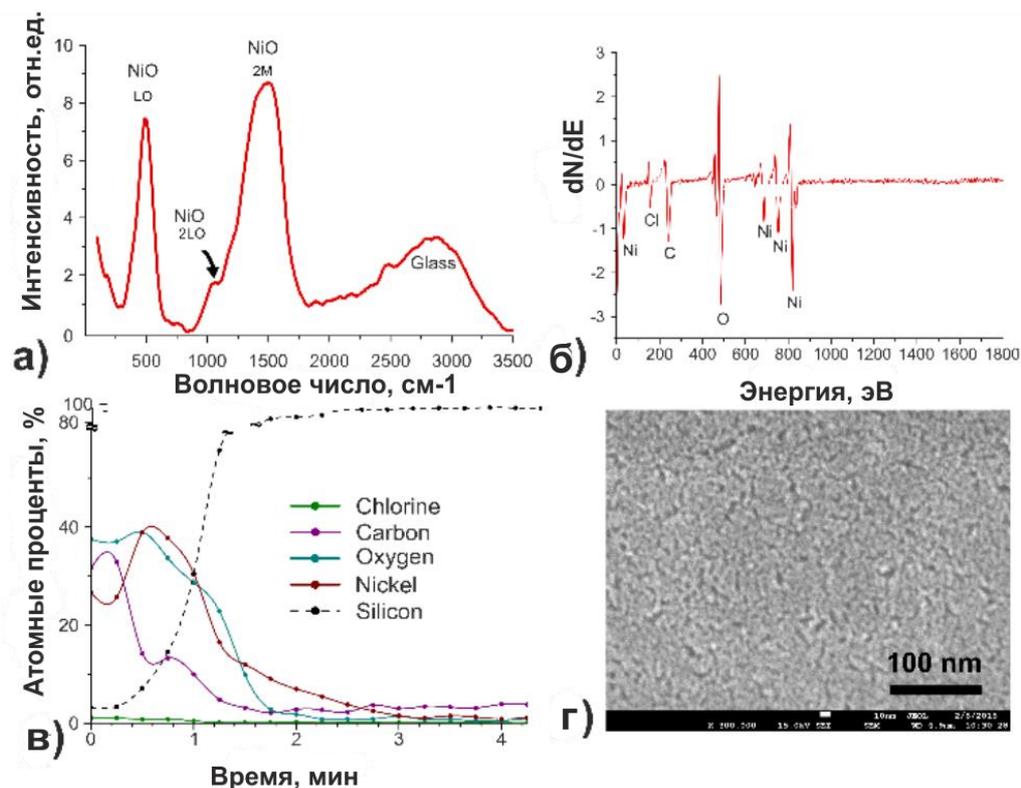


Рисунок 18 – (а) Рамановские спектры пленки NiO, разложенной из прекурсора TED-NiA на стекле, (б) Оже-спектр компактного слоя NiO на Si пластине, (в) Глубинный профиль состава, полученный с помощью Оже-спектроскопии пленки NiO на Si пластине, (г) СЭМ изображение пленки NiO

3.3 Оптимизация технологических процессов получения NiO_x зарядо-транспортных слоёв для повышения приборных характеристик ПСЭ

Толщина слоя NiO варьировалась от 27 нм до 10 нм путем изменения концентрации прекурсора TED-NiA от 2,0 М до 1,0 М соответственно. Зависимость между концентрацией прекурсора и конечной толщиной пленки представлена на рисунке 19а. Дальнейшее уменьшение концентрации TED-NiA не обеспечило достаточно компактной пленки ДТС, что не позволило изготовить ПСЭ без микроскопических отверстий.

XRD картина компактного слоя NiO толщиной 27 нм на Si пластине показывает наличие в пленке чистого никеля, который является продуктом восстановления оксида никеля газом CO, полученным на стадии разложения TED-NiA. Наряду с этим на рисунке присутствуют полосы оксида никеля низкой интенсивности, что можно объяснить тем, что область когерентного рассеяния нанокристаллов NiO, скорее всего, меньше 5 нанометров, что близко к пределу обнаружения метода. Определение пиков XRD чистого никеля и оксида никеля подтверждается данными предыдущих исследований этого материала

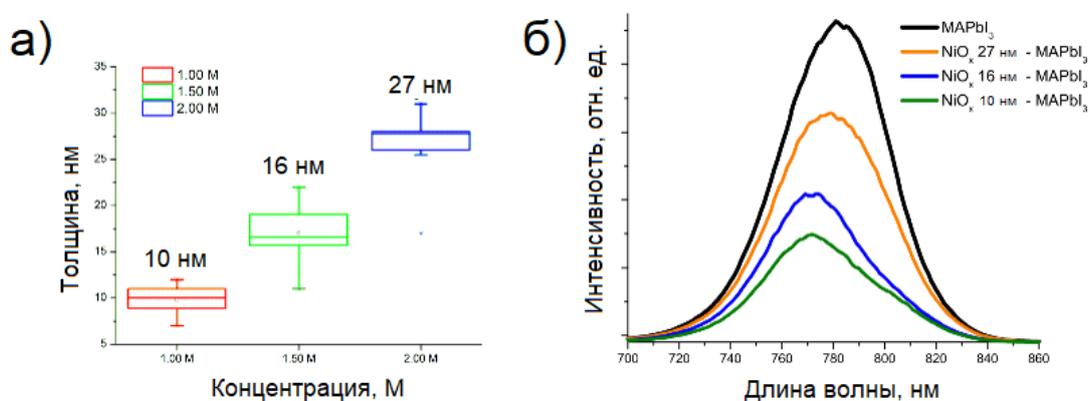
[97,98]. Более того, как показывает Оже-профиль, металлический Ni находится на границе раздела NiO и кремния. Таким образом пленка оксида никеля пассивирует фазу чистого никеля и стабилизирует компактный слой.

Для того чтобы оценить свойства NiO по сбору дырок, были измерены спектры фотолюминесценции (ФЛ) на стекле/FTO/NiO/MAPi для различных толщин слоя NiO. Как показано на рисунке 35б, присутствие NiO вызывает явное тушение ФЛ по сравнению с чистой пленкой MAPi, что указывает на уменьшение излучательной рекомбинации генерируемых электрон-дырочных пар и усиление экстракции дырок при использовании NiO ДТС. Более того, тушение ФЛ выше при толщине NiO 10 нм, в то время как при большей толщине оно уменьшается. Как уже сообщалось для GO ДТС [115] и ZnO ЭТС [116] более высокое тушение ФЛ для самого тонкого слоя NiO связано с уменьшением сопротивления NiO за счет уменьшения толщины ДТС. Чтобы доказать это были проведены измерения проводимости при различных толщинах NiO. Диодные структуры были изготовлены на подложках FTO с золотым катодом и пленкой NiO между ними. Несмотря на то, что для тестирования использовалась структура типа диода Шоттки, кривые устройств показали поведение резистора без выпрямления из-за малой толщины полупроводника (~ десятки нм), что позволяет сформировать омический контакт между NiO и FTO, как это было обнаружено для той же тонкопленочной диодной структуры [117]. Как и ожидалось, при увеличении толщины NiO наблюдается явное увеличение сопротивления (уменьшение наклона кривой ВАХ). Значения удельного сопротивления, полученные из кривых диодов, находятся в диапазоне 182-340 кОм*см и хорошо согласуются с результатами, полученными *Jlassi u др.*[118] для NiO, осажденного жидкофазным методом. Эти значения удельного сопротивления NiO могут быть также связаны с присутствием примесей. Как видно из Оже-спектроскопии рисунок 18а,б, помимо NiO, ДТС также содержит хлорид никеля, карбиды и, возможно, карбонаты, которые не были полностью удалены при разложении TED-NiA. Такие примеси могут нарушить перенос заряда, создать состояния ловушек и деформировать кристаллическую структуру. О похожем эффекте содержания побочных примесей (Ni(OH)₂, Ni₂O₃) сообщалось в работе *Icli et al.*[119].

Более того, было обнаружено уменьшение удельного сопротивления при уменьшении толщины NiO (рисунок 19а). Это может быть связано с увеличением плотности основных носителей заряда при уменьшении толщины NiO, как сообщается в работе *Thimsen et al.*[117].

Дополнительная особенность спектров ФЛ связана с положением пика, который смещается от 782 нм в стекло/перовските к 772 нм в стекло/NiO (10 нм)/перовските.

Смещение пика ФЛ наблюдалось несколько раз для NiO ДТС в ПСЭ, но было дано лишь несколько объяснений. Этот эффект был в основном связан с пассивацией состояний ловушек. [104–106] Однако присутствие чистого наноразмерного никеля в ДТС (определенного ранее с помощью XRD и Оже) может вызвать появление плазмонного эффекта, характерного для металлических наночастиц [123]. Наночастицы никеля [109] поглощают свет в видимой области и поэтому могут смещать пик ФЛ, как это было представлено в работе *Liu et. al.*[126]. Это предположение должно быть доказано и подтверждено дополнительными исследованиями, которые выходят за рамки данной работы. В любом случае, граница раздела MAPbI₃/NiO/FTO хорошо определена и резкая, о чем свидетельствует профиль глубины Оже, записанный для стека стекло/FTO/NiO/MAPbI₃.



(а) Зависимость толщины NiO_x от концентрации раствора TED-NiA; (б) Спектр фотолюминесценции для различных толщин NiO_x

Рисунок 19 – Толщина пленок NiO_x и спектры фотолюминесценции пленок MAPbI₃, NiO_x/MAPbI₃

Для исследования приборных характеристик ПСЭ с NiO ДТС, были изготовлены устройства в планарной инвертированной конфигурации с использованием последовательности слоев FTO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/C60/Батокупроин (BCP)/Al, как представлено на рисунке 20а вместе со схематической диаграммой энергетических зон (рисунок 20б) и поперечным сечением (рисунок 20в). NiO ДТС был осажден в соответствии с разработанным процессом разложения, описанным в предыдущем разделе. Измеренные выходные характеристики представлены на рисунке 21а-г для различных толщин NiO. Средний КПД изготовленных ячеек увеличивается с ~10 % при толщине пленки NiO 28 нм до ~14,82 % при уменьшении толщины пленки до 10 нм.

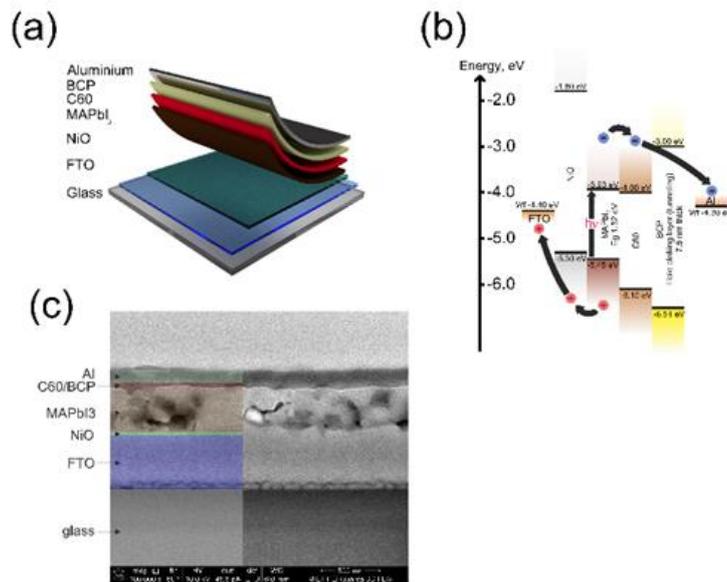
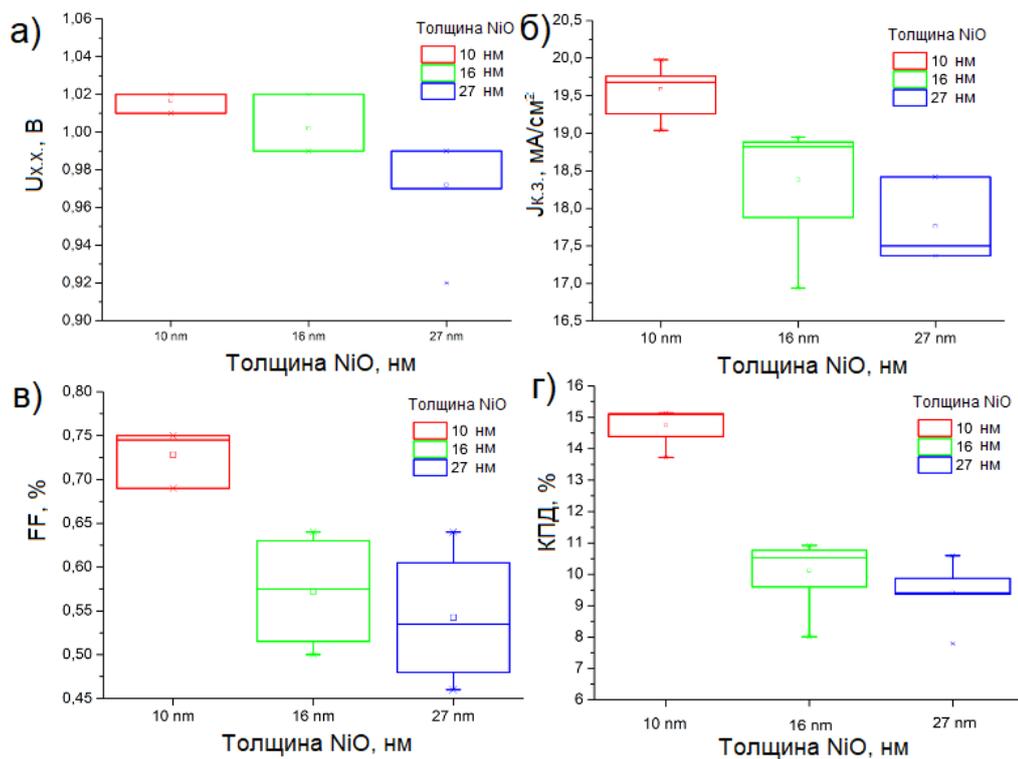


Рисунок 20 – (а) Архитектура устройства в р-і-п конфигурации FTO/NiO/MAPbI₃/C60/BCP/Al, (б) Схематическая зонная диаграмма изготовленного солнечного элемента, (в) Изображение поперечного сечения устройства



а) U_{xx} ; б) J_{k3} ; в) ФЗ; г) КПД

Рисунок 21 – Статистика выходных ВАХ устройств при различных толщинах NiO_x ДТС

Характеристики ВАХ наиболее эффективной ячейки представлены на рисунке 22, где показано, что КПД составляет 15,31 %. Наблюдается сильная корреляция между толщиной ДТС и значениями тока короткого замыкания (Jк.з.) и коэффициента заполнения (ФЗ). При толщине NiO 27 нм ПСЭ демонстрируют низкие характеристики со средним Jк.з. = 17,76 мА/см² и средним ФЗ=0,51. При увеличении толщины NiO до 16 нм характеристики ПСЭ улучшились, достигнув среднего Jк.з. 18,38 мА/см² (+ 3,5 % по сравнению с СПП с толщиной NiO 27 нм) и среднего ФЗ 0,57 (+ 11,8 %). Наилучшие результаты были получены на самом тонком слое NiO (10 нм) со средним Jк.з.= 19,68 мА/см² (+10,8 %) и большим увеличением среднего ФЗ до 0,74 (+45 %). Эти улучшения произошли при значительном снижении последовательного сопротивления (Rs), что соответствует более высокой омичности перехода NiO-FTO для более тонкого NiO ДТС, как уже было представлено на рисунке 19. Напряжение холостого хода (Uх.х.) демонстрирует поведение, аналогичное другим ВАХ параметрам с наилучшими значениями, достигнутыми для 1,0 М концентрации TED-NiA, хотя увеличение Uх.х. за счет уменьшения толщины NiO с 27 нм до 10 нм составляет всего 4 %. Разброс параметров ВАХ в основном связан с локальной неравномерной толщиной пленки, вызванной шероховатостью поверхности FTO (обычно~ 50 нм для используемого ТЕС-8), которая не нивелируется тонкой пленкой NiO. Характеристики ВАХ, представленные на рисунке 22, показывают незначительный гистерезис с индексом гистерезиса < 0,02. Также при изменении скорости сканирования (22 мВ/с, 135 мВ/с, 345 мВ/с) гистерезис остается незначительным. Попытки уменьшить толщину NiO менее 10 нм путем дальнейшего разбавления концентрации TED-NiA привели к снижению эффективности ПСЭ из-за значительного снижения сопротивления шунта (ФЗ < 0,35), вызванного точечными отверстиями в пленке NiO.

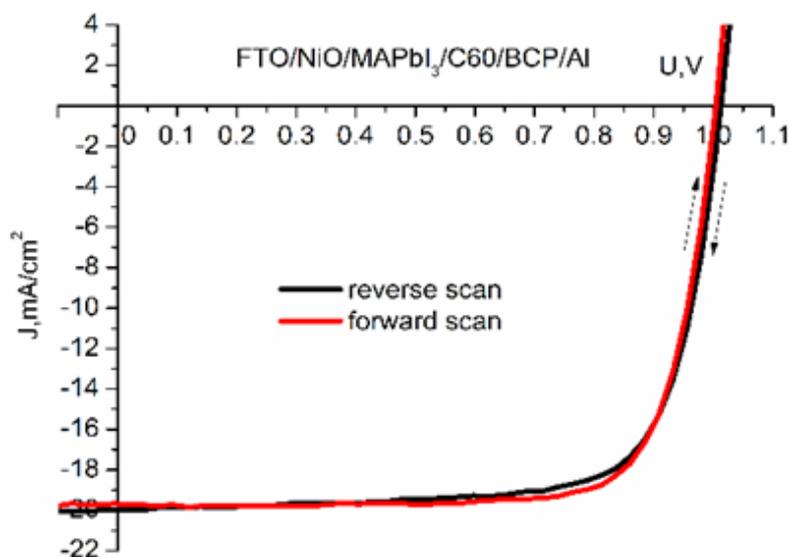


Рисунок 22 – ВАХ лучшего ПСЭ с толщиной NiO 10 нм

Спектр EQE (рисунок 23) был измерен для наиболее эффективного устройства, изготовленного с использованием 10 нм NiO. Рассчитанный по EQE J_{sc} составляет $20,18 \text{ mA/cm}^2$, что хорошо согласуется с результатами измерений ВАХ при 1 солнце ($J_{sc}=19,68 \text{ mA/cm}^2$). Следует отметить, что в спектре EQE наблюдаются потери в коротковолновой области 350 - 450 нм, что типично для p-i-n MAPbI₃ устройств, вызванные паразитным поглощением пленки NiO.

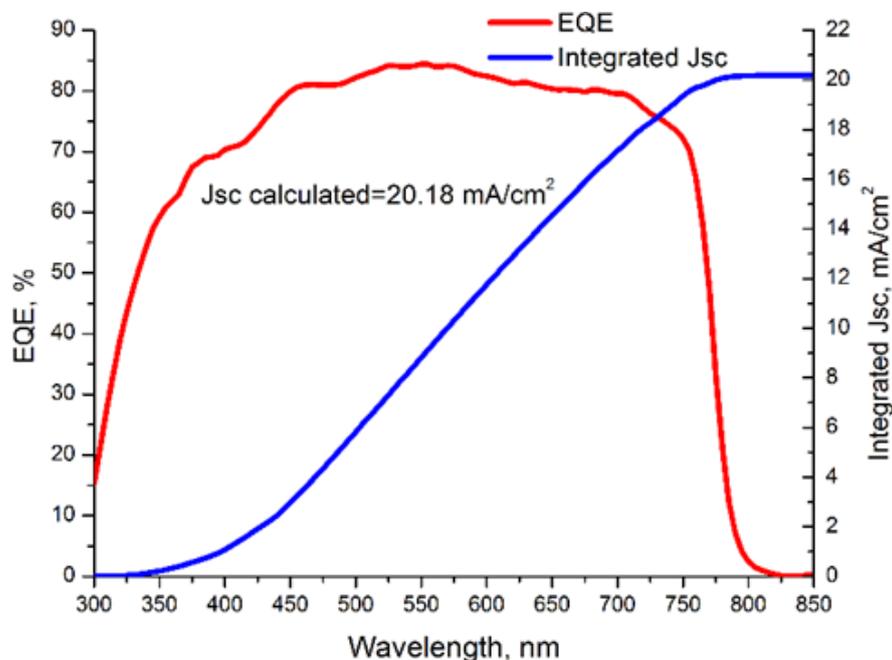


Рисунок 23 – Спектры EQE и интегральный график J_{sc} для лучшего ПСЭ с толщиной NiO 10 нм

Исследование комплекса TED-NiA как нового и легко синтезируемого прекурсора для осаждения тонкого слоя NiO, используемого в качестве ДТС в инвертированных (p-i-n) ПСЭ обеспечивает перспективную стратегию низкотемпературной (280-300 °C) обработки NiO ДТС. Была проведена тщательная характеристика материала прекурсора NiO и пленки NiO, включая ТГА, FTIR, Раман, Оже-спектроскопию, XRD, SEM и PL. Несмотря на наличие примесей углерода и металлического никеля в слое NiO, КПД > 15 % был достигнут путем правильной оптимизации толщины NiO до 10 нм. Два эффекта способствуют увеличению КПД за счет уменьшения толщины NiO: 1) увеличение ФЗ (до 0,77) за счет уменьшения последовательного сопротивления с 9,94 Ом*см² для 27 нм NiO до 4,61 Ом*см² для 10 нм NiO и 2) увеличение Ж.з. за счет улучшения переноса заряда на границе раздела перовскит/NiO. Будущий прогресс этого маршрута прекурсоров будет достигнут за счет улучшения качества перовскитного слоя путем мультипликационного подхода и более тонкого контроля над химическим составом пленки для снижения температуры отжига ниже 250 °C, что сделает этот подход совместимым со многими гибкими подложками.

ГЛАВА IV. Исследование влияния Cl-легирования на полупроводниковые свойства тонких пленок CsFAPbI₃, а также приборные характеристики солнечных элементов на их основе

4.1 Исследование структуры и морфологии пленок CsFAPbI₃ и CsFAPbI_{3-x}Cl_x

Потери в мощности ПСЭ в основном связаны с процессами разложения молекул перовскита в фотопоглощающем слое и миграцией точечных дефектов. Несовершенства кристаллической структуры, такие как поверхностные состояния на границах зерен и точечные дефекты, действуют как триггеры для разложения перовскитных пленок и деградации интерфейсов в устройстве. Роль анионов хлора для составов галогенных перовскитных поглотителей является важной и сложной темой для исследования. Использование Cl-анионного замещения было показано как эффективная методика подавления процессов безызлучательной рекомбинации [18], увеличения диффузионной длины носителей заряда [19] и улучшения эффективности транспорта заряда в целом. С другой стороны, добавки на основе Cl⁻ (соли катионов A⁺ и B⁺) рассматривались для управления процессом кристаллизации и улучшения морфологии. Роль легирования Cl в стабилизации ПСЭ и широкоформатных модулей все еще находится в центре внимания исследовательских групп. *Сюй и др.* продемонстрировали, что Cl-анионная инженерия (изменение состава X⁻ аниона) играет существенную роль в фазовой стабилизации галогенидного перовскита с многокатионным и многоанионным составом при термическом и световом воздействии. *Ченг и соавторы* показали, что использование добавки MACl служит в качестве переходного "стабилизатора" для сохранения кристаллической структуры при формировании светопоглощающей α-фазы перовскита на основе FA⁺ и подавляет выход летучих компонентов формамидиния из фотопоглощающей пленки.

В данной работе показано новое понимание стабилизации ПСЭ и модулей на основе двухкатионного перовскита CsFAPbI₃ с помощью добавок на основе Cl. Данное исследование показало, что легирование Cl-анионами с использованием хлорида цезия (CsCl) для приготовления чернил играет сложную роль в химической стабильности изготовленной многослойной структуры устройства при световом и тепловом воздействии и улучшает транспортные свойства в солнечных элементах.

Тонкопленочные перовскитные слои были изготовлены с использованием метода нанесения спин-покрытия и метода инженерии растворителя для кристаллизации. Вкратце, чернила перовскита были приготовлены в смеси растворителей диметилформамида (DMF)

и N-метил-пирролидона (NMP). Для приготовления раствора CsFAPbI₃, использовались пропорции прекурсоров 1 М йодида свинца (PbI₂), 0,8 М йодида формамидиния (FAI) и 0,2 М йодида цезия (CsI). Для состава перовскита CsFAPbI_{3-x}Cl_x использовалась добавка CsCl в концентрации 0,07 М, а концентрация CsI снизилась до 0,13 М. Сначала было проведено исследование морфологии и оптических свойств нанесенных методом жидкофазного осаждения пленок CsFAPbI₃ и CsFAPbI_{3-x}Cl_x. Для оценки морфологии поверхности перовскитных пленок использовалась сканирующая электронная микроскопия (SEM) (рисунок 24а,б). Для эталонного перовскита с составом CsFAPbI₃ были получены средние размеры зерен на уровне 120 нм, тогда как для пленок CsFAPbI_{3-x}Cl_x это значение увеличилось до 190 нм (распределение статистических расчетов на рисунке 24в). Толщина изготовленных перовскитных пленок составила 577 нм ± 13 нм для состава CsFAPbI₃ и 566 нм ± 6 нм для состава, легированного Cl. Использование Cl-добавок для улучшения морфологии в перовскитных пленках оказалось эффективным подходом [127] из-за образования дополнительных межфазных комплексов, что замедляет процесс нуклеации [128]. Структурный анализ изготовленных тонких пленок показал, что дополнительный хлор в CsFAPbI_{3-x}Cl_x незначительно уменьшает параметры решетки, рассчитанные методом Ритвельда, с 8,95 до 8,93 Å для параметра 'a' и с 11,01 до 10,97 Å для параметра 'c'. Следует отметить, что эти значения меньше, чем для α-йодида свинца формамидиния, который использовался в качестве эталонной структуры для расчета, что ожидаемо для состава CsFAPbI₃. Различия в относительной интенсивности пиков перовскита и ИТО на рентгенограммах объясняются различиями в толщине пленки и размере зерна. Пленка, легированная хлором, имеет меньшую ширину на половине максимальной высоты (FWHM) своих пиков по сравнению с нелегированной пленкой.

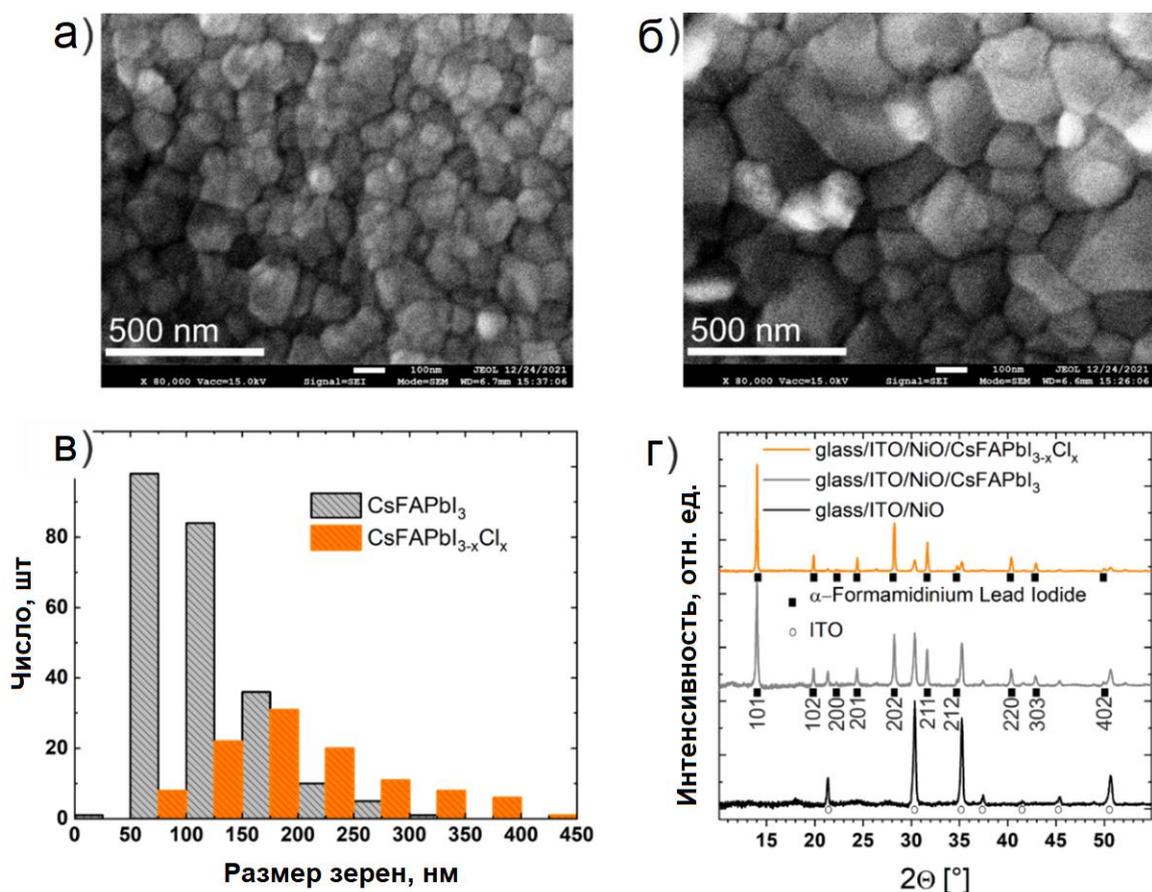


Рисунок 24 – а) СЭМ изображения пленок CsFAPbI₃ и б) CsFAPbI_{3-x}Cl_x, в) распределение размеров зерен, г) спектры XRD пленок CsFAPbI₃ и CsFAPbI_{3-x}Cl_x

4.2 Исследование влияния Cl-анионного замещения на оптоэлектронные свойства перовскитных пленок

Чтобы оценить влияние анионного замещения на оптические свойства изготовленных перовскитных пленок, были измерены спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) (рисунок 25). Значения ШЗЗ в пленках CsFAPbI₃ и CsFAPbI_{3-x}Cl_x, определенные по краю поглощения, составили 1,538 эВ и 1,559 эВ соответственно. Таким образом, анионное замещение, осуществленное с помощью добавки CsCl, обеспечило небольшое синее смещение края запрещенной зоны (~0,021 эВ) по отношению к перовскиту CsFAPbI₃. Спектры ФЛ показали одиночные и симметричные пики для обеих конфигураций перовскита с синим сдвигом (~0,015 эВ) для CsFAPbI_{3-x}Cl_x, что близко к данным поглощения. В то же время интенсивность ФЛ в пленках CsFAPbI_{3-x}Cl_x увеличилась почти в 2 раза по сравнению с нелегированным перовскитом. Это связано с эффектом уменьшения поверхности границ зерен для пленок CsFAPbI_{3-x}Cl_x с большим средним размером зерна по сравнению с CsFAPbI₃. В результате влияние процессов

безизлучательной рекомбинации, вызванных точечными дефектами, уменьшилось.[129]. Дефекты в полупроводниках могут вносить вклад в оптические параметры и, особенно в экспоненциальный хвост Урбаха [130], связанный с беспорядком на атомном уровне. Чтобы количественно оценить влияние хвостов Урбаха, были рассчитаны соответствующие значения энергий (E_u). Значение энергии Урбаха для CsFAPbI₃ составило 0,021 эВ, в то время как для пленки перовскита, легированного Cl, это значение немного уменьшилось до 0,019 эВ. Чтобы определить динамику рекомбинации носителей, были проведены измерения фотолюминесценции с временным разрешением (TRPL). Полученные кривые спада ФЛ (рисунок 25б) были проанализированы в соответствии со статьей[131] в предположении низкого возбуждения (эквивалентного 1 Солнцу). Кривая распада ФЛ показывает две области, соответствующие бимолекулярной рекомбинации (короткие времена) и мономолекулярной (с участием дефектов) рекомбинации (большие времена). Динамика носителей заряда может быть описана известной формулой $-dn/dt = A \cdot n - B \cdot n^2 - C \cdot n^3$, A, B и C - константы скорости мономолекулярной (поддерживаемой дефектами), радиационной и оже-рекомбинации, n - плотность носителей заряда, t - время. В данном случае низкого возбуждения $C = 0$. Мономолекулярная рекомбинация регулируется дефектами внутри слоя перовскита, большее количество дефектов в перовските приводит к уменьшению времени константы распада. Значения, полученные из данных TRPL с помощью аппроксимации ($n(t) = n(0) \cdot \exp(-t/\tau) + \text{const}$), дают значения времени распада 81,83 нс (CsFAPbI₃) и 99,23 нс (CsFAPbI_{3-x}Cl_x). Полученные значения показали, что использование легирования Cl для CsFAPbI₃ увеличивает время жизни с 87,83 нс до 99,23 нс (+13 % соответственно). Эти результаты показали, что замещение Cl-анионами может эффективно подавлять безизлучательную рекомбинацию, вызванную ловушками, за счет уменьшения плотности дефектов. Роль Cl-добавок в изменении оптоэлектронных и морфологических свойств тонких пленок перовскита обсуждалась с ранних работ[132,133] в фотовольтаике на основе галогенидных перовскитов. Cl-добавки могут быть введены в раствор перовскита с помощью хлорида свинца [134], органические соли (MACl, FAcI и др.[32]) и неорганическими хлоридами катионов (CsCl, RbCl и т.д.).[135]. Особенно много внимания было уделено незначительной концентрации хлорида в галогенидных перовскитах[136] из-за образования летучих продуктов при кристаллизации. Для оценки присутствия Cl в легированных пленках CsFAPbI₃ был проведен энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDX). Измерения показали, что использование добавки CsCl приводит к обнаружению следовых количеств Cl в относительной концентрации 1,2 ат.%. Это положение подтверждается оптическими измерениями, которые четко выделяют голубой сдвиг края поглощения для CsFAPbI_{3-x}Cl_x.

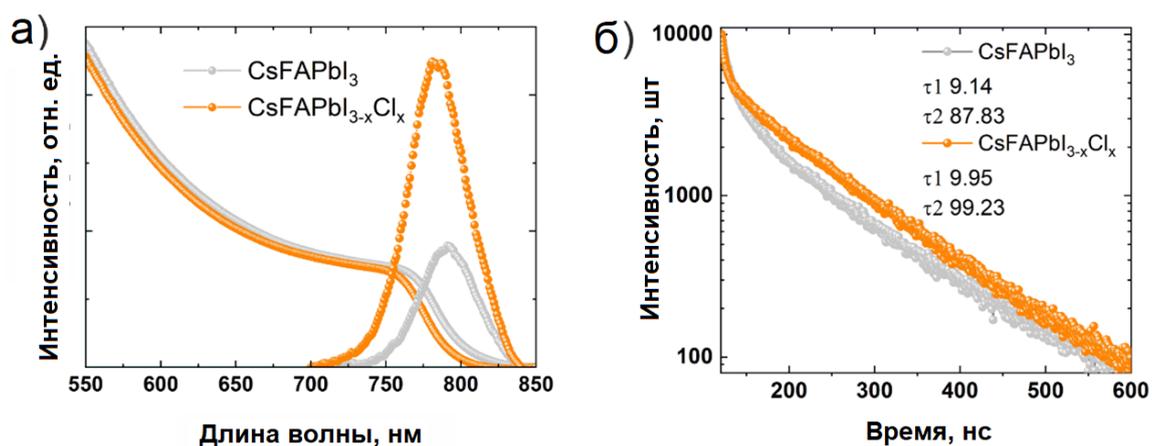


Рисунок 25 – а) Спектры поглощения и ФЛ, б) спектры ВРФЛ перовскитных пленок CsFAPbI₃ и CsFAPbI_{3-x}Cl_x

В дополнение к характеристике тонких пленок перовскита были изготовлены ПСЭ с инвертированной (p-i-n) планарной архитектурой: стекло/ITO/NiO_x/перовскит/C₆₀/BCP/Cu. Для исследования выходных параметров ПСЭ на основе CsFAPbI₃ (эталонный) и CsFAPbI_{3-x}Cl_x (Cl-легированный) были проведены измерения ВАХ в стандартных условиях (1.5 АМ G, 100 мВт/см²) при освещении на солнечном симуляторе (1.5 АМG, класс ААА с источником ксеноновой лампы). Замена аниона Cl - в CsFAPbI₃ привела к увеличению фотоэлектрических параметров ПСЭ. Концентрация добавки CsCl, используемой для легирования, была определена экспериментально. ПСЭ с 3,5; 7,0 и 10,5 молярными процентами добавки CsCl показали, что 7% концентрация является оптимальной для улучшения уровня КПД, как представлено на диаграммах на рисунке 26.

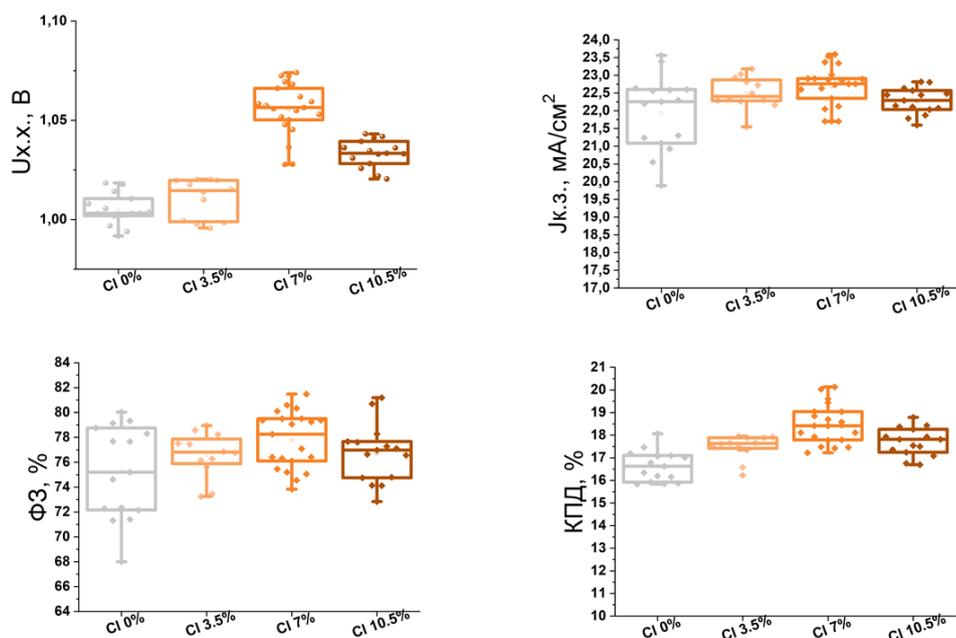


Рисунок 26 – Статистика приборных характеристик ПСЭ ($0,14 \text{ см}^2$) $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ с концентрацией Cl 0%, 3,5%, 7%, 10,5%

Все дальнейшие исследования перовскита $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ были сделаны для состава с использованием 7 молярных процентов CsCl. Средние значения напряжения холостого хода (Ух.х.) увеличились с 1,006 В до 1,057 В для приборов с составом $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (рисунок 26а) по сравнению с эталонами. В тоже время, легирование Cl незначительно увеличило средние значения плотности тока короткого замыкания (рисунок 26б), где эталоны показали $\sim 21.89 \text{ mA/cm}^2$, а ПСЭ на основе $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ $\sim 22.68 \text{ mA/cm}^2$. Статистический анализ значений ФЗ (рисунок 26в) показал совпадение полученных данных около значения $\sim 0,78$ с небольшим улучшением для ПСЭ на основе $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. В результате среднее значение КПД для ПСЭ, легированных Cl, было получено на уровне $\sim 18,5 \%$, в то время как эталонные устройства показали $\sim 16,7 \%$ (рисунок 26г). Все устройства показали пренебрежимо малый гистерезис ВАХ. Разница в КПД для ПСЭ на основе CsFAPbI_3 (эталон) и $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ поглотителей более четко проявляется для лучших устройств (рисунок 27а), где Cl-легированные ПСЭ достигли эффективности 20,13 %, а эталонные устройства показали только 18,06 %. Анализ спектров внешней квантовой эффективности (EQE) для изготовленных ПСЭ (рисунок 27б) продемонстрировал более высокий уровень преобразования для устройств на основе $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ с пиковым значением 88 % при 570 нм. Специфический синий сдвиг края поглощения ($\sim 0,017 \text{ эВ}$) был воспроизведен в спектрах EQE для ПСЭ, легированных Cl, относительно данных поглощения и ФЛ, измеренных для одиночных поглощающих

пленок. Извлечение значений $J_{к.з.}$ после интегрирования спектров EQE дало значения 22,1 mA/cm^2 для ПСЭ $CsFAPbI_{3-x}Cl_x$ и 21,2 mA/cm^2 для $CsFAPbI_3$, что хорошо согласуется с данными ВАХ. Стабилизация максимальной мощности для обеих конфигураций ПСЭ показала отсутствие эффекта светового насыщения. Увеличение значений $U_{х.х.}$ оказало основное влияние на улучшение КПД для ПСЭ $CsFAPbI_{3-x}Cl_x$. Теоретически, величина $U_{х.х.}$ в ПСЭ определяется ШЗЗ поглощающего слоя [137], разницей между квазиуровнями ферми (КУФ) для электронов и дырок (E_{fn} и E_{fp}) при освещении [138], и влиянием процессов безизлучательной рекомбинации [139]. Предполагается, что улучшение ВА характеристик ПСЭ, легированного Cl, обусловлено несколькими факторами. Во-первых, увеличение E_g поглотителя $CsFAPbI_{3-x}Cl_x$ (с 1,538 до 1,555 эВ) формально приводит к увеличению $U_{х.х.}$ с большей разницей КУФ при освещении. Улучшение времени жизни носителей заряда, измеренное методом TRPL, указывает на меньшую плотность ловушек в поглотителе $CsFAPbI_{3-x}Cl_x$ по сравнению с $CsFAPbI_3$ и свидетельствует об уменьшении влияния безизлучательных потерь.

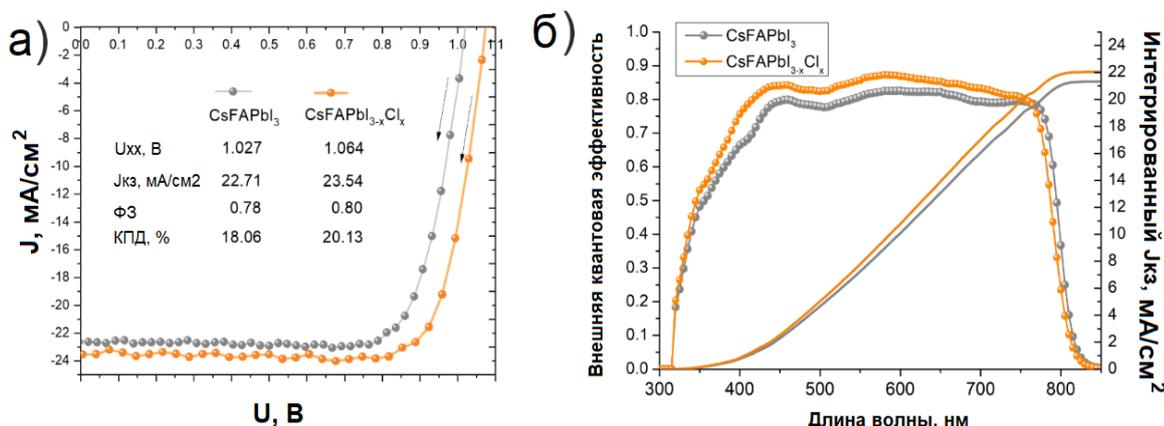


Рисунок 27 – а) ВАХ устройств малой площади ($0,14 \text{ cm}^2$) на основе $CsFAPbI_3$ и $CsFAPbI_{3-x}Cl_x$, б) спектры внешней квантовой эффективности

5.4 Масштабирование p-i-n перовскитных фотопреобразователей

Для исследования масштабирования первой задачей исследования являлось увеличение площади активной области перовскитных солнечных элементов от $0,15 \text{ cm}^2$ к 1 cm^2 . Объектом исследования являются планарные инвертированные солнечные элементы на основе твердых микрокристаллических пленок металлоорганических перовскитов, получаемые одностадийным нанесением из раствора методом спинкоатинга (центрифугирования) с быстрой кристаллизацией антирастворителем.

В качестве перовскитной пленки использовался двухкатионный состав $\text{FA}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{PbI}_3$, проявляющий повышенную стабильность к факторам внешней и внутренней деградации согласно данным, полученным из предыдущих исследований. Требуется создать образцы перовскитных солнечных элементов с площадью пикселя 1 см^2 и эффективностью сравнимой с образцами малой площади. Все образцы должны иметь гомогенное покрытие подложки без проколов, трещин и других дефектов.

Для определения оптимальной геометрии солнечного элемента необходимо произвести сравнение различных методик паттернирования подложек.

Все исследуемые образцы представляют собой планарную инвертированную p-i-n архитектуру: стеклянная подложка (1,1 мм) / ITO (300 нм) / NiO (10 нм) / перовскит $\text{FA}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{PbI}_3$ (500 нм) / PCBM (40 нм) / BCP (7,5 нм) / Ag, Cu или Au (100 нм), как показано на рисунке 28.

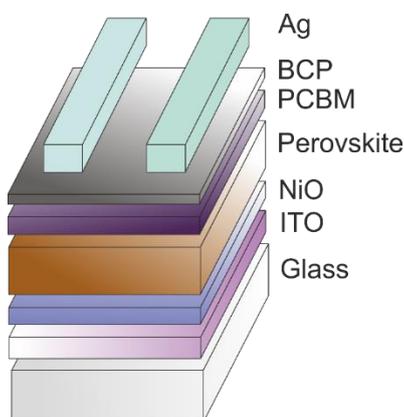


Рисунок 28 – Архитектура исследуемых перовскитных солнечных элементов

Первым этапом исследования стало изготовление перовскитных солнечных элементов, согласно референсному маршруту для устройств с площадью $0,15 \text{ см}^2$. Для увеличения площади пикселя был выбран дизайн подложки с перекрестным расположением линий ITO и верхнего электрода (как показано на рисунке 29).

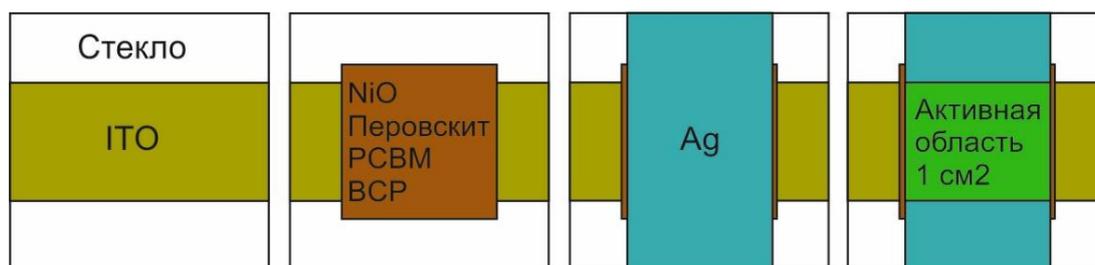


Рисунок 29 – Дизайн перовскитных солнечных элементов с активной областью 1 см²

Удаление слоев NiO, перовскита, PCBM и ВСР с краев подложки производилось лезвием для исключения взаимодействия верхнего и нижнего электродов, а также для уменьшения сопротивления контактов. Измерения ВАХ производились на солнечном симуляторе класса AAA с фильтром 1,5 AMG при стандартных условиях, мощность излучения 100 мВт/см². Результаты измерений выходных характеристик представлены на рисунке 30.

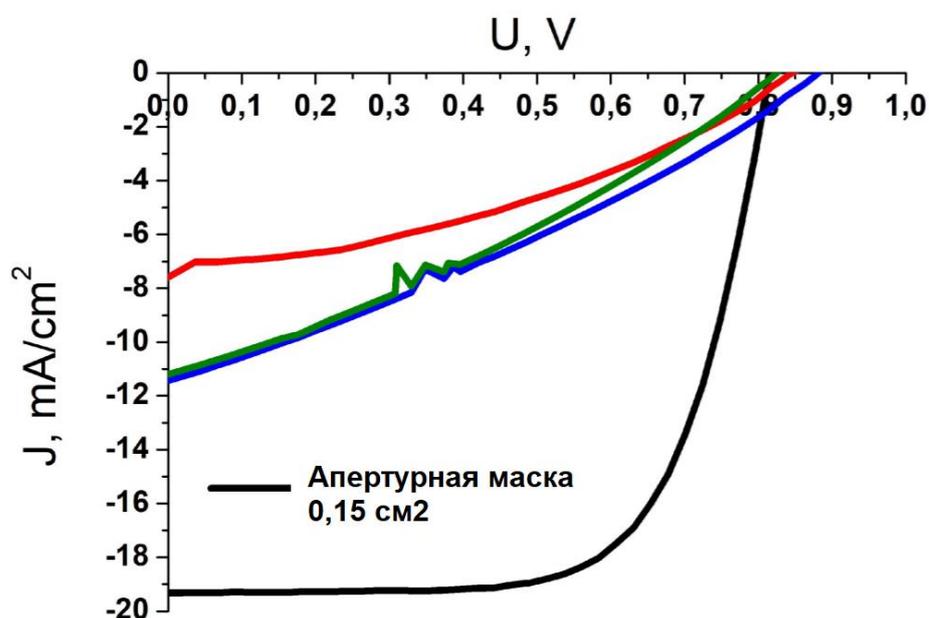


Рисунок 30 – ВАХ перовскитных солнечных элементов с активной площадью 1 см²

Результаты измерений ВАХ показали, что масштабирование активной области при использовании стандартных маршрутов для изготовления элементов с малой площадью неприменимо. Эффективность солнечных элементов составила от 1,5 % до 3 %.

Наблюдаются значительные потери тока (с ожидаемых 20 мА/см² до 8–11 мА/см²) и крайне низкий флфактор (ФЗ) (26–26 %). Однако при наложении апертурной маски с площадью 0,15 см² эффективность увеличивается с 3 % до 10,2 %, значительно увеличивается ток и Фактор заполнения. Данное явление свидетельствует о том, что солнечный элемент обладает значительными дефектами в пленках перовскита и транспортных слоях в виде трещин и микропроколов, что обуславливает утечки и короткое замыкание устройств. Таким образом основным критическим фактором масштабирования перовскитных солнечных элементов является качество и гомогенность слоев между электродами.

Следующим этапом исследования стало увеличение гомогенности пленок и изменение подхода к паттернированию подложек. В качестве подложек использовались стекла с ИТО, в которых создавались изолированные участки методом лазерной резки. На подложках реализовывались два вида дизайна пикселей: 1 пиксель на подложке и 2 пикселя на подложке с объединенным верхним электродом (рисунок 31). Изоляция участков подложки методом лазерной резки позволяет упростить процесс изготовления подложки и избежать процесса кислотного травления ИТО, а также этапа очистки транспортных слоев и перовскита перед напылением металла, что снижает риск механического повреждения активной области и значительно упрощает процесс.



Рисунок 31 – Дизайн устройств с активной площадью 1 см² с 1 и 2 пикселями на подложке

Для увеличения гомогенности перовскитного слоя и устранения микропроколов был изменен маршрут спин-коатинга. Вместо двустадийного спин-коатинга с резким изменением скорости с 3000 об/мин до 6000 об/мин было произведено нанесение с плавным увеличением скорости с 0 до 6000 об/мин за 8 сек и сбросом антирастворителя (ХБ) на 8 секунде после окончания разгона центрифуги. Плавное увеличение скорости вращения

подложки уменьшает напряжение раствора на подложке, тем самым слой наносится равномернее.

Использование различных дизайнов паттернирования подложек показало, что устройства с 1 пикселем на подложке менее подвержены эффекту короткого замыкания. Это связано с тем, что в дизайне с 2 пикселями активная область расположена ближе к краю подложки, где в результате спин-коатинга возникают пограничные дефекты. Таким образом оптимальным является расположение пикселя, максимально удаленного от краев подложки.

Модули

Исходя из ранее полученных результатов на устройствах с площадью 1 см^2 и основываясь на проанализированной литературы для процессов P1, P2, P3 использовались исключительно лазерные системы. Nd: YVO4 растровый сканирующий лазер с $\lambda = 1064 \text{ нм}$, $\tau = 8 \text{ нс}$, $\text{fr} = 10 \text{ кГц}$ для этапа P1 и $\lambda = 532 \text{ нм}$, $\tau = 15 \text{ нс}$, $\text{fr} = 30 \text{ кГц}$ для ступеней P2 и P3. Дизайн устройства представлял собой стеклянную подложку с ITO $2,5$ на $2,5 \text{ см}$. Три одиночных солнечных элемента в виде тонких полосок с площадью $0,75 \text{ см}^2$ были соединены последовательно согласно рисунку 32, таким образом были созданы мини-модули с активной площадью $2,25 \text{ см}^2$.

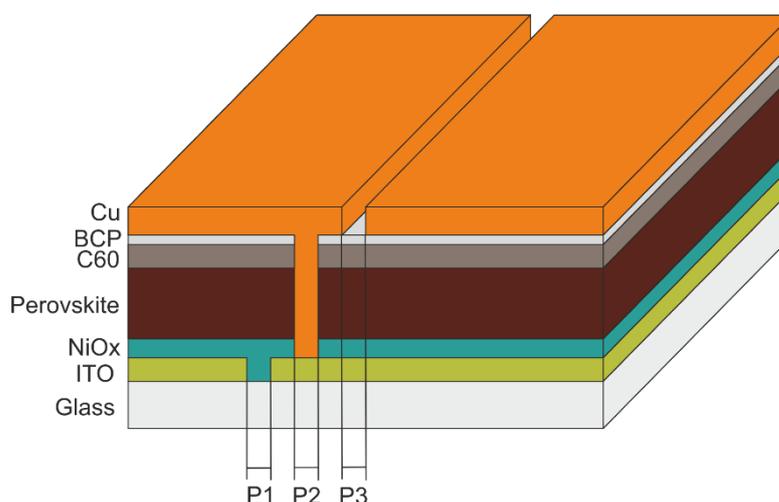


Рисунок 32 – Последовательное соединение подъячеек в модуле (P1, P2, P3)

Изображения полученных мини-модулей показаны на рисунке 33.

1) Стеклянные подложки с ITO были прорезаны лазерным процессом P1 с шириной канавки 30 мкм .

2) Дырочно-транспортный слой NiO наносился из о NiCl₂ 35 мг/мл в метоксиэтаноле методом спин-коатинга 4000 об/мин 30 сек. Отжиг 5-10 мин 80 °С – 60 мин. 300 °С.

3) Перовскит:

FA_{0,8}CS_{0,2}PbI₃ с концентрацией 1,42 М, нанесение методом спин-коатинга 6000 об/мин – 30 сек с плавным увеличением скорости с 0 об/мин до 6000 об/мин за 8 секунд. Сброс 350 мкл хлорбензола (СВ) на 8 секунде после ускорения. Отжиг: 1 мин 50 °С – 30 мин 105 °С.

3) Электрон-транспортный слой был нанесен из раствора полимера РСВМ 35 мг/мл в СВ. Спин-коатинг 1 шаг: 500 об/мин – 1 сек, 2 шаг: 1500 об/мин – 30 сек.

4) Дырочно-блокирующий слой был нанесен из раствора полимера ВСР 0,05 мг/мл в изопропанолe. Спин-коатинг 1 шаг: 500 об/мин – 1 сек, 2 шаг: 4000 об/мин – 30 сек.

5) Слои NiO, перовскита, РСВМ, ВСР были удалены лазерным процессом P2 с шириной канавки 180 мкм и расстоянием от канавки P1 60 мкм.

6) В качестве верхнего электрода методом терморезистивного напыления было нанесено золото (Au), толщиной 100 нм.

7) Слой Au был удален лазерным процессом P3 с шириной канавки 30 мкм и расстоянием от канавки P2 60 мкм.

P2



P3



P3

со стороны стекла



Рисунок 33 – Вид мини-модулей после процессов P2 и P3

Измерения ВАХ полученных мини-модулей производились на солнечном симуляторе класса ААА с фильтром 1,5 АМГ при стандартных условиях, мощность

излучения 100 мВт/см². Результаты измерений выходных характеристик представлены на рисунке 34 и в таблице 1.

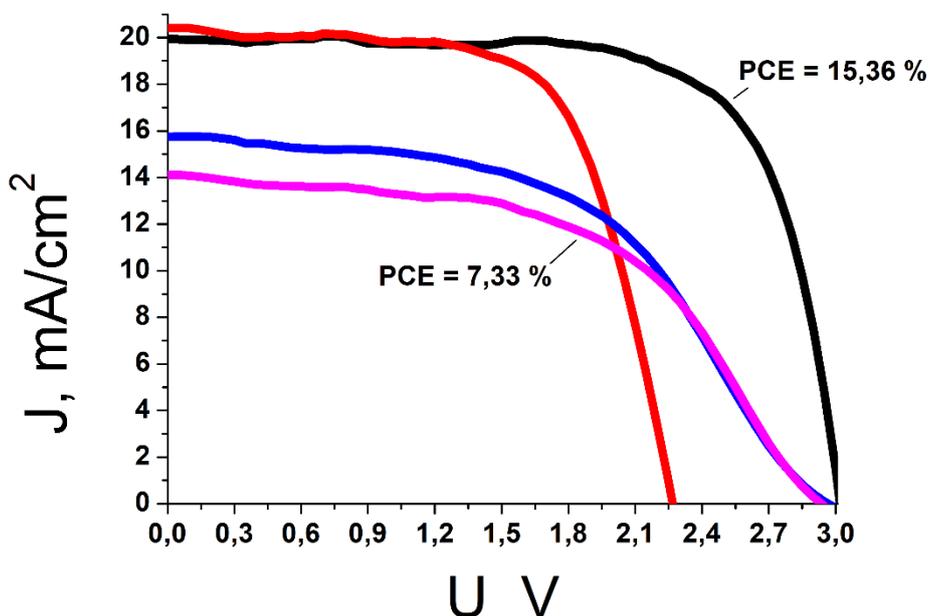


Рисунок 34 – ВАХ мини-модулей

Таблица 1 – Выходные характеристики мини-модулей

U_{oc} , V	JK.З., mA/cm ²	ФЗ, %	КПД, %
3,0041	20,33	75,3	15,36
2,2683	20,42	65,8	10,16
2,9662	15,74	51,6	8,03
2,9377	14,12	53,2	7,33

По результатам измерения ВАХ видно, что для каждого модуля проявляются различные эффекты, уменьшающие эффективность. У модулей с КПД = 7,33 % и 8,03 % заметно снижен ток короткого замыкания и повышено последовательное сопротивление, что видно по наклону кривой вблизи напряжения 3 В. Это свидетельствует о некачественно проведенного процесса P2. Плохое интерсоединение между ячейками может быть обусловлено тем, что слои перовскита полностью удалены с подложки и золото не касается непосредственно ИТО, это увеличивает сопротивление между ячейками из-за чего падает ток и снижается филфактор. Для модуля с КПД = 10,16 % ток короткого замыкания и филфактор имеют высокие показатели, однако снижено напряжение холостого хода. Это

может говорить о том, что интерсоединения между ячейками выполнено качественно, однако в перовскитной пленке может быть повышено количество дефектов, что и снижает напряжение. Но несмотря ни на что, один модуль показал превосходную эффективность в 15,36 %, что даже превысило показатель для одиночных солнечных элементов с площадью 1 см². Это демонстрирует правильность выбранного маршрута производства мини-модулей и перспективу удачного масштабирования до широкоформатных модулей с площадью более 100 см².

Чтобы оценить потенциал подхода легирования Cl для увеличения масштаба, были изготовлены перовскитные солнечные модули (PCM) с активной площадью 6,08 см² (4 подъячейки). Характеристики ВАХ наилучшего модуля и изображение устройства представлены на рисунке 35. Стандартное отклонение значений выходных параметров фотоэлектрических элементов для PCM обеих исследуемых конфигураций представлено в таблице 2. Разница между характеристиками PCM на основе CsFAPbI₃ и CsFAPbI_{3-x}Cl_x продемонстрировали те же тенденции, что и для устройств малой площади с увеличением среднего КПД с ~13,45 % до 15,45 %. Основное влияние на улучшение КПД оказало увеличение значений J_{к.з.} и ФЗ (прирост ~11,2 мА и 0,04 к средним значениям соответственно). Более высокая эффективность сбора заряда в PCM на основе CsFAPbI_{3-x}Cl_x по сравнению с эталонными устройствами демонстрирует преимущества инженерии анионов Cl- для снижения потерь энергии.

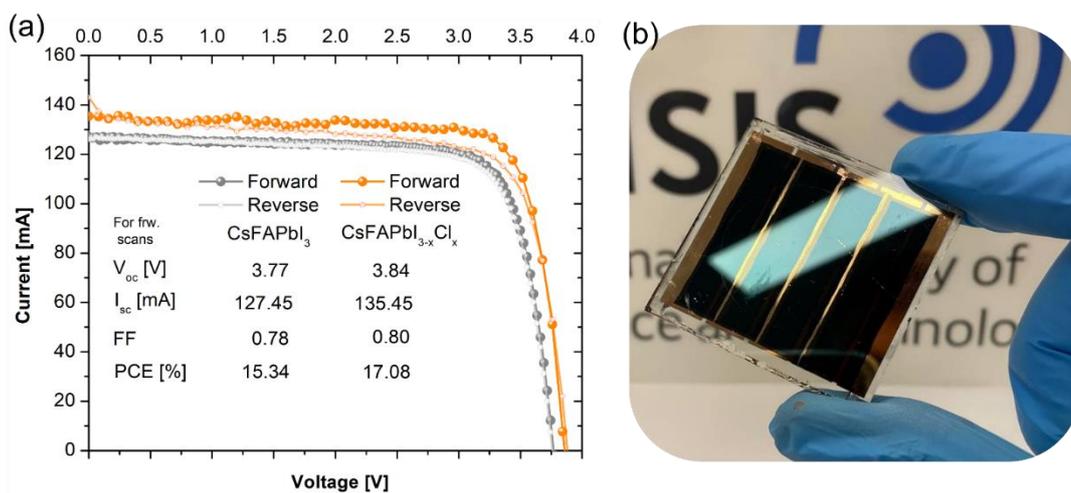


Рисунок 35 – Выходные характеристики перовскитных мини-модулей на основе CsFAPbI₃ и CsFAPbI_{3-x}Cl_x (a) фотоизображение изготовленного мини-модуля (b)

Таблица 2 – Выходные фотоэлектрические параметры изготовленного ПСМ с активной площадью 6,08 см²

Конфигурация абсорбера	Ух.х. [V] Среднее (± стандартное отклонение)	Ик.з. [мА/см ²] Среднее (± стандартное отклонение)	ФЗ Среднее (± стандартное отклонение)	КПД [%] Среднее (± стандартное отклонение)	Pmax [мВт] Среднее значение (± стандартное отклонение)
CsFAPbI ₃	3.82 (±0.09)	123.78 (±3.87)	0.70 (±0.08)	13.45 (±1.35)	328.09 (±32.7)
CsFAPbI _{3-x} Cl _x	3.83 (±0.12)	134.96 (±6.26)	0.74 (±0.05)	15.72 (±0.98)	382.24 (±24.1)

Также были изготовлены увеличенные ПСМ с 7 подъячейками и активной площадью 35,0 см² и проанализирована разница в КПД (рисунок 36). Как и в мини-модульной конфигурации, добавление Cl в состав CsFAPbI₃ продемонстрировало существенное преимущество для снижения потерь мощности при увеличении масштаба, которые происходят из-за ловушек и более высокого последовательного сопротивления.

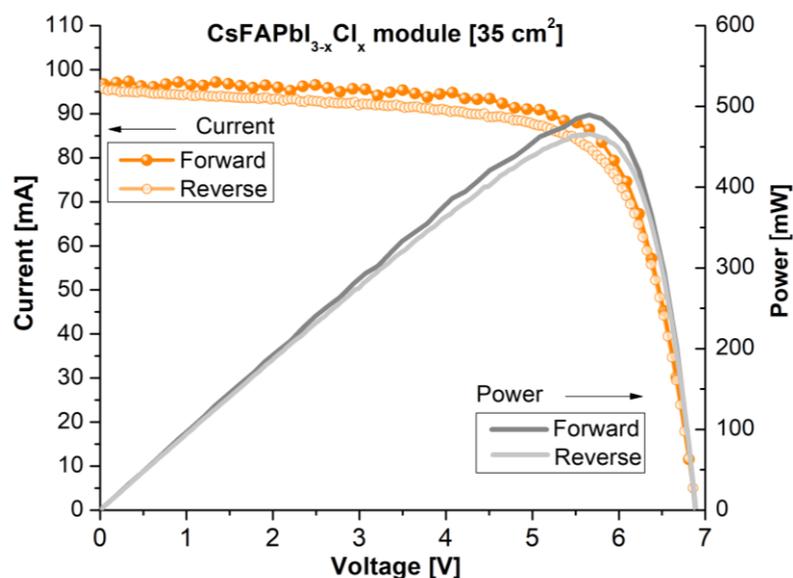


Рисунок 36 – Выходные характеристики перовскитного модуля 35 см² на основе CsFAPbI_{3-x}Cl_x

ГЛАВА V. Анализ численных параметров дефектов в p-i-n перовскитных солнечных элементах с Cl- легированием фотоактивного слоя и оптимизации выбора зарядо транспортного слоя n-типа

Долгосрочная стабильность галогенных перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) остается критической проблемой этой фотоэлектрической технологии. Различные структурные дефекты, образующиеся в тонкопленочных перовскитных пленках, рассматривались как основной триггер распада перовскита и коррозии интерфейсов в структуре устройства. Изменение характеристик стабильности СПП требует анализа численных параметров дефектов, образующихся под действием внешних напряжений (света и тепла).

Учитывая ту важную роль, которую играют дефекты в процессах генерации-комбинации и в целом в работе фотоэлектрических элементов, необходимо определить их численные параметры - энергию активации, сечение и концентрацию. Дефекты образуют электронные состояния, которые являются "мелкими" (например, вакансии йода) или "глубокими" уровнями (например, междоузлия MA или свободные ионы MA), которые могут образовывать ловушки и

ли центры рекомбинации. Ионные дефекты в тонких пленках могут вызвать электрохимическое взаимодействие на границах раздела с транспортирующими заряд слоями в ПСЭ, запустить процессы разложения при наличии кислорода и влаги на границах зерен и способствовать накоплению/расходу заряда в устройствах. Стратегии пассивации и залечивания дефектов для ПСЭ требуют специальных методов для рациональной идентификации параметров уровня дефектов с количественной оценкой. Релаксационная спектроскопия глубоких уровней и спектроскопия адмиттанса широко рассматривались как стандартные методы для характеристики параметров дефектов в структурах приборов на основе полупроводников. Сочетание обоих методов позволяет понять процессы, лежащие в основе эффективности и стабильности перовскитных солнечных элементов. При РСГУ измерении тестируемое устройство находится под постоянным смещением при $-0,1$ В, а переход емкости регистрировался после быстрого 50 мс прямого $+0,5$ В импульса. Этот переход содержит информацию о преобладающих процессах при определенных температурах с участием глубоких уровней и/или подвижных ионов. После температурной развертки $200-350$ К данные строятся в виде графика $(C(t_2) - C(t_1))/C(t_\infty)$ от T координаты, где положение пика соответствует времени релаксации $\tau = (t_2 - t_1)/\ln(t_2/t_1)$. Затем пиковые температуры и соответствующие им времена

релаксации строятся в координатах $\ln(\tau^{-1}T^{-2})$ vs $1/T$ Аррениуса с извлечением энергии активации из подгонки данных.

Записывая переходные процессы с обратными условиями смещения (смещение +0,5 В и импульс -0,1 В), проводилось измерение так называемой обратной РСГУ. Следует отметить, что в обычных полупроводниках пики в обратном РСГУ являются исключением и всегда связаны с какими-либо вторичными явлениями, такими как наличие барьера для захвата глубокими уровнями или изменение порогового напряжения FETs в результате захвата заряда глубокими уровнями под затвором (рисунок 37а,б).

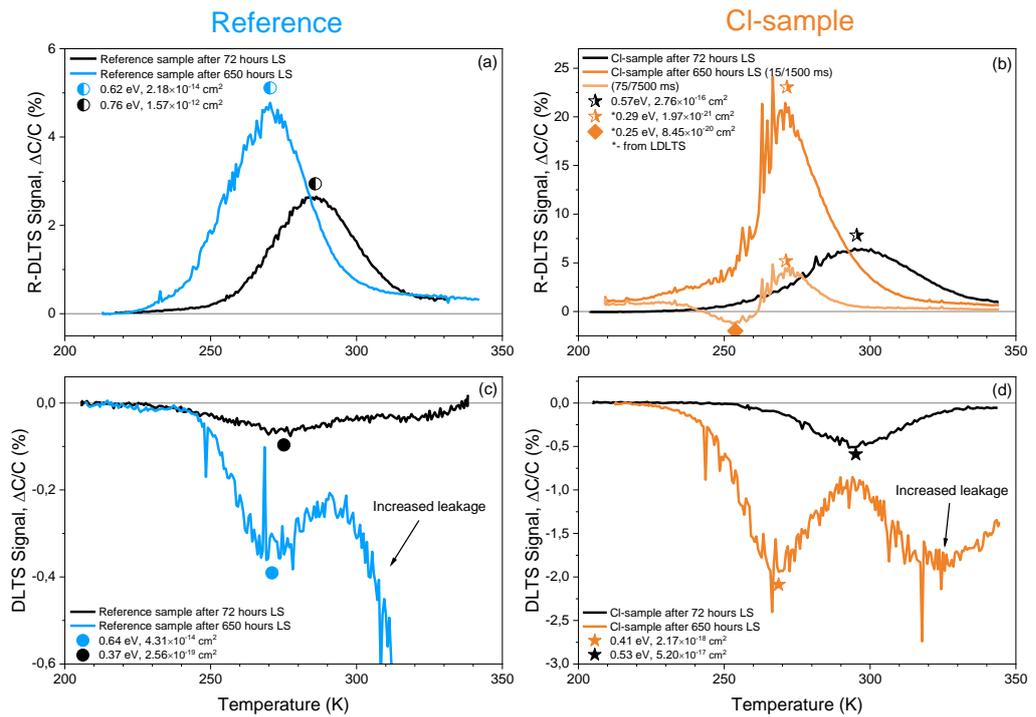


Рисунок 37 – (а), (б) ОРСГУ и (в), (г) РСГУ спектры для R- и CI-образцов соответственно до (черные линии) и после (цветные линии) стресс-теста

Спектры РСГУ показали пик с малой амплитудой и характерной энергией активации 0,37 эВ для R-образца после 72 часов выдержки на свету, что близко к энергии активации, рассчитанной по спектрам адмиттанса. Пик с большой амплитудой и энергией активации 0,76 эВ был обнаружен в ОРСГУ (рис. 5а,в, черные линии). В перовскитных р-і-п диодах, исследованных в работах [140–142] пики в РДЛТС были связаны с перестройкой пространственного заряда, вызванной движением подвижных ионов. Обычно в этом случае пику в ОРСГУ соответствует "зеркальный" пик с аналогичной энергией активации, но противоположного знака в РСГУ. В образцах, исследованных в данной работе, амплитуда пика в РСГУ значительно меньше, чем в ОРСГУ. По-видимому, при разных полярностях

напряжения, приложенного к образцу, эффективность перемещения ионов различна, что может быть связано с разным расстоянием, которое они должны пройти до соответствующего контакта.

В сигнале РСГУ образца С1 амплитуда основного пика заметно увеличилась после длительного стресс-теста, а соответствующая энергия активации уменьшилась (рисунок 37г). В спектрах ОРСГУ амплитуда пика, зеркально отражающего пик РСГУ, значительно увеличилась, пик сместился к более низкой температуре, как и пик РСГУ после длительной выдержки на свету, и появился дополнительный пик противоположной полярности (рисунок 37б).

Для разделения этих двух пиков разного знака, появившихся в С1-образце после 650 часов стресс-теста, использовался метод численного преобразования Лапласа. Подход основан на методе регуляризации L1 с использованием алгоритма FISTA [143] для нахождения разреженного регуляризованного решения $f(s)$ обратного преобразования Лапласа формулы 5,6:

$$F(t) = \int_0^{\infty} f(s)e^{-st} ds \quad (5)$$

$$f(s): \min_f \{ \|Lf - F\|_2^2 - \alpha \|f\|_1 \} \quad (6)$$

Здесь $\|Lf - F\|_2^2$ - обозначает норму среднеквадратичной погрешности, а $\alpha \|f\|_1$ - L1 штраф. Добавляя последний член, мы заменяется исходная плохо обусловленная задача на "близлежащую" хорошо обусловленную, решение которой приближается к желаемому решению. Оптимальный параметр регуляризации для каждого обрабатываемого переходного процесса определяется с помощью критериев L-кривой [144]. Это позволяет разрешить два пика, появившихся в С1-образце ОРСГУ после 650 часов облучения, и подогнать данные. Результаты представлены на рисунке 38.

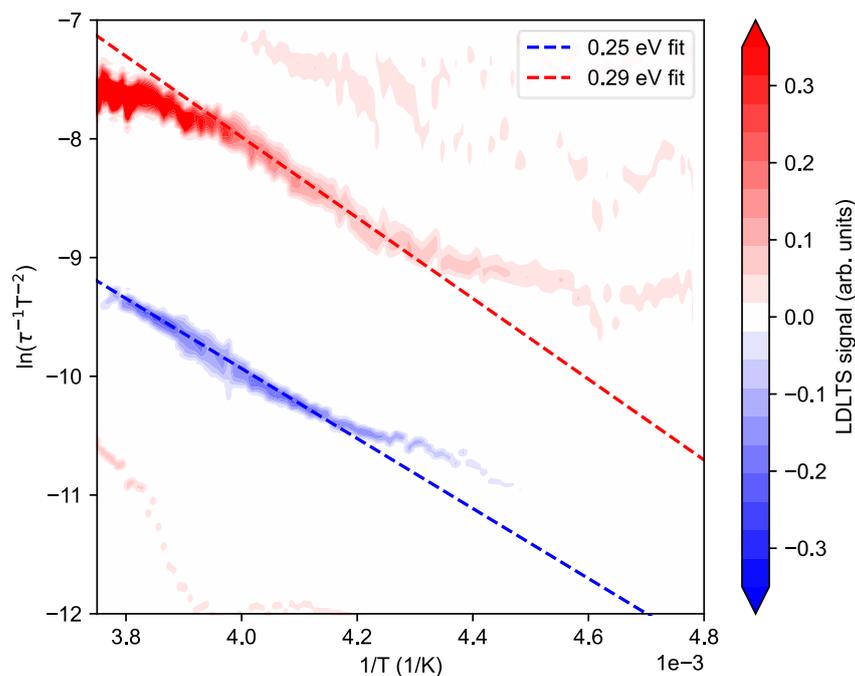


Рисунок 38 – График Аррениуса для образца С1 в режиме ОРСГУ с двумя центрами, установленными 0,25 эВ (синяя линия) и 0,29 эВ (красная линия).

Полученные энергии активации для пиков отрицательной и положительной амплитуды в РДЛТС образца С1 составляют 0,25 эВ и 0,29 эВ, соответственно.

Данные, полученные в Admittance, РСГУ, ОРСГУ, обобщены в таблице 3. Видно, что концентрация центров коррелирует со временем воздействия.

Таблица 3 – Концентрации ловушек и энергии активации для CsFAPbI₃ и CsFAPbI_{3-x}Cl_x образцов до и после светового насыщения

Образец	Метод	До стресс-теста			После 650 ч стресс-теста		
		Концентрация (см ⁻³)	Энергия активации (эВ)	Возможное происхождение	Концентрация (см ⁻³)	Энергия активации (эВ)	Возможное происхождение
CsFAPbI ₃	Адмиттанс	-	0.41	V _I	-	0.45	V _I
	РСГУ	4.33·10 ¹²	0.37	I _{FA} или V _{Cs}	1.39·10 ¹³	0.64	V _I или I _i
	ОРСГУ	1.25·10 ¹⁴	0.76	I _p или I _i	1.93·10 ¹⁴	0.62	V _I или I _i
CsFAPbI _{3-x} Cl _x	Адмиттанс	-	0.42	V _I	-	0.43	V _I
	РСГУ	5.63·10 ¹³	0.53	V _{FA}	2.93·10 ¹⁴	0.41	V _I
	ОРСГУ	2.13·10 ¹⁴	0.57	V _{FA}	9.44·10 ¹⁴	0.29	V _{Cs}

Рассчитанные ДТЛС для численных параметров дефектов, представленных в таблице 3, требуют сложного анализа и обсуждения. Несмотря на улучшение КПД для С1-образцов по сравнению с эталонами, концентрация ловушек (N_t), извлеченная из DTLS, достигла уровня $5.63 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Для нелегированных ПСЭ значение N_t было примерно в десять раз меньше - $4,33 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. В тоже время, ОРСУ продемонстрировала очень близкие значения N_t порядка 10^{14} см^{-3} для R- и С1- образцов. Был проведен первый набор измерений после 72 часов стресс-теста. В этот момент обе конфигурации устройств продемонстрировали незначительное снижение КПД с потерями 3 - 6%, причем наиболее стабильный R-образец показал еще более высокий уровень относительной стабилизации. Дефекты в структуре галогенидных перовскитов подвижны в решетке и могут оказывать пагубное влияние на стабильность, приводя к распаду материала. Случай многокатионных композиций сложен и требует рассмотрения особенностей как перовскитов FAPbI_3 , так и CsPbI_3 . Внутренняя деформация решетки в молекуле перовскита, образовавшейся после кристаллизации при различных условиях, может смещать энергетические уровни дефектов [145]. Энергии активации (E_A) дефектов, полученные из спектроскопии адмиттанса, показали почти одинаковые результаты со значением 0,41 - 0,45 эВ. В соответствии с рассчитанными уровнями энергии, ловушка ~ 0.4 эВ может быть индексирована как йодная вакансия (V_I), связанная с миграцией дефекта в аксиально-экваториальном направлении молекулярной структуры CsPbI_3 [146]. Значения E_A по данным, извлеченным из РСГУ и ОРСУ, показали акцепторные дефекты на уровнях 0.37 эВ и 0.76 эВ. Ловушка 0,37 эВ может быть обозначена как йод - формамидиниевый дефект замещения (I_{FA}) [147] или вакансия цезия (V_{Cs}) [145]. Ловушка 0,76 может быть связана с замещением йода - свинца (I_{Pb}) [147] или междоузлием йода (I_i) [145]. Глубокие ловушки 0.53 и 0.57 эВ, измеренные для С1-образцов, были определены как вакансии формамидиния (V_{FA}) [147,148]. Очевидно, что включение С1-аниона значительно изменило поведение дефектов. Использование анионной инженерии индуцировало образование вакансий X-аниона в молекуле перовскита ABX_3 , однако присутствие замещений было подавлено. С1-анионное замещение с использованием различных химических добавок (FACl , MACl , CsCl) рассматривалось как эффективный инструмент для контролируемого зарождения и фазового перехода в процессе кристаллизации перовскитов на основе формамидиния. О сдвигах уровней энергии дефектов в галогенных перовскитовых поглотителях, изготовленных с использованием различных методов кристаллизации, уже сообщалось ранее [149]. Ранее *Тан и др.* [150] что энергия образования дефектов Pb-Sl намного больше, чем Pb-I, что свидетельствует о подавлении дефектов замещения в присутствии атомов С1. После 650 часов стресс-теста параметры дефектов в ПСЭ показали интересную эволюцию

численных значений. Концентрация ловушек показала примерно одинаковую величину увеличения в измерениях РСГУ для обеих исследованных конфигураций устройств. Значения E_A для энергетических уровней дефектов, рассчитанные из спектров адмиттанса, показали небольшой глубокий сдвиг, +0,04 эВ для R - образцов и +0,01 эВ для Cl-образцов. Несмотря на это, E_A для R-образцов увеличился с 0,37 эВ (72 ч LS) до 0,64 эВ после 650 ч стресс-теста для устройств. Ловушка 0,64 эВ может быть индексирована как энергия миграции йодной вакансии (V_I) на экваториальной оси $CsPbI_3$ [146] или йодного междоузлия (I_i) [145,147], которые оба связаны с положением атомов X-аниона. Примерно такой же уровень 0,62 эВ был получен в R-образцах при измерении ОРСГУ после 650 ч стресс-теста. Напротив, значения E_a дефекта для Cl-образцов демонстрировали динамику уменьшения после продолжительного стресс-теста. Был получен энергетический уровень 0,41 эВ, который может быть указан как вакансия йода (V_I) в соответствии с данными по адмиттансу. Результаты измерений ОРСГУ показали еще меньший E_A при 0,29 эВ, идентификация этого мелкого энергетического уровня может быть связана с миграцией вакансий V_{Cs} [145].

Потери в КПД ПСЭ в основном связаны с процессами распада в поглотителях и миграцией точечных дефектов. [147],[31]. Несовершенства и точечные дефекты действуют как триггеры для разложения галогенных перовскитных поглотителей и деградации интерфейсов в устройстве.[11]. Присутствие отрицательно заряженных дефектов замещения - I_{Pb} и I_{FA} было получено в R-образцах через 72 часа после стресс-теста. Данный тип дефектов был определен как центры глубокой нерадиационной рекомбинации[152] которые мигрируют к металлическому электроду и инициируют процессы коррозии[153]. Это объясняет более низкий уровень КПД для $CsFAPbI_3$ ПСЭs по сравнению с $CsFAPbI_{3-x}Cl_x$ из-за захвата носителей заряда. Также было обнаружено, что образование йодного междоузлия в перовскитных поглотителях на основе формамидиния ускоряет переход от кубической фотоактивной фазы к тетрагональной неактивной фазе[26] и индуцирует образование нейтрального I_2 из двух заполненных ловушек [154]. Знаки энергетических уровней I_i в недопированных ПСЭ $CsFAPbI_3$ были получены в течение всего периода исследования и могут рассматриваться как один из основных факторов нестабильности. В соответствии с наблюдаемыми результатами, использование Cl-анионного замещения для перовскита $CsFAPbI_3$ оказалось благоприятным для структурной стабилизации $CsFAPbI_3$ и улучшения транспорта носителей заряда в приборах. Замещение анионов Cl в химическом составе поглотителя подавило образование глубоких центров рекомбинации, представленных дефектами замещения, и повысило стабильность фазы за счет уменьшения влияния дефектов междоузлий. С другой стороны, для обеих

конфигураций прибора были получены уровни дефектов V_I или V_{Cs} , которые могут вызвать реакцию фотогенерированных носителей с подрешеткой йода и образование $I_2[155]$ или CsI . Таким образом, Cl-аддитивная стратегия кристаллизации мультислойных перовскитных слоев требует дальнейшего совершенствования для преодоления проблем с образованием структурных дефектов, которые приводят к структурной нестабильности при внешнем напряжении. Новые попытки должны включать точный химический состав для исключения влияния побочных примесей, более совершенный метод кристаллизации для равномерного зарождения и полного соблюдения стехиометрии химического состава.

ГЛАВА VI. Анализ химической стабильности гетероструктур и приборных характеристик ПСЭ с Сl-легированным поглощающим слоем

6.1 Влияние типа тыльных металлических контактов на приборные характеристики и стабильность работы ПСЭ

За последнее десятилетие эффективность и стабильность перовскитных солнечных элементов на основе галогенидов свинца значительно возросли. Важным аспектом их долгосрочной стабильности являются химические реакции между перовскитом и другими материалами в солнечной элементе. Это включает в себя контактные материалы и их деградацию, если они потенциально могут вступить в контакт, например, через микропроколы или диффузию и миграцию материалов. Исследования взаимодействия металлических контактов с галогенидными перовскитами различного состава демонстрируют механизмы деградации путем химической коррозии металла. Изучение формирования пленок и деградацию серебра на перовскитах разного состава. Осажденный металл на примере Ag не образует непрерывную пленку, а формирует частицы на поверхности перовскита. Эти частицы изначально металлические, но со временем деградируют до AgI и AgBr (рисунок 39). На деградацию и миграцию не влияет замена катионного состава, но значительно замедляется при полной замене аниона йода на бром. Прямой контакт между серебром и перовскитом также значительно ускоряет деградацию перовскита со значительной потерей органических катионов и возможным образованием PbO, и, в то же время, изменяет морфологию поверхности раздела перовскит/металл. Результаты также показывают, что важный путь деградации происходит через газообразные продукты деградации перовскита [156]. Это подчеркивает важность выбора материала электрода для ПСЭ, контроля над материалами интерфейса и использования полностью герметичных барьерных слоев для долгосрочной стабильности и, следовательно, коммерческой конкурентоспособности перовскитных технологий.

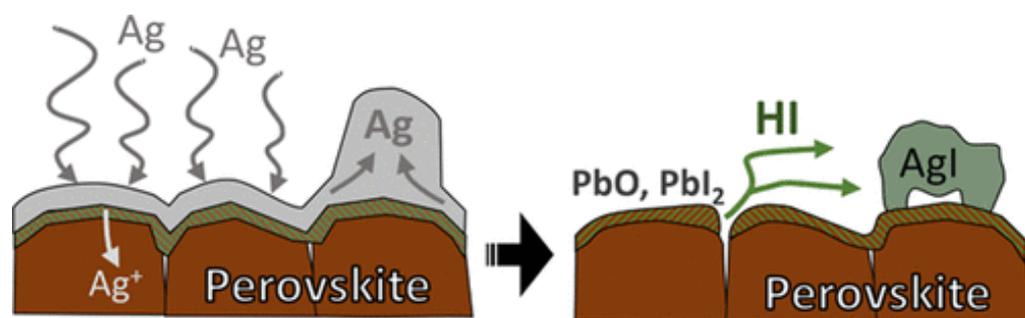


Рисунок 39 – Механизм химической коррозии металлических контактов ПСЭ

Для повышения стабильности выходной мощности ПСЭ было проведено исследование влияние материала верхнего металлического контакта на выходные характеристики ПСЭ. Устройства с архитектурой стекло/ITO (оксид индия, легированный оловом)/ NiO_x/CsFAPbI₃/PC₆₀BM/Me были изготовлены с электродами из Ag, Cu и Au с толщиной 100 нм. Неинкапсулированные образцы были помещены под LED прожектор с интенсивностью излучения 1 Солнце в атмосфере окружающей среды. Исследование стабильности устройств происходило в условиях отслеживания точки максимальной мощности (MPPT). Результаты (рисунок 40) продемонстрировали, что все устройства имели участок насыщения с пиком от 30 до 70 часов, после чего мощность снижалась из-за уменьшения тока. Напряжения для всех образцов продолжало расти от момента начала испытаний до достижения времени T₈₀ (стандарт срока службы солнечных элементов, при котором сохраняется более 80 % от начальной мощности). Это объясняется пассивацией перовскитных зерен слоем PbI₂, который образовывался в результате разложения перовскита под действием факторов окружающей среды, таких как влияние влажности воздуха и кислорода.

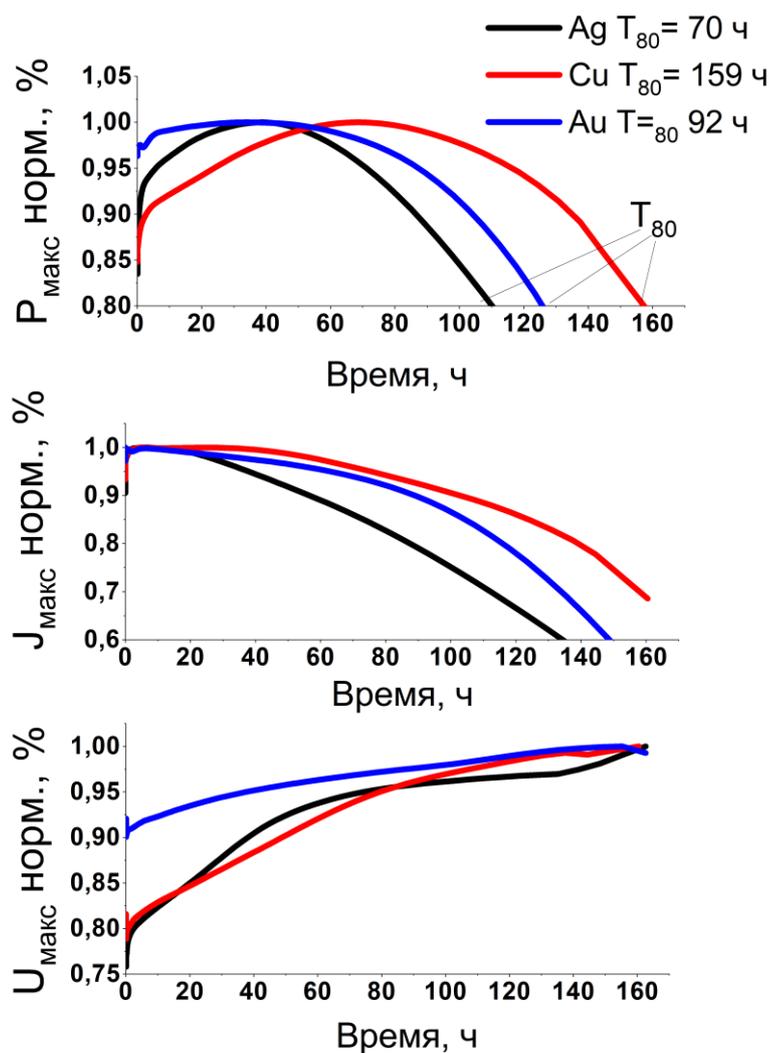


Рисунок 40 – Измерения МРРТ для р-і-п ПСЭ с верхним электродом Ag, Cu, Au

По итогам исследования наилучшая стабильность была достигнута при использовании медного контакта и составила 159 часов по сравнению с 70 ч с Ag и 92 ч с Au. Таким образом удалось оптимизировать верхний электрод ПСЭ, повысив стабильность неинкапсулированных образцов более чем в 2 раза.

6.2 Влияние химического взаимодействия фотопоглощающих слоев CsFAPbI₃ с органическими зарядо-транспортными материалами

Помимо улучшения выходных характеристик для ПСМ малых и больших площадей, влияние легирования Cl было выявлено в процессе изучения стабильности работы устройств при фотострессе (условия описаны в главе 2). Были проведены испытания на стабильность в атмосфере воздуха для инкапсулированных устройств в соответствии с протоколом ISOS-L-2. [157]. Стабильность работы устройств оценивалась при

непрерывном световом насыщении в условиях точки максимальной мощности, температура образцов измерялась на уровне $63 \pm 1,5$ °С. Фотостресс-тесты проводились до достижения периода T_{80} , который является временем достижения 80 % от начальной максимальной мощности. Относительные изменения P_{\max} для испытанных ячеек и модулей малой площади представлены на рисунке 41.

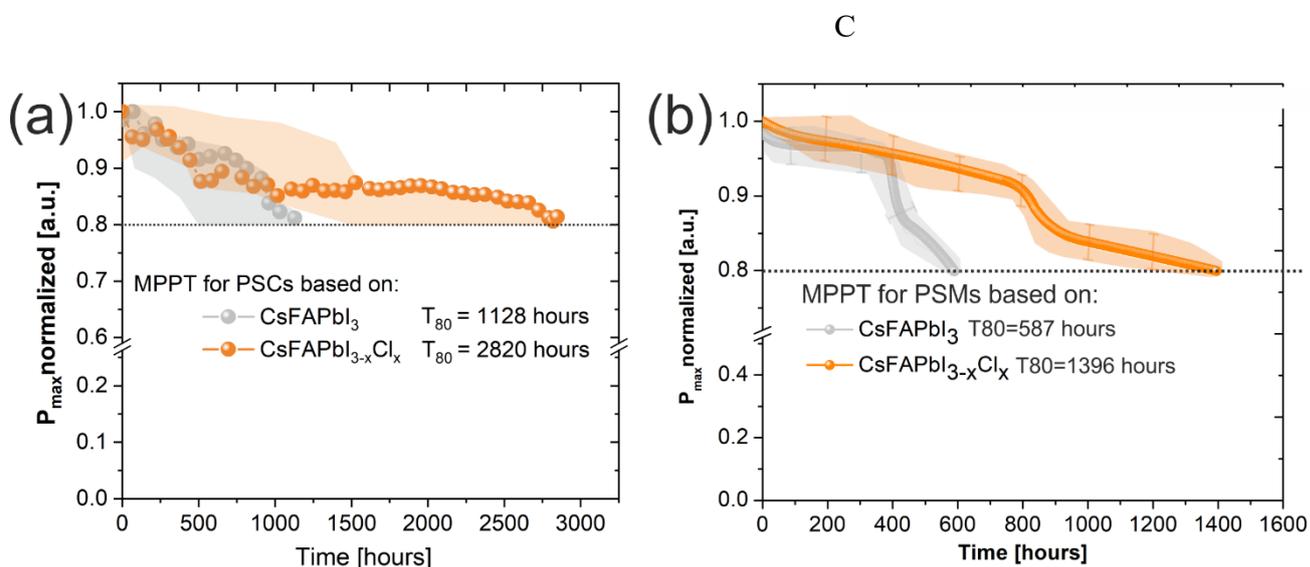


Рисунок 41 – Отслеживание точки максимальной мощности для малых площадей ПКС - 0,14 см² (a) и модулей -6,08 см² (b) для устройств на основе CsFAPbI₃ и CsFAPbI_{3-x}Cl_x, соответственно. Серый фон представляет диапазон значений P_{\max} для устройств на основе CsFAPbI₃, а оранжевый фон относится к устройствам на основе CsFAPbI_{3-x}Cl_x.

Как показали результаты измерений, стабильность при стресс-тесте ПСЭ и ПСМ легированных Cl была многократно увеличена. Период T_{80} для эталонных ПСЭ был получен на уровне 1128 часов, а приборы CsFAPbI_{3-x}Cl_x продемонстрировали значительное увеличение стабильной работы до 2820 часов (в 2,5 раза больше по сравнению с легированным CsFAPbI₃). Испытания стабильности для ПСМ (6,08 см²) продемонстрировали аналогичные тенденции в условиях отслеживания точки максимальной мощности. ПСМ на основе CsFAPbI_{3-x}Cl_x показали период T_{80} близкий к 1400 часам, в то время как эталонные ПСМ продемонстрировали гораздо более быстрое снижение P_{\max} с T_{80} на уровне 587 часов. Очевидно, что показатели стабильности ПСМ значительно снизились по сравнению с ПСЭ малой площади. Вероятно, что снижение стабильности ПСМ было вызвано коррозией металлических электродов в местах соединения. Перовскитные солнечные модули были изготовлены со стандартным последовательным планарным соединением подъячеек с расположением P1-P2-P3. [158]. В данном случае соединение между подъячейками образует неизолированный контакт между

металлическим катодом и перовскитом. Интерфейсы металл - перовскит не являются стабильными из-за окислительных процессов, вызванных йодом и летучими соединениями, выделяющимися из абсорбирующих пленок. Этот фактор рассматривался как одна из основных проблем потери стабильности для перовскитных модулей большой площади[159,160].

Чтобы изучить механизмы стабилизации для ПСЭ, легированных хлором, были исследованы изменения структурных свойств и возможные химические взаимодействия в многослойной структуре устройства при непрерывном световом и тепловом воздействии. Разложение галоидных перовскитных слоев с образованием летучих продуктов и ионных дефектов является значительным фактором нестабильности. Перовскитные составы с высоким содержанием катиона формамидиния были признаны перспективным решением для повышения термической стабильности по сравнению со стандартными составами на основе метиламмония [16]. Для этих составов также наблюдалось индуцированное нагреванием образование формамидина и HCN.[161]. Данные измерений XRD устройств CsFAPbI₃ и CsFAPbI_{3-x}Cl_x (рисунок 42) были проведены после 350 и 700 часов выдержки на свету. Свежие устройства без хлора, хотя и имеют пики ITO и перовскита на XRD-диаграмме, также показывают небольшое количество фазы PbI₂. Устройства, легированные хлором, не имеют этого пика до обработки светом. После 350 часов выдержки на свету наблюдается образование фазы CsPbI₃ в устройствах без добавки хлора, в то время как устройства с составом CsFAPbI_{3-x}Cl_x демонстрируют очень слабый пик фазы CsPbI₃. Пик плоскости PbI₂ (001) в случае устройств с CsFAPbI₃ потерял интенсивность после двух недель выдержки на свету. Мы также проанализировали относительную площадь пика для ряда устройств и структур, подобных устройствам, с верхним слоем перовскитов (CsFAPbI₃ и CsFAPbI_{3-x}Cl_x), перовскитов, покрытых C60, перовскитов, покрытых C60 и VSP, и перовскитов, покрытых C60, VSP и Cu (рисунок 43). Этот подход показывает различные пути деградации непокрытых CsFAPbI₃ и CsFAPbI_{3-x}Cl_x по сравнению с теми же пленками с верхним слоем C60/VSP. Без верхнего слоя C60/VSP структура пленки с дополнительным хлором демонстрирует самую быструю деградацию даже после 120-200 часов светового выдержки. Однако покрытие перовскитной пленки слоями C60/VSP полностью меняет это поведение. XRD картины пленок с дополнительным хлором, покрытых слоями C60/VSP или C60/VSP/Cu, показали наименьшее количество фаз PbI₂ и CsPbI₃ после 700 часов выдержки на свету по сравнению с CsFAPbI₃ без хлора.

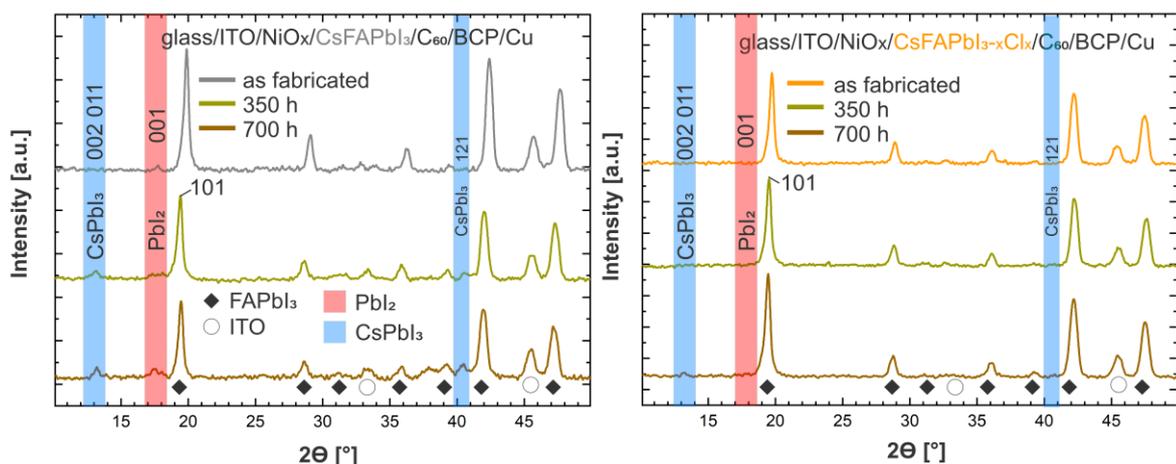


Рисунок 42 – Сравнение фазового состава ПСЭс до и после 350 и 700 часов выдержки на свете для перовскита CsFAPbI₃ (а) и перовскита CsFAPbI_{3-x}Cl_x (б), легированного Cl.

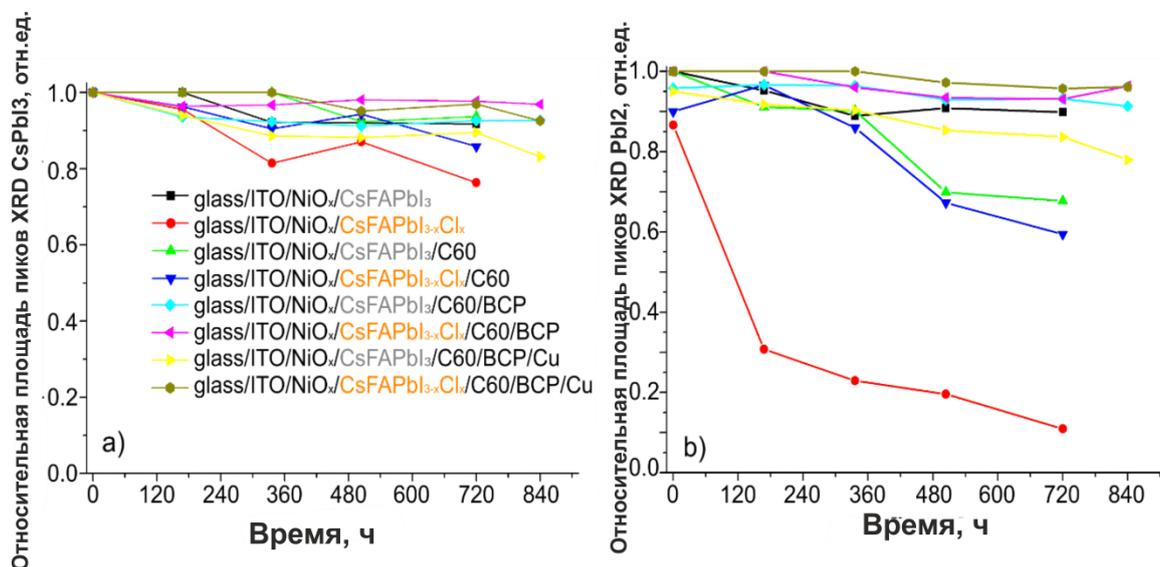


Рисунок 43 – Динамика деградации перовскита CsFAPbI_{3-x}Cl_x и чистого CsFAPbI₃ по двум механизмам: сегрегация фазы CsPbI₃ (а) и образование PbI₂ (б) в условиях светового насыщения для различных конфигураций гетероструктур

Также наблюдался другой путь деградации устройства на ИК-Фурье спектрах устройств без верхнего металлического электрода, который показан на рисунке 44. Полосы, приписываемые С60 при 1183, 1430 и 1683 см⁻¹ и одна малоинтенсивная полоса ВСР при 707 см⁻¹ четко обнаруживаются на подготовленных устройствах с добавкой хлора и без нее. Однако после 350 часов выдержки на свете эти полосы исчезли в устройствах без хлора. На устройствах с хлором мы наблюдали снижение интенсивности этих полос, но присутствие С60 по-прежнему очевидно. Таким образом, был сделан вывод, что С60 подвергается реакции либо с продуктами распада перовскита (HI, I). Существуют сообщения о

различных маршрутах реакции C_{60} с ароматическими аминами, такими как ВСР, но почти все они требуют первого шага с галогенированием. Наиболее описанный маршрут - реакция с бромом, однако реакция между C_{60} и хлором также возможна, а реакция с йодом возможна в присутствии монохлорида йода (ICl). Это соединение может образоваться из молекулярного йода и хлора при $45\text{ }^{\circ}C$, что может произойти в условиях легкого намокания[162]. Можно предположить, что в случае $CsFAPbI_3$ деградация идет через образование $CsPbI_3$, в то время как в случае перовскита, допированного хлором, C_{60} реагирует с ICl , а затем может соединиться и с ВСР. Пока неясно, что происходит с C_{60} в перовските, не легированном хлором, но некоторые из поверхностных частиц могут со временем проникнуть в перовскит и стать необнаружимыми с помощью ATR FTIR, который мы использовали.

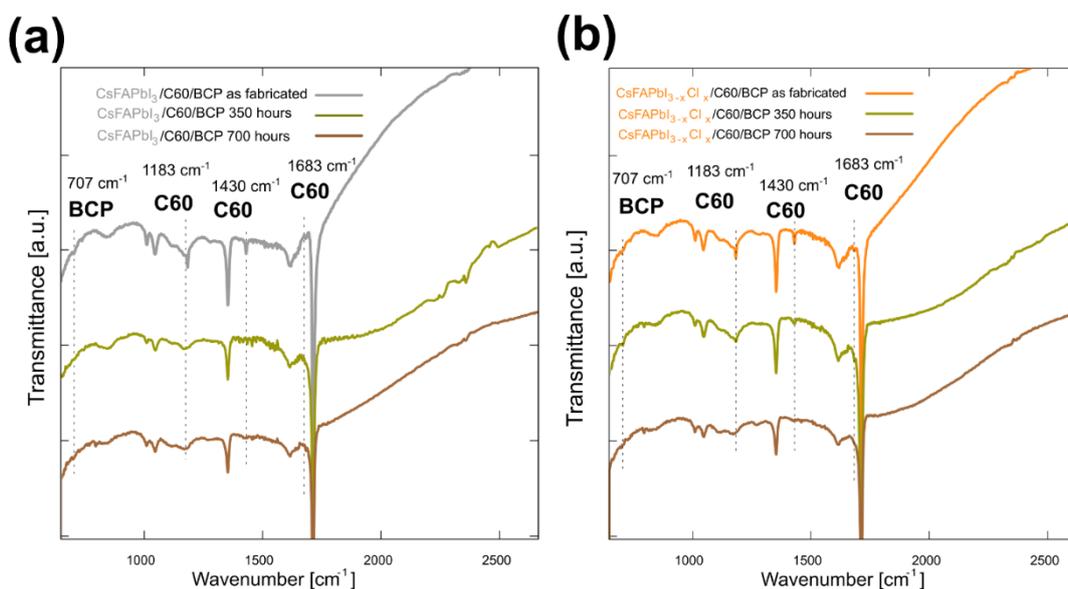


Рисунок 44 – Сравнение ИК-Фурье спектров ПСЭ до и после 350 и 700 часов выдержки на свету для перовскита $CsFAPbI_3$ (a) и перовскита $CsFAPbI_{3-x}Cl_x$, легированного Cl (b).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанных исследований были достигнуты поставленные цели и задачи. Был разработан органический комплекс TED-NiA и методика жидкофазного получения слоев NiO_x которые продемонстрировали ПСЭ с КПД $> 15\%$.

Введение добавок CsCl в структуру CsFAPbI_3 позволило повысить уровень фотолюминесценции в пленках $\text{Cs}_{0,2}\text{FA}_{0,8}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ более чем в 2 раза, что говорит о снижении уровня безызлучательной рекомбинации благодаря уменьшению площади границ зерен, которые были увеличены со 120 нм до 190 нм. Выявлено смещение края спектров поглощения на $\sim 0,015$ эВ в синюю область и уменьшение энергии Урбаха на 0,003 эВ для структур $\text{Cs}_{0,2}\text{FA}_{0,8}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Также Cl-анионное легирование перовскита увеличило КПД устройств с малой площадью $0,14 \text{ см}^2$ с 18,06 % до 20,13 %, мини-модулей (с площадью 6 см^2) с 15,34 % до 17,08 %.

Комплексное исследование изменения численных параметров дефектов для ПСЭ CsFAPbI_3 и $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ при непрерывном световом насыщении показало, что замещение Cl-анионами изменяет основной механизм дефектообразования с глубоких дефектов замещения I_{Pb} и внедрения I_i на вакансии V_I , V_{Cs} и задерживает динамику структурной деградации в ПСЭ.

Исследование стабильной конфигурации металлических контактов показало, что по сравнению с Ag и Au, ПСЭ с Cu обладают наибольшей стабильностью (T_{80} увеличен с 70 до 159 ч по сравнению с Ag для неинкапсулированных устройств). При этом исследование стабильности устройств показало увеличение стабильности ПСЭ малой площади ($0,14 \text{ см}^2$) с 1128 ч до 2820 ч и с 587 ч до 1400 ч для модулей (6 см^2), что увеличило стабильность в среднем более чем в 2,3 раза как для ПСЭ малой площади, так и для модулей.

Список литературных источников

1. Kojima A. et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 2009. Vol. 131, № 17. P. 6050–6051.
2. efficiency-chart.png (4348×2415) [Electronic resource].
3. Kulkarni S. a. et al. Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. P. 9221.
4. Unger E.L. et al. Roadmap and roadblocks for the band gap tunability of metal halide perovskites // *J. Mater. Chem. A.* The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 5, № 23. P. 11401–11409.
5. Stranks S.D. et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber // *Science* (80-.). American Association for the Advancement of Science, 2013. Vol. 342, № 6156. P. 341–344.
6. Wehrenfennig C. et al. High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites // *Adv. Mater.* 2014.
7. Cai M. et al. Cost-Performance Analysis of Perovskite Solar Modules // *Adv. Sci.* 2017.
8. Kim J.H. et al. High-performance and environmentally stable planar heterojunction perovskite solar cells based on a solution-processed copper-doped nickel oxide hole-transporting layer // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27, № 4. P. 695–701.
9. Chiang Y.-H. et al. Highly stable perovskite solar cells with all-inorganic selective contacts from microwave-synthesized oxide nanoparticles // *J. Mater. Chem. A.* The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 5, № 48. P. 25485–25493.
10. YANAGIDA M. et al. Effect of Carrier Transport in NiO on the Photovoltaic Properties of Lead Iodide Perovskite Solar Cells // *Electrochemistry.* The Electrochemical Society of Japan, 2017. Vol. 85, № 5. P. 231–235.
11. Chen B. et al. Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells // *Chemical Society Reviews.* 2019.
12. Ong K.P. et al. Structural Evolution in Methylammonium Lead Iodide $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *J. Phys. Chem. A.* 2015.
13. Juarez-Perez E.J. et al. Photodecomposition and thermal decomposition in methylammonium halide lead perovskites and inferred design principles to increase photovoltaic device stability // *J. Mater. Chem. A.* 2018.
14. Senocrate A. et al. The Nature of Ion Conduction in Methylammonium Lead Iodide: A Multimethod Approach // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2017.

15. Saliba M. et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 9, № 6. P. 1989–1997.
16. Turren-Cruz S.-H., Hagfeldt A., Saliba M. Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture // *Science (80-.)*. American Association for the Advancement of Science, 2018. Vol. 362, № 6413. P. 449–453.
17. Gao X.-X. et al. Stable and High-Efficiency Methylammonium-Free Perovskite Solar Cells // *Adv. Mater. John Wiley & Sons, Ltd*, 2020. Vol. 32, № 9. P. 1905502.
18. Suarez B. et al. Recombination study of combined halides (Cl, Br, I) perovskite solar cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 10. P. 1628–1635.
19. Stranks S.D. et al. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber // *Science (80-.)*. 2013. Vol. 342, № 6156. P. 341–344.
20. Xu J. et al. Triple-halide wide-band gap perovskites with suppressed phase segregation for efficient tandems // *Science (80-.)*. American Association for the Advancement of Science, 2020. Vol. 367, № 6482. P. 1097–1104.
21. Mu C. et al. Quantitative Doping of Chlorine in Formamidinium Lead Trihalide (FAPbI₃-xCl_x) for Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells // *Adv. Energy Mater. Wiley-VCH Verlag*, 2017. Vol. 7, № 6.
22. <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart-20180716.jpg> N.E. chart. No Title.
23. Кинев В.А., Дмитриева А.Д., Гладышев П.П. Перовскитные фотоэлектрические преобразователи без дырочнопроводящих буферных слоев // *Журнал Вестник Международного университета природы, общества и человека «Дубна»*. Серия «Естественные и инженерные науки». 2021. № 2(43). P. 23–29.
24. Bi C. et al. Understanding the formation and evolution of interdiffusion grown organolead halide perovskite thin films by thermal annealing // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 2, № 43. P. 18508–18514.
25. Leijtens T. et al. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-structured organometal tri-halide perovskite solar cells // *Nat. Commun.* 2013. Vol. 4.
26. Tan S. et al. Shallow Iodine Defects Accelerate the Degradation of α -Phase Formamidinium Perovskite // *Joule. Cell Press*, 2020. Vol. 4, № 11. P. 2426–2442.
27. Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2013. Vol. 52,

- № 15. P. 9019–9038.
28. Yang J. et al. Investigation of CH₃NH₃PbI₃ degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques. // *ACS Nano*. United States, 2015. Vol. 9, № 2. P. 1955–1963.
 29. Haque F. et al. Effects of Hydroiodic Acid Concentration on the Properties of CsPbI₃ Perovskite Solar Cells // *ACS Omega*. American Chemical Society, 2018. Vol. 3, № 9. P. 11937–11944.
 30. Kim Y.G. et al. Cesium lead iodide solar cells controlled by annealing temperature // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 8. P. 6257–6263.
 31. Saliba M. et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency // *Energy & Environ. Sci.* 2016. Vol. 9, № 6. P. 1989–1997.
 32. Dagar J. et al. Compositional and Interfacial Engineering Yield High-Performance and Stable p-i-n Perovskite Solar Cells and Mini-Modules // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. American Chemical Society, 2021. Vol. 13, № 11. P. 13022–13033.
 33. Gratiá P. et al. Intrinsic Halide Segregation at Nanometer Scale Determines the High Efficiency of Mixed Cation/Mixed Halide Perovskite Solar Cells // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 2016. Vol. 138, № 49. P. 15821–15824.
 34. Sun Y. et al. Triple-cation mixed-halide perovskites: Towards efficient, annealing-free and air-stable solar cells enabled by Pb(SCN)₂ additive // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2017. Vol. 7, № January. P. 1–7.
 35. Hutter E.M. et al. Direct-indirect character of the bandgap in methylammonium lead iodide perovskite. // *Nat. Mater.* England, 2017. Vol. 16, № 1. P. 115–120.
 36. Hsiao Y.-C. et al. Fundamental physics behind high-efficiency organo-metal halide perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A*. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 30. P. 15372–15385.
 37. Lee M.M. et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. // *Science*. United States, 2012. Vol. 338, № 6107. P. 643–647.
 38. Leijtens T. et al. The Importance of Perovskite Pore Filling in Organometal Mixed Halide Sensitized TiO₂-Based Solar Cells // *J. Phys. Chem. Lett.* American Chemical Society, 2014. Vol. 5, № 7. P. 1096–1102.
 39. Jeng J.-Y. et al. CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells // *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25, № 27. P. 3727–3732.
 40. Park J.H. et al. Efficient CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells Employing Nanostructured p-Type NiO Electrode Formed by a Pulsed Laser Deposition // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27,

- № 27. P. 4013–4019.
41. Deng Y. et al. Surfactant-controlled ink drying enables high-speed deposition of perovskite films for efficient photovoltaic modules // *Nat. Energy*. 2018. Vol. 3, № 7. P. 560–566.
 42. Hu Y. et al. Stable Large-Area (10×10 cm²) Printable Mesoscopic Perovskite Module Exceeding 10% Efficiency // *Sol. RRL*. John Wiley & Sons, Ltd, 2017. Vol. 1, № 2. P. 1600019.
 43. Qiu L. et al. Hybrid chemical vapor deposition enables scalable and stable Cs-FA mixed cation perovskite solar modules with a designated area of 91.8 cm² approaching 10% efficiency // *J. Mater. Chem. A*. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 7, № 12. P. 6920–6929.
 44. Meroni S.M.P. et al. Scribing Method for Carbon Perovskite Solar Modules. 2020. Vol. 2.
 45. Walter A. et al. Closing the Cell-to-Module Efficiency Gap: A Fully Laser Scribed Perovskite Minimodule With 16% Steady-State Aperture Area Efficiency // *IEEE J. Photovoltaics*. 2018. Vol. 8, № 1. P. 151–155.
 46. Yang M. et al. Highly Efficient Perovskite Solar Modules by Scalable Fabrication and Interconnection Optimization // *ACS Energy Lett*. American Chemical Society, 2018. Vol. 3, № 2. P. 322–328.
 47. Palma A.L. et al. Laser-Patterning Engineering for Perovskite Solar Modules With 95% Aperture Ratio // *IEEE J. Photovoltaics*. 2017. Vol. 7, № 6. P. 1674–1680.
 48. Wilkinson B. et al. Scaling limits to large area perovskite solar cell efficiency // *Prog. Photovoltaics Res. Appl*. John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Vol. 26, № 8. P. 659–674.
 49. Extance A. The reality behind solar power's next star material // *Nature*. 2019. Vol. 570. P. 429–432.
 50. Cheacharoen R. et al. Encapsulating perovskite solar cells to withstand damp heat and thermal cycling // *Sustain. Energy Fuels*. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 2, № 11. P. 2398–2406.
 51. Cheacharoen R. et al. Design and understanding of encapsulated perovskite solar cells to withstand temperature cycling // *Energy Environ. Sci*. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 11, № 1. P. 144–150.
 52. Fu Z. et al. Encapsulation of Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells Enables High Temperature and Long-Term Outdoor Stability // *Adv. Funct. Mater*. John Wiley & Sons, Ltd, 2019. Vol. 29, № 16. P. 1809129.
 53. Bush K.A. et al. 23.6%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability // *Nat. Energy*. 2017. Vol. 2, № 4. P. 17009.
 54. Park N.G., Grätzel M., Miyasaka T. Organic-inorganic halide perovskite photovoltaics:

- From fundamentals to device architectures // *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures*. 2016. 1–366 p.
55. Kumar S., Dhar A. Accelerated Thermal-Aging-Induced Degradation of Organometal Triiodide Perovskite on ZnO Nanostructures and Its Effect on Hybrid Photovoltaic Devices // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8, № 28. P. 18309–18320.
 56. Berhe T.A. et al. Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability // *Energy Environ. Sci.* 2016. Vol. 9, № 2. P. 323–356.
 57. Baumann A. et al. Identification of Trap States in Perovskite Solar Cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 12. P. 2350–2354.
 58. Oga H. et al. Improved understanding of the electronic and energetic landscapes of perovskite solar cells: High local charge carrier mobility, reduced recombination, and extremely shallow traps // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 39. P. 13818–13825.
 59. Roose B. et al. Enhanced efficiency and stability of perovskite solar cells through Nd-doping of mesostructured TiO₂ // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6, № 2.
 60. Abdelmageed G. et al. Mechanisms for light induced degradation in MAPbI₃ perovskite thin films and solar cells Mechanisms for light induced degradation in MAPbI₃ perovskite thin films and solar cells // *Cit. Appl. Phys. Lett. J. Appl. Phys. J. Appl. Phys. J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 109, № 10. P. 233905–185901.
 61. Teh C.H. et al. A review of organic small molecule-based hole-transporting materials for meso-structured organic–inorganic perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4, № 41. P. 15788–15822.
 62. Namatame M. et al. Direct observation of dramatically enhanced hole formation in a perovskite-solar-cell material spiro-OMeTAD by Li-TFSI doping // *Appl. Phys. Lett.* AIP Publishing LLC, 2017. Vol. 110, № 12. P. 123904.
 63. ONOZAWA-KOMATSUZAKI N. et al. Novel Cobalt Complexes as a Dopant for Hole-transporting Material in Perovskite Solar Cells // *Electrochemistry*. 2017. Vol. 85, № 5. P. 226–230.
 64. Jung M.C., Qi Y. Dopant interdiffusion effects in n-i-p structured spiro-OMeTAD hole transport layer of organometal halide perovskite solar cells // *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* 2016. Vol. 31. P. 71–76.
 65. Cacovich S. et al. Elemental Mapping of Perovskite Solar Cells by Using Multivariate Analysis: An Insight into Degradation Processes // *ChemSusChem*. 2016. Vol. 9, № 18. P. 2673–2678.
 66. Li Z. et al. Extrinsic ion migration in perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 10, № 5. P. 1234–1242.

67. Ginting R.T. et al. Degradation mechanism of planar-perovskite solar cells: correlating evolution of iodine distribution and photocurrent hysteresis.
68. Huang D. et al. Perovskite solar cells with a DMSO-treated PEDOT:PSS hole transport layer exhibit higher photovoltaic performance and enhanced durability // *Nanoscale*. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 9, № 12. P. 4236–4243.
69. He M. et al. Meniscus-assisted solution printing of large-grained perovskite films for high-efficiency solar cells // *Nat. Commun.* Nature Publishing Group, 2017. Vol. 8. P. 16045.
70. Subbiah A.S. et al. Inorganic Hole Conducting Layers for Perovskite-Based Solar Cells // *J. Phys. Chem. Lett.* American Chemical Society, 2014. Vol. 5, № 10. P. 1748–1753.
71. Heo J.H. et al. Hysteresis-less inverted $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency // *Energy Environ. Sci.* The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 8, № 5. P. 1602–1608.
72. Yan W. et al. Hole-Transporting Materials in Inverted Planar Perovskite Solar Cells // *Advanced Energy Materials*. 2016. Vol. 6, № 17.
73. Arora N. et al. Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20% // *Science* (80-.). 2017. Vol. 358, № 6364. P. 768–771.
74. Ye S. et al. CuSCN-Based Inverted Planar Perovskite Solar Cell with an Average PCE of 15.6% // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15, № 6. P. 3723–3728.
75. Wang P. et al. Copper iodide as a potential low-cost dopant for spiro-MeOTAD in perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. C*. 2016. Vol. 4, № 2. P. 9003–9008.
76. Sun H. et al. Low-temperature solution-processed p-type vanadium oxide for perovskite solar cells // *Chem. Commun.* The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 52, № 52. P. 8099–8102.
77. Hossain M.I., Alharbi F.H., Tabet N. Copper oxide as inorganic hole transport material for lead halide perovskite based solar cells // *Sol. Energy*. 2015. Vol. 120. P. 370–380.
78. Bu I.Y.Y. et al. Large-area electro-spray-deposited nanocrystalline Cu_xO hole transport layer for perovskite solar cells // *RSC Adv.* The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 74. P. 46651–46656.
79. Tseng Z.-L. et al. Efficient inverted-type perovskite solar cells using UV-ozone treated MoO_x and WO_x as hole transporting layers // *Sol. Energy*. 2016. Vol. 139. P. 484–488.
80. Heo J.H. et al. Efficient and thermally stable inverted perovskite solar cells by introduction of non-fullerene electron transporting materials // *J. Mater. Chem. A*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 5, № 39. P. 20615–20622.
81. Rong Y. et al. Tunable hysteresis effect for perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2017.

82. Corani A. et al. Ultrafast Dynamics of Hole Injection and Recombination in Organometal Halide Perovskite Using Nickel Oxide as p-Type Contact Electrode // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7, № 7. P. 1096–1101.
83. Yao K. et al. A copper-doped nickel oxide bilayer for enhancing efficiency and stability of hysteresis-free inverted mesoporous perovskite solar cells // *Nano Energy.* 2017. Vol. 40. P. 155–162.
84. Park M.-A. et al. Enhanced electrical properties of Li-doped NiO x hole extraction layer in p-i-n type perovskite solar cells // *Curr. Appl. Phys.* 2017.
85. Chen W. et al. Cesium Doped NiOx as an Efficient Hole Extraction Layer for Inverted Planar Perovskite Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7, № 19.
86. Madhu N.T., Radhakrishnan P.K., Linert W. Thermal decomposition study on nickel(ii) complexes of 1,2-(diimino-4'-antipyrinyl)ethane with varying counter ions // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2006. Vol. 84, № 3. P. 607–611.
87. Nichio N.N. et al. Study of the decomposition of supported nickel acetylacetonate by thermal techniques // *Thermochim. Acta.* 2003. Vol. 400, № 1–2. P. 101–107.
88. Gajbhiye N.S., Prasad S. Thermal decomposition of hexahydrated nickel iron citrate // *Thermochim. Acta.* 1996. Vol. 285, № 2. P. 325–336.
89. Fopah Lele A. et al. Thermal decomposition kinetic of salt hydrates for heat storage systems // *Appl. Energy.* 2015. Vol. 154. P. 447–458.
90. De Jesus J.C. et al. Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: An integrated study by TGA, QMS and XPS techniques // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2005. Vol. 228, № 1-2 SPEC. ISS. P. 283–291.
91. Barreto W.J. et al. Characterization and decomposition mechanism of an unusual nickel, thiocyanate and 4-methylpyridine polymeric complex // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2003. Vol. 70, № 2. P. 199–210.
92. Sallam S.A. Synthesis, characterization and thermal decomposition of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes of 3-amino-5-methylpyrazole Schiff-bases // *Transit. Met. Chem.* 2005. Vol. 30, № 3. P. 341–351.
93. Ahmed I.T. Thermal decomposition study on mixed ligand thymine complexes of divalent nickel(II) with dianions of some dicarboxylic acids // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2007. Vol. 80, № 2. P. 383–388.
94. Li X. et al. Thermal decomposition kinetics of nickel(II) and cobalt(II) azo barbituric acid complexes // *Thermochim. Acta.* 2009. Vol. 493, № 1–2. P. 85–89.
95. Katib S.M.A. Thermal decomposition of nickel(II), palladium(II), and platinum(II) complexes of N-allyl-N'-pyrimidin-2ylthiourea // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. Vol. 103,

- № 2. P. 647–652.
96. Marciuš M. et al. Thermal decomposition of hydrated salts of Ni(II)-acetate and Ni(II)-lactate // *J. Mol. Struct. Elsevier*, 2013. Vol. 1044. P. 231–238.
 97. Khalaji A.D., Nikookar M., Das D. Preparation and characterization of nickel oxide nanoparticles via solid state thermal decomposition of dinuclear nickel(II) Schiff base complex [Ni₂(Brsal-1,3-ph)₂] as a new precursor // *Res. Chem. Intermed. Springer Netherlands*, 2015. Vol. 41, № 1. P. 357–363.
 98. Yabuki A. et al. Nickel film synthesized by the thermal decomposition of nickel-amine complexes // *Thin Solid Films*. 2017. Vol. 642. P. 169–173.
 99. Farhadi S., Roostaei-Zaniyani Z. Preparation and characterization of NiO nanoparticles from thermal decomposition of the [Ni(en)₃](NO₃)₂ complex: A facile and low-temperature route // *Polyhedron. Pergamon*, 2011. Vol. 30, № 6. P. 971–975.
 100. Zardetto V. et al. Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2011. Vol. 49, № 9. P. 638–648.
 101. Wu P. et al. Review on Life Cycle Assessment of Energy Payback of Solar Photovoltaic Systems and a Case Study // *Energy Procedia. Elsevier*, 2017. Vol. 105. P. 68–74.
 102. Reed B.R. et al. The aldimine effect in bis(imino)pyridine complexes: non-planar nickel(II) complexes of a bis(aldimino)pyridine ligand // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51, № 30. P. 6496–6499.
 103. Dharmaraj N. et al. Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly(vinyl acetate) precursor // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 2006. Vol. 128, № 1–3. P. 111–114.
 104. You J. et al. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers // *Nat. Nanotechnol.* 2015. Vol. 11, № 1. P. 75–81.
 105. Groeneveld B.G.H.M. et al. Improved efficiency of NiO_x-based p-i-n perovskite solar cells by using PTEG-1 as electron transport layer // *APL Mater.* 2017. Vol. 5, № 7. P. 076103.
 106. Yin X. et al. High efficiency inverted planar perovskite solar cells with solution-processed NiO_x hole contact // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. P. acsami.6b13372.
 107. Wang Q. et al. Effects of Self-Assembled Monolayer Modification of Nickel Oxide Nanoparticles Layer on the Performance and Application of Inverted Perovskite Solar Cells // *ChemSusChem*. 2017. Vol. 10, № 19. P. 3794–3803.
 108. Seo S. et al. An ultra-thin, un-doped NiO hole transporting layer of highly efficient (16.4%) organic–inorganic hybrid perovskite solar cells // *Nanoscale*. 2016. Vol. 8, № 22. P. 11403–11412.

109. Nazli Dİnçer Kaya F. et al. Nickel(II) complexes prepared from NNN type ligands and pseudohalogen: SSSynthesis, structure and thermal decomposition // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. Vol. 92, № 2. P. 617–624.
110. Pease W.R. et al. Surface reduction in low-temperature formation of nickel oxide from different nickel salts. Thermal analysis, surface area, electron microscopy and infrared studies // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* The Royal Society of Chemistry, 1986. Vol. 82, № 3. P. 747.
111. Huba Z.J., Carpenter E.E. Monitoring the Formation of Carbide Crystal Phases during the Thermal Decomposition of 3d Transition Metal Dicarboxylate Complexes // *Dalt. Trans.* 2014. Vol. 43, № 32. P. 12236–12242.
112. Lacerda M.M. et al. Variable-temperature inelastic light scattering spectroscopy of nickel oxide: Disentangling phonons and magnons // *Appl. Phys. Lett.* AIP Publishing LLC, 2017. Vol. 110, № 20. P. 202406.
113. Tientong J. et al. Synthesis of Nickel and Nickel Hydroxide Nanopowders by Simplified Chemical Reduction // *J. Nanotechnol.* Hindawi, 2014. Vol. 2014. P. 1–6.
114. Richardson J.T., Scates R., Twigg M. V. X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier, 2003. Vol. 246, № 1. P. 137–150.
115. Yang‡ Q.-D. et al. Graphene oxide as an efficient hole-transporting material for high-performance perovskite solar cells with enhanced stability // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5, № 20. P. 9852–9858.
116. Zhang J., Pauporté T. Effects of Oxide Contact Layer on the Preparation and Properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for Perovskite Solar Cell Application // *J. Phys. Chem. C.* 2015. Vol. 119, № 27. P. 14919–14928.
117. Thimsen E. et al. Energy Levels, Electronic Properties, and Rectification in Ultrathin p-NiO Films Synthesized by Atomic Layer Deposition // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, № 32. P. 16830–16840.
118. Jlassi M. et al. Optical and electrical properties of nickel oxide thin films synthesized by sol–gel spin coating // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2014. Vol. 21. P. 7–13.
119. Icli K.C., Ozenbas M. Fully metal oxide charge selective layers for n-i-p perovskite solar cells employing nickel oxide nanoparticles // *Electrochim. Acta.* 2018.
120. Shao Y. et al. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar heterojunction solar cells // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. P. 1–7.
121. Meng F. et al. A perylene diimide based polymer: a dual function interfacial material for efficient perovskite solar cells // *Mater. Chem. Front.* The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 1, № 6. P. 1079–1086.

122. Lee K. et al. Enhanced efficiency and air-stability of NiO_x-based perovskite solar cells via PCBM electron transport layer modification with Triton X-100 // *Nanoscale*. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 9, № 42. P. 16249–16255.
123. Pelton M., Bryant G.W. Introduction to metal-nanoparticle plasmonics.
124. Xiang X. et al. Effect of annealing on the optical absorption of Ni nanoparticles in MgO single crystals // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. North-Holland, 2006. Vol. 250, № 1–2. P. 229–232.
125. Xiong Z. et al. Size dependence of plasmon absorption of Ni nanoparticles embedded in BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices // *Appl. Surf. Sci.* North-Holland, 2013. Vol. 268. P. 524–528.
126. Liu Y. et al. Enhancement of photocurrent in an ultra-thin perovskite solar cell by Ag nanoparticles deposited at low temperature // *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 3. P. 1206–1214.
127. Le T.S. et al. All-Slot-Die-Coated Inverted Perovskite Solar Cells in Ambient Conditions with Chlorine Additives // *Sol. RRL*. John Wiley & Sons, Ltd, 2021. P. 2100807.
128. Zhao Y., Zhu K. CH₃NH₃Cl-assisted one-step solution growth of CH₃NH₃PbI₃: Structure, charge-carrier dynamics, and photovoltaic properties of perovskite solar cells // *J. Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118, № 18. P. 9412–9418.
129. Ye J. et al. Defect Passivation in Lead-Halide Perovskite Nanocrystals and Thin Films: Toward Efficient LEDs and Solar Cells // *Angew. Chemie Int. Ed.* John Wiley & Sons, Ltd, 2021. Vol. 60, № 40. P. 21636–21660.
130. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // *Phys. Rev.* American Physical Society, 1953. Vol. 92, № 5. P. 1324.
131. Kirchartz T. et al. Photoluminescence-Based Characterization of Halide Perovskites for Photovoltaics // *Adv. Energy Mater.* John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 10, № 26. P. 1904134.
132. Stranks S.D. et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber // *Science* (80-.). 2013. Vol. 342, № 6156. P. 341–344.
133. Chen Q. et al. The optoelectronic role of chlorine in CH₃NH₃PbI₃ (Cl)-based perovskite solar cells // *Nat. Commun.* Nature Publishing Group, 2015. Vol. 6.
134. Unger E.L. et al. Chloride in lead chloride-derived organo-metal halides for perovskite-absorber solar cells // *Chem. Mater.* American Chemical Society, 2014. Vol. 26, № 24. P. 7158–7165.
135. Lyu M., Park N.G. Effect of Additives AX (A = FA, MA, Cs, Rb, NH₄, X = Cl, Br, I) in

- FAPbI₃ on Photovoltaic Parameters of Perovskite Solar Cells // Sol. RRL. John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 4, № 10. P. 2000331.
136. Colella S. et al. Elusive presence of chloride in mixed halide perovskite solar cells // J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society, 2014. Vol. 5, № 20. P. 3532–3538.
 137. Vet B., Zeman M. Relation between the open-circuit voltage and the band gap of absorber and buffer layers in a-Si:H solar cells // Thin Solid Films. Elsevier, 2008. Vol. 516, № 20. P. 6873–6876.
 138. Caprioglio P. et al. On the Relation between the Open-Circuit Voltage and Quasi-Fermi Level Splitting in Efficient Perovskite Solar Cells // Adv. Energy Mater. 2019.
 139. Sherkar T.S. et al. Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions // ACS Energy Lett. 2017.
 140. Shikoh A.S. et al. On the relation between mobile ion kinetics, device design, and doping in double-cation perovskite solar cells // Appl. Phys. Lett. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2021. Vol. 118, № 9. P. 093501.
 141. Shikoh A.S. et al. Ion Dynamics in Single and Multi-Cation Perovskite // ECS J. Solid State Sci. Technol. The Electrochemical Society, 2020. Vol. 9, № 6. P. 065015.
 142. Shikoh A.S. et al. Assessing mobile ions contributions to admittance spectra and current-voltage characteristics of 3D and 2D/3D perovskite solar cells // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. Elsevier B.V., 2020. Vol. 215. P. 110670.
 143. Beck A., Teboulle M. A fast iterative shrinkage-thresholding algorithm with application to wavelet-based image deblurring // ICASSP, IEEE Int. Conf. Acoust. Speech Signal Process. - Proc. 2009. P. 693–696.
 144. Hansen P.C., Hansen P.C. The L-Curve and its Use in the Numerical Treatment of Inverse Problems // Comput. INVERSE Probl. ELECTROCARDIOLOGY, ED. P. JOHNSTON, Adv. Comput. Bioeng. 2000. Vol. 4. P. 119--142.
 145. Deger C. et al. Lattice strain suppresses point defect formation in halide perovskites // Nano Res. 2022. Springer, 2022. P. 1–6.
 146. Pols M. et al. Atomistic Insights into the Degradation of Inorganic Halide Perovskite CsPbI₃: A Reactive Force Field Molecular Dynamics Study // J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society, 2021. Vol. 12, № 23. P. 5519–5525.
 147. Liu N., Yam C.Y. First-principles study of intrinsic defects in formamidinium lead triiodide perovskite solar cell absorbers // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 20, № 10. P. 6800–6804.
 148. Tan S., Huang T., Yang Y. Defect passivation of perovskites in high efficiency solar cells // JPEen. IOP Publishing Ltd, 2021. Vol. 3, № 4. P. 042003.

149. Heo S. et al. Deep level trapped defect analysis in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by deep level transient spectroscopy // *Energy Environ. Sci.* 2017.
150. Tan H. et al. Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation // *Science* (80-.). American Association for the Advancement of Science, 2017. Vol. 355, № 6326. P. 722–726.
151. Oner S.M. et al. Surface Defect Formation and Passivation in Formamidinium Lead Triiodide (FAPbI₃) Perovskite Solar Cell Absorbers // *J. Phys. Chem. Lett.* American Chemical Society, 2022. Vol. 13, № 1. P. 324–330.
152. Taufique M.F.N. et al. Impact of iodine antisite (IPb) defects on the electronic properties of the (110) CH₃NH₃PbI₃ surface // *J. Chem. Phys.* AIP Publishing LLC/AIP Publishing, 2018. Vol. 149, № 16. P. 164704.
153. Ni Z. et al. Evolution of defects during the degradation of metal halide perovskite solar cells under reverse bias and illumination // *Nat. Energy.* Nature Research, 2022. Vol. 7, № 1. P. 65–73.
154. Motti S.G. et al. Controlling competing photochemical reactions stabilizes perovskite solar cells // *Nat. Photonics* 2019 138. Nature Publishing Group, 2019. Vol. 13, № 8. P. 532–539.
155. Kim G.Y. et al. Large tunable photoeffect on ion conduction in halide perovskites and implications for photodecomposition // *Nat. Mater.* Nature Publishing Group, 2018. Vol. 17, № 5. P. 445–449.
156. Svanström S. et al. Degradation Mechanism of Silver Metal Deposited on Lead Halide Perovskites // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* American Chemical Society, 2020. Vol. 12, № 6. P. 7212–7221.
157. Khenkin M. V. et al. Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures // *Nat. Energy.* 2020.
158. Palma A.L. et al. Laser-Patterning Engineering for Perovskite Solar Modules with 95% Aperture Ratio // *IEEE J. Photovoltaics.* 2017.
159. Bi E. et al. Efficient Perovskite Solar Cell Modules with High Stability Enabled by Iodide Diffusion Barriers. 2019.
160. Christians J.A. et al. Stability at Scale: Challenges of Module Interconnects for Perovskite Photovoltaics // *ACS Energy Lett.* American Chemical Society, 2018. Vol. 3, № 10. P. 2502–2503.
161. Juarez-Perez E.J., Ono L.K., Qi Y. Thermal degradation of formamidinium based lead halide perovskites into sym-triazine and hydrogen cyanide observed by coupled thermogravimetry-mass spectrometry analysis // *J. Mater. Chem. A.* The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 7, № 28. P. 16912–16919.

162. Tzirakis M.D., Orfanopoulos M. Radical reactions of fullerenes: From synthetic organic chemistry to materials science and biology // Chem. Rev. American Chemical Society, 2013. Vol. 113, № 7. P. 5262–5321.