

*На правах рукописи*

Гостищев Павел Андреевич

Cl-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)*

Автореферат диссертации  
для соискания ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.т.н., профессор

Альдо Ди Карло

Москва, 2022

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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 микрон [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 п-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 ( $\text{NiO}_x$ ). Использование тонких пленок  $\text{NiO}_x$  в приборных структурах перовскитных солнечных элементов р-і-п архитектуры обеспечивает высокие значения плотности фотогенерируемого тока значений до  $26 \text{ мА/см}^2$  благодаря минимизации потенциального барьера квази-уровней Ферми ( $E_{f_p}$ ) между поглощающим перовскитным слоем и зарядо-транспортным  $\text{NiO}_x$  [10]. Однако, методы получения тонких пленок  $\text{NiO}$  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  $FA^+$  ( $CH(NH_2)_2^+$ ) 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  $\delta$ -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 ~100 °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  $I-Br$  для перовскитных фотопоглощающих пленок применяется в многопереходных устройствах для подъячеек с высокой ШЗЗ ( $E_g$  1,65-1,85 эВ). Перовскитные пленки на основе  $I-Br$  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  $\text{Cl}^-$  (соли катионов  $\text{A}^+$  и  $\text{B}^+$ ) рассматривались для управления процессом кристаллизации и улучшения морфологии. Роль легирования  $\text{Cl}^-$  в стабилизации ПСЭ и широкоформатных модулей все еще находится в центре внимания исследовательских групп. Сюй и др. продемонстрировали, что  $\text{Cl}^-$ -анионная инженерия (изменение состава  $\text{X}^-$  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  $\text{MACl}$  служит в качестве переходного "стабилизатора" для сохранения кристаллической структуры при формировании светопоглощающей  $\alpha$ -фазы перовскита на основе  $\text{FA}^+$  и подавляет выход летучих компонентов формамидиния из фотопоглощающей пленки [21].

В данной работе представлен новый прекурсор для формирования ДТС  $\text{NiO}_x$  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  $\text{CsFAPbI}_3$  с помощью добавок на основе  $\text{Cl}^-$ . Данное исследование показало, что легирование  $\text{Cl}^-$ -анионами с использованием хлорида цезия ( $\text{CsCl}$ ) 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  $\text{CsFAPbI}_3$  с и без  $\text{Cl}^-$ -анионного замещения.

### **Цель работы**

Повышение стабильности и эффективности планарных p-i-n перовскитных солнечных элементов и модулей  $\text{Cl}^-$ -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  $\text{NiO}_x$  для селективного транспорта зарядов р-типа в перовскитных солнечных элементах.
2. Выбор материала металлических контактов для катодов р-і-п ПСЭ.
3. Определение изменений люминесцентных и оптических свойств тонкопленочных структур  $\text{CsFAPbI}_3$  при введении легирующих добавок  $\text{CsCl}$ .
4. Увеличения срока службы и эффективности солнечных элементов и модулей за счет повышения химической стабильности гетероструктур с  $\text{Cl}$ -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 р-і-п перовскитных солнечных элементах с  $\text{Cl}$ -анионным легированием при постоянном фотонасыщении.

#### **Научная новизна работы**

1. Применен новый органический комплекс трисэтилендиамина ацетата никеля (TED-NiA) для селективно-транспортного слоя р-типа в ПСЭ, позволивший получать тонкопленочные гомогенные сплошные пленки  $\text{NiO}_x$  жидкостными методами нанесения, обеспечивающих КПД фотопреобразователей  $>15\%$ .
2. Разработаны методы хлор анионного замещения в составе тонких пленок перовскита  $\text{CsFAPbI}_3$  для повышения приборных характеристик фотопреобразователей и фазового состава поглощающих слоев.
3. Определены типы точечных заряженных дефектов в р-і-п приборных структурах фотопреобразователей на основе перовскита  $\text{CsFAPbI}_3$  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  $\text{CsFAPbI}_3$  с органическими зарядо-транспортными материалами, а также влияние типа приборной гетероструктуры на динамику фазовой сегрегации при хлор-анионом 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  $\text{NiO}_x$ .

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  $\text{Cl}^-$ -анионное замещение для получения составов  $\text{Cs}_{0,2}\text{FA}_{0,8}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  с различными концентрациями  $\text{Cl}^-$ , которые вводились путем замены соли прекурсора  $\text{CsI}$  на  $\text{CsCl}$  с сохранением стехиометрических пропорций. Электрон-транспортными слоями (ЭТС) выступали полимер на основе фуллерена  $\text{PC}_{60}\text{BM}$  (метилвый эфир фенил- $\text{C}_{60}$ -масляной кислоты) и фуллерены  $\text{C}_{60}$ . В качестве тыльного металлического контакта использовались  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  и  $\text{Cu}$ .

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  $\text{NiO}_x$  с низкотемпературным отжигом ( $300^\circ\text{C}$ ). 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  $\text{CsCl}$  в химический состав перовскита. Повышен уровень фотолюминесценции 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 ( $6\text{ см}^2$ ), 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  $6\text{ см}^2$  с 15,34 % до 17,08 % и изготовить модуль с площадью  $35\text{ см}^2$ , 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  $\text{CsCl}$  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  $\text{CsPbI}_3$  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 (MAPPIC-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](https://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.

### Содержание работы

Во **ВВЕДЕНИИ** сформулированы актуальность темы диссертации, текущее состояние научных исследований по теме, поставлены цели и задачи и оценена значимость исследования.

В **ГЛАВЕ 1** был проведен аналитический обзор литературы по тематике перовскитных солнечных элементов в котором была рассмотрена кристаллическая структура металлоорганических халькогенидных перовскитов и изучены основные преимущества и недостатки различных катионных и анионных составов.

Однокатионные перовскиты на основе катиона метиламина  $MA^+$  ( $MAPbI_3$ ) являются на данный момент наиболее изученным составом демонстрирующие КПД  $> 21\%$ , однако исследования механизмов деградации указывают на малую термическую стабильность катиона, который разлагается на летучие компоненты при температуре выше  $55^\circ C$ . Состав  $FAPbI_3$  на основе формамидиния ( $FA^+$ ) обладает высокой термостабильностью более  $140^\circ C$ , однако большой ионный радиус катиона делает светопоглощающую  $\alpha$ -фазу перовскита нестабильной при комнатной температуре. Исследование состава  $CsPbI_3$  показали, что стабильность устройств на основе цезия лучше, чем на органическом катионе метиламина. Однако, эффективность таких устройств остается меньше из-за ширины ШЗЗ  $1,73$  эВ, которая неидеально соответствует солнечному спектру. Таким образом данный состав более предпочтителен для использования в качестве широкозонного материала в tandemных структурах, чем в одиночных солнечных элементах.

Изучение стратегии использования смешанных составов катионов и анионов продемонстрировало, что это позволяет комбинировать преимущества катионов избегая их

недостатков благодаря возможности тонкой настройке ШЗЗ, фактора Гольдшмидта и контролю процессов кристаллизации пленок. Таким образом, добавление катиона  $\text{Cs}^+$  к  $\text{FA}^+$  подавляет примеси  $\delta$ -фазы («неперовскитная» фаза неприменимая в фотовольтаике), снижает температуру фазового перехода  $\delta$ - $\alpha$  и позволяет повысить однородность размеров зерен. Мультикатионные перовскиты также более устойчивы к изменениям условий среды во время процесса изготовления, обеспечивают воспроизводимость процесса, что является большим шагом для индустриализации ПСЭ.

Также была рассмотрена физика работы ПСЭ, преимущества и недостатки различных используемых архитектур ПСЭ. Была изучена специфика методов масштабирования перовскитных технологий до широкоформатных модулей. Рассмотрены основные технологические процессы создания последовательно соединенных подъячеек и критические факторы, влияющие на воспроизводимость процессов, эффективность и стабильность перовскитных солнечных модулей (ПСМ).

В ГЛАВЕ 2 были описаны архитектуры p-i-n перовскитных солнечных элементов и модулей, использованных в последующих главах работы. Указаны использованные в работе материалы, методы получения растворов, а также полные маршруты нанесений дырочно-транспортных слоев, перовскитных фотопоглощающих слоев с различными составами, электрон-транспортных слоев, верхних металлических контактов и методику инкапсуляции. Также были продемонстрированы технология паттернирования подложек и реализация последовательного соединения подъячеек в ПСМ для полученных устройств малой активной площадью  $0,14 \text{ см}^2$  и модулей с четырьмя подъячейками и апертурной активной площадью  $6 \text{ см}^2$ , а также семью подъячейками и апертурной активной площадью  $35 \text{ см}^2$ .

Для исследования оптических и структурных свойств тонких пленок для солнечных элементов были использованы методы, такие как: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) для исследования морфологии поверхности пленок и распределения размеров зерен; измерение спектров поглощения для определения интенсивности поглощения перовскитных слоев, определения ШЗЗ и энергии Урбаха; спектров фотolumинесценции для сравнения интенсивностей излучательной рекомбинации и тушения фотolumинесценции (ФЛ) на многослойных структурах; спектров времяз разрешенной фотolumинесценции (ВРФЛ) для определения времени жизни носителей зарядов в перовскитных пленках.

Исследование транспортных и приборных характеристик ( $U_{\text{х.х.}}$ ,  $J_{\text{к.з.}}$ , ФЗ и КПД), перовскитных фотопреобразователей изучалось методами измерений световых ВАХ при освещении солнечным симулятором класса AAA (стандарт  $1,5 \text{ AMG } 100 \text{ мВт/см}^2$ ), спектров

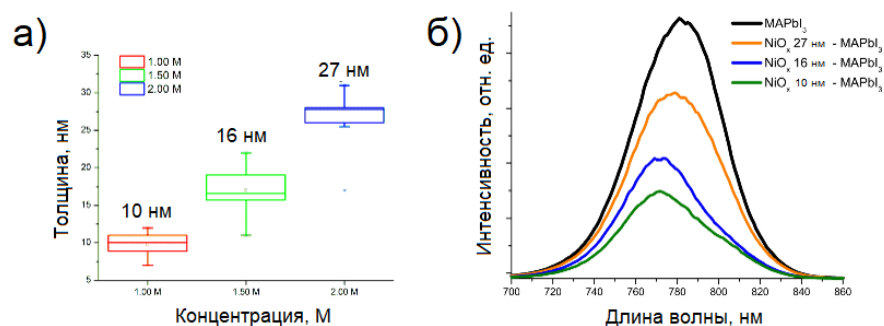
внешней квантовой эффективности, спектроскопии переходных глубоких уровней (СПГУ), спектроскопии фотоиндуцированного напряжения холостого хода (СФИН) и спектроскопии адмиттанса (AS). Данные измерения проводились в газовом криостате с диапазоном температур 77 – 400 К.

Анализ стабильности приборных характеристик перовскитных фотопреобразователей производился методом измерений точки максимальной мощности для инкапсулированных устройств в условиях освещения прожектором LED спектра с мощностью излучения 100 мВт/см<sup>2</sup>.

Для исследования химической и структурной стабильности многослойных гетероструктур для ПСЭ использовались методы рентгенофазового анализа (XRD) и ИК-Фурье спектроскопия (FTIR). Многослойные приборные структуры без инкапсуляции находились в условиях освещения прожектором LED спектра (100 мВт/см<sup>2</sup>, 6000 К) в атмосфере аргона, расположенные на лабораторной плитке с резистивным нагревом при температуре 60 °С.

В **ГЛАВЕ 3** приведены исследования комплекса TED-NiA в качестве нового и легко синтезируемого прекурсора для нанесения наноразмерного слоя NiO<sub>x</sub>, используемого в качестве ДТС. Была проведена тщательная характеристика материала прекурсора NiO<sub>x</sub> и пленки NiO<sub>x</sub>, включая: термогравиметрический анализ (ТГА), ИК Фурье-спектроскопию (FTIR), комбинационное рассеяние света, Оже-спектроскопию, рентгеновскую дифракцию (XRD), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и фотолюминесценцию (ФЛ).

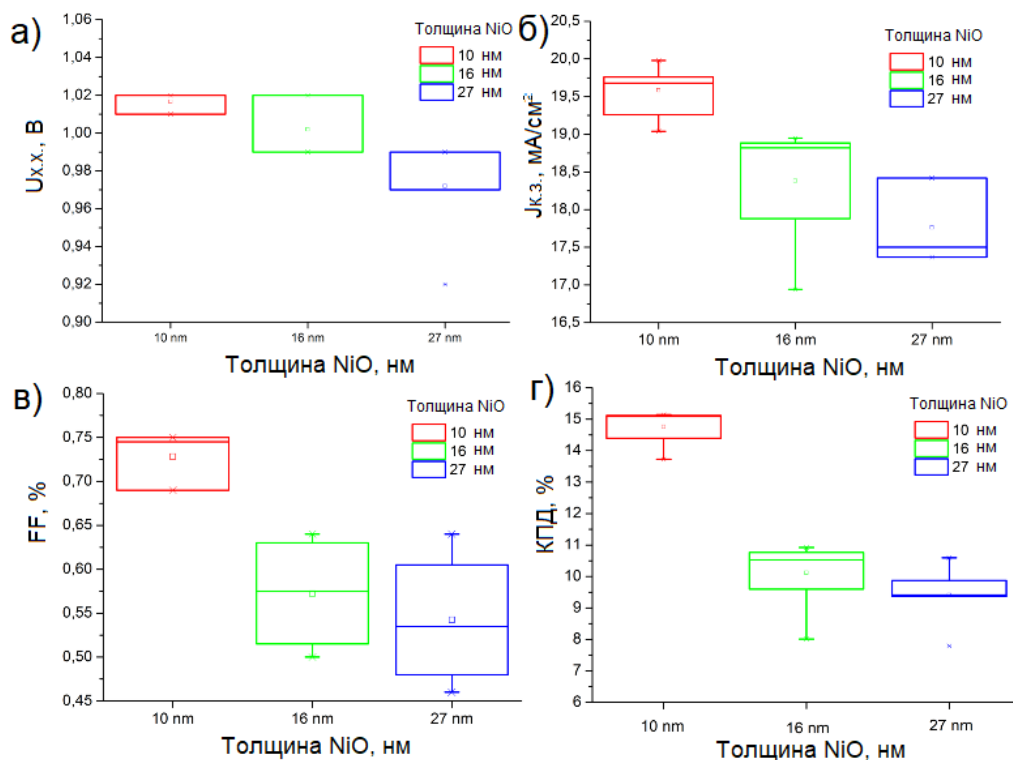
Толщина слоя NiO<sub>x</sub> варьировалась от 27 нм до 10 нм путем изменения концентрации прекурсора TED-NiA от 1,0 М до 2,0 М соответственно. Зависимость между концентрацией прекурсора и конечной толщиной пленки представлена на рисунке 1а. Дальнейшее уменьшение концентрации TED-NiA не обеспечило сплошной пленки ДТС, что не позволило ее применение для ПСЭ. Для того чтобы оценить свойства NiO<sub>x</sub> по экстракции дырок, были измерены спектры ФЛ на стекле/FTO (оксид олова, легированный фтором)/NiO<sub>x</sub>/MAPI<sub>3</sub> для различных толщин слоя NiO<sub>x</sub>. Как показано на рисунке 1б, присутствие NiO<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> ДТС, а наиболее высокое тушение ФЛ для самого тонкого слоя NiO<sub>x</sub> связано с уменьшением сопротивления NiO за счет уменьшения толщины ДТС.



(а) Зависимость толщины  $\text{NiO}_x$  от концентрации раствора TED-NiA; (б) Спектр фотолуминесценции для различных толщин  $\text{NiO}_x$

Рисунок 1 – Толщина пленок  $\text{NiO}_x$  и спектры фотолуминесценции пленок  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{NiO}_x/\text{MAPbI}_3$

Несмотря на наличие примесей углерода и металлического никеля в слое  $\text{NiO}_x$ , было достигнуто КПД  $> 15\%$  путем оптимизации толщины  $\text{NiO}_x$  до 10 нм (рисунок 2). Увеличение КПД за счет уменьшения толщины  $\text{NiO}_x$  было достигнуто благодаря: 1) увеличению ФЗ (до 0,77) за счет уменьшения последовательного сопротивления с  $9,94 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  для 27 нм  $\text{NiO}_x$  до  $4,61 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  для 10 нм  $\text{NiO}_x$  и 2) увеличению  $J_{\text{к.з.}}$  за счет улучшения переноса заряда на границе раздела перовскит/  $\text{NiO}_x$ .



а)  $U_{\text{хх}}$ ; б)  $J_{\text{кз}}$ ; в) ФЗ; г) КПД

Рисунок 2 – Статистика выходных ВАХ устройств при различных толщинах  $\text{NiO}_x$  ДТС

В ГЛАВЕ 4 был разработан процесс легирования двухкатионного перовскита  $\text{CsFAPbI}_3$  анионами хлора для повышения выходных характеристик устройств и стабильности. Были проведены исследования влияния Cl-легирования на полупроводниковые свойства тонких пленок  $\text{CsFAPbI}_3$ , а также приборные характеристики солнечных элементов на их основе.

Тонкопленочные перовскитные слои изготавливались с использованием метода центрифугирования. Для состава перовскита  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  использовался  $\text{CsCl}$ , замещавший  $\text{CsI}$  в стехиометрической пропорции. Сначала было проведено исследование морфологии и оптических свойств нанесенных методом жидкофазного осаждения пленок  $\text{CsFAPbI}_3$  и  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ . Для оценки морфологии поверхности перовскитных пленок использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) рисунок 3а,б. Для эталонного перовскита с составом  $\text{CsFAPbI}_3$  были получены средние размеры зерен (рассчитанные из нормального распределения по изображениям СЭМ) на уровне 120 нм, тогда как для пленок  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  это значение увеличилось до 190 нм (рисунок 3в). Толщина изготовленных перовскитных пленок составила  $577 \text{ нм} \pm 13 \text{ нм}$  для состава  $\text{CsFAPbI}_3$  и  $566 \text{ нм} \pm 6 \text{ нм}$  для состава, легированного Cl. Структурный анализ пленок показал, что введение хлора в  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  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'. Различия в относительной интенсивности пиков перовскита и ИТО на рентгенограммах (рисунок 3г) объясняются различиями в толщине пленки и размере зерен. Пленка  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , имеет меньшую ширину на половине максимальной высоты (FWHM) своих пиков по сравнению с  $\text{CsFAPbI}_3$  пленкой.

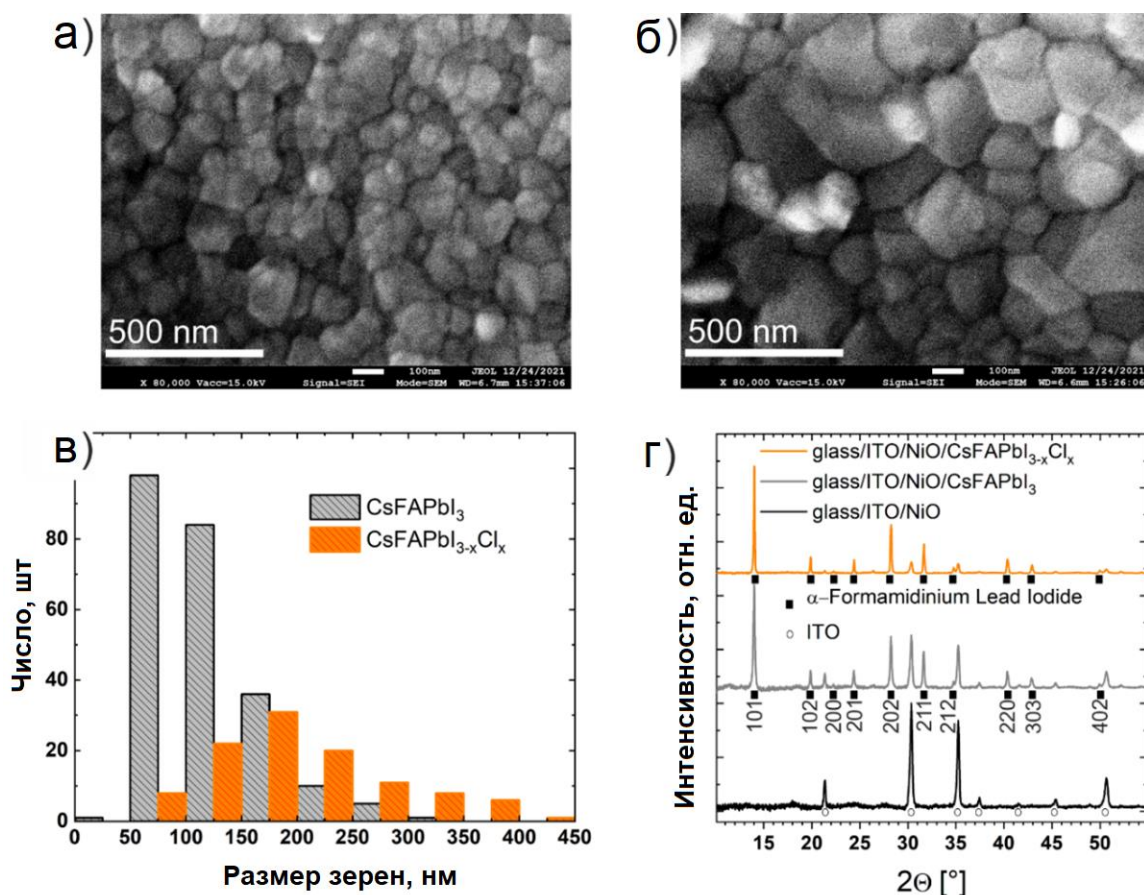


Рисунок 3 – СЭМ изображения пленок CsFAPbI<sub>3</sub> (а) и CsFAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> (б), распределение зерен по размерам (в), спектры XRD пленок CsFAPbI<sub>3</sub> и CsFAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> (г)

Чтобы оценить влияние анионного замещения на оптические свойства изготовленных перовскитных пленок, были измерены спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) (рисунок 4). Значения ШЗЗ в пленках CsFAPbI<sub>3</sub> и CsFAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>, определенные по краю поглощения, составили 1,538 эВ и 1,559 эВ соответственно. Таким образом, анионное замещение, осуществленное с помощью добавки CsCl, обеспечило небольшое смещение в коротковолновую часть спектра (~0,021 эВ) по отношению к перовскиту CsFAPbI<sub>3</sub>. Спектры ФЛ показали одиночные и симметричные пики для обеих конфигураций перовскита со сдвигом в коротковолновую область (~0,015 эВ) для CsFAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>, что близко к данным поглощения. В то же время интенсивность ФЛ в пленках CsFAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> увеличилась почти в 2 раза по сравнению с нелегированным перовскитом. Это связано с эффектом уменьшения поверхности границ зерен для пленок CsFAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> из-за большего среднего размера зерна по сравнению с CsFAPbI<sub>3</sub>. В результате влияние процессов безызлучательной рекомбинации, вызванных точечными дефектами, уменьшилось. Чтобы количественно оценить влияние хвостов локализованных состояний (энергии Урбаха), были рассчитаны соответствующие значения энергий ( $E_u$ ). Значение

энергии Урбаха для CsFAPbI<sub>3</sub> составило 0,021 эВ, в то время как для пленки перовскита, легированного Cl, это значение немного уменьшилось до 0,019 эВ. Измерения ВРФЛ (рисунок 4б) показали, что использование легирования Cl для CsFAPbI<sub>3</sub> увеличивает время жизни с 87,83 нс до 99,23 нс (+13 % соответственно). Эти результаты показали, что замещение Cl-анионами может эффективно подавлять безызлучательную рекомбинацию, вызванную ловушками, за счет уменьшения плотности дефектов.

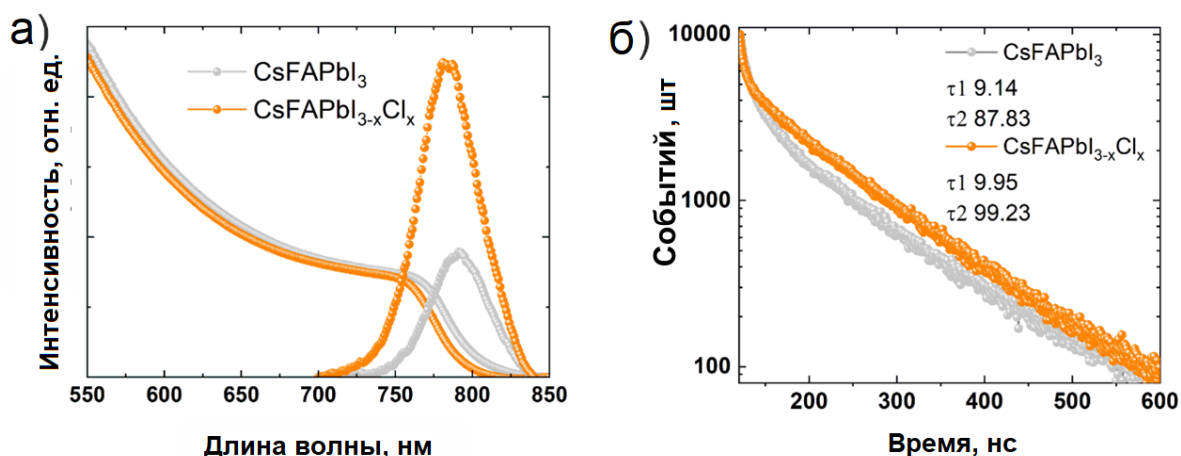


Рисунок 4 – Спектры поглощения и ФЛ (а), спектры ВРФЛ в перовскитных пленках CsFAPbI<sub>3</sub> и CsFAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> (б)

В дополнение к характеристике тонких пленок перовскита были изготовлены ПСЭ с инвертированной (p-i-n) планарной архитектурой: стекло/ITO/ NiO<sub>x</sub>/перовскит/C<sub>60</sub> /BCP /Cu. Для исследования выходных параметров ПСЭ на основе CsFAPbI<sub>3</sub> (эталонный) и CsFAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> (Cl-легированный) были проведены измерения ВАХ в стандартных условиях при освещении на солнечном симуляторе (класс AAA, 1,5 AMG). Легирование Cl пленок CsFAPbI<sub>3</sub> привело к увеличению фотоэлектрических параметров ПСЭ. Как показано на рисунке 5а, Cl-легированные ПСЭ достигли эффективности 20,13 %, а эталонные устройства показали только 18,06 %. Анализ спектров ВКЭ для изготовленных ПСЭ (рисунок 5б) продемонстрировал более высокий уровень преобразования для устройств на основе CsFAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> с пиковым значением 88 % при 570 нм. Специфический сдвиг края поглощения в коротковолновую часть спектра (~0,017 эВ) был воспроизведен в спектрах ВКЭ для ПСЭ, легированных Cl, относительно данных поглощения и ФЛ, измеренных для перовскитных пленок. Расчет значений J<sub>кз</sub> после интегрирования спектров ВКЭ дал значения 22,1 мА/см<sup>2</sup> для ПСЭ CsFAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> и 21,2 мА/см<sup>2</sup> для CsFAPbI<sub>3</sub>, что хорошо согласовалось с данными ВАХ.

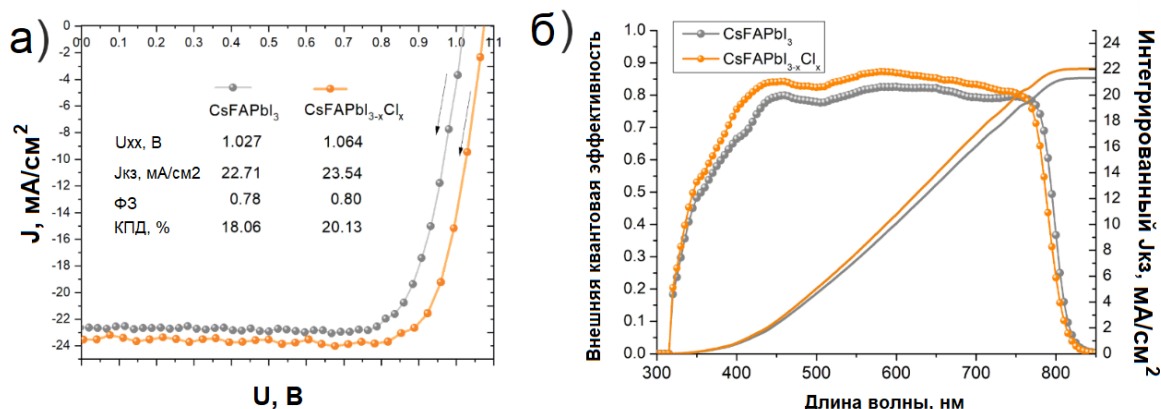


Рисунок 5 – Выходные характеристики ПСЭ малой площади ( $0,14 \text{ см}^2$ ) на основе  $\text{CsFAPbI}_3$  и  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , кривые ВАХ для лучших устройств (а), спектры внешней квантовой эффективности (б)

Чтобы оценить возможность масштабирования процессов нанесения перовскитных пленок с  $\text{Cl}^-$ -анионным замещением, были изготовлены ПСМ с активной площадью  $6,08 \text{ см}^2$  (4 подъячейки). Характеристики ВАХ наилучшего модуля и изображение устройства представлены на рисунке 6. Стандартное отклонение значений выходных параметров фотоэлектрических элементов для ПСМ обеих исследуемых конфигураций представлено в таблице 1. Разница между характеристиками ПСМ на основе  $\text{CsFAPbI}_3$  и  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  продемонстрировали те же тенденции, что и для устройств малой площади с увеличением среднего КПД с  $\sim 13,45 \%$  до  $15,45 \%$ . Основное влияние на улучшение КПД оказало увеличение значений  $J_{\text{кз}}$  и  $\Phi\text{З}$  (прирост  $\sim 11,2 \text{ мА}$  и  $0,04$  к средним значениям соответственно). Более высокая эффективность сбора заряда в ПСМ на основе  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  по сравнению с эталонными устройствами демонстрирует преимущества использования анионов  $\text{Cl}^-$  для снижения потерь энергии.

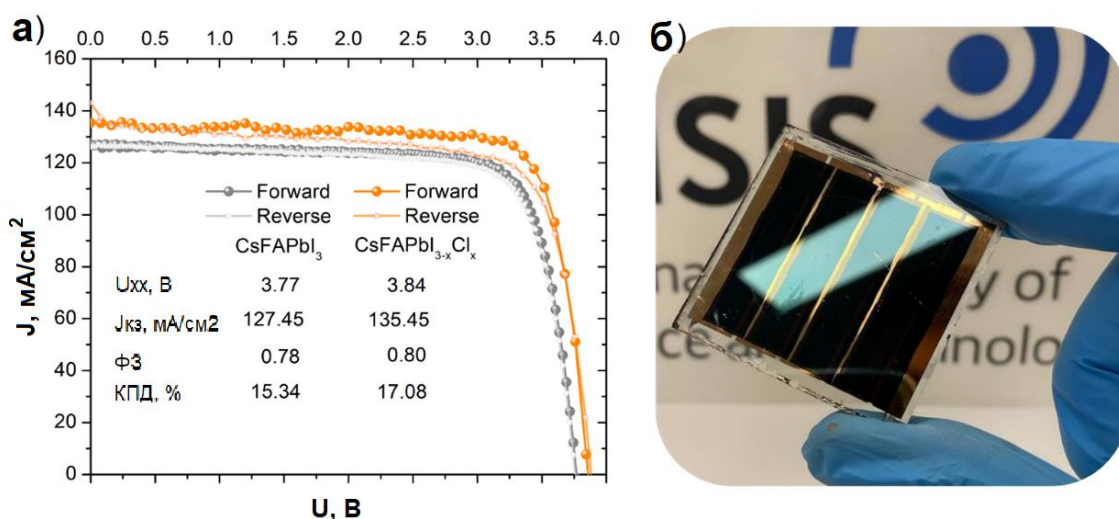


Рисунок 6 – Выходные характеристики перовскитных мини-модулей на основе  $\text{CsFAPbI}_3$  и  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  (а); фотоизображение изготовленного мини-модуля (б)

Таблица 1 – Выходные фотоэлектрические параметры изготовленного ПСМ с активной площадью  $6,08 \text{ см}^2$

| Конфигурация абсорбера            |  | $U_{\text{xx}}$ [В]    | $I_{\text{кз}}$ [ $\text{мА/см}^2$ ] | $\Phi_3$               | КПД [%]                 | $P_{\text{макс}}$ [мВт]  |
|-----------------------------------|--|------------------------|--------------------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| $\text{CsFAPbI}_3$                |  | 3.82<br>( $\pm 0.09$ ) | 123.78<br>( $\pm 3.87$ )             | 0.70<br>( $\pm 0.08$ ) | 13.45<br>( $\pm 1.35$ ) | 328.09<br>( $\pm 32.7$ ) |
| $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ |  | 3.83<br>( $\pm 0.12$ ) | 134.96<br>( $\pm 6.26$ )             | 0.74<br>( $\pm 0.05$ ) | 15.72<br>( $\pm 0.98$ ) | 382.24<br>( $\pm 24.1$ ) |

Также были изготовлены увеличенные ПСМ с 7 подъячейками и активной площадью  $35,0 \text{ см}^2$  и проанализирована разница в КПД (рисунок 7).

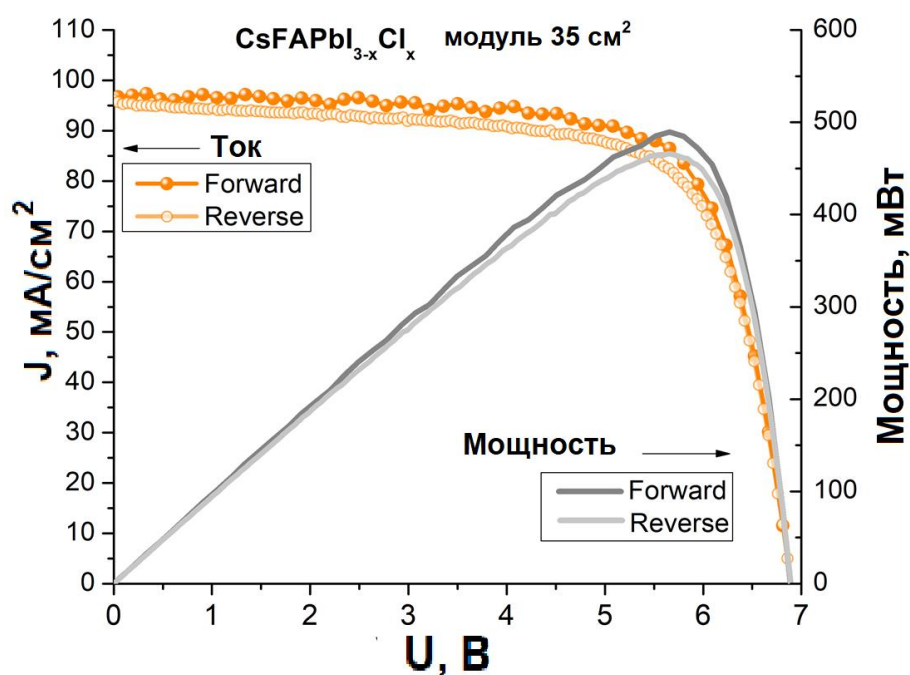


Рисунок 7– Выходные характеристики перовскитного модуля  $35 \text{ см}^2$  на основе  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

Как и в мини-модульной конфигурации, добавление Cl в состав  $\text{CsFAPbI}_3$  продемонстрировало существенное преимущество для снижения потерь мощности при увеличении масштаба, которые происходят из-за ловушек и более высокого последовательного сопротивления.

В ГЛАВЕ 5 представлены данные вклада подвижных ионов в транспорт носителей зарядов в двухкатионных структурах  $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$  p-i-n солнечных элементов с  $\text{NiO}_x$  в качестве ДТС и ЭТС сформированными РСВМ или  $\text{C}_{60}$ . Измерения проводились с помощью разработанного набора методов, включающего спектроскопию адмиттанса AS, спектроскопию переходных глубоких уровней с прямой (СПГУ) и обратной (ОСПГУ) последовательностью смещения/импульса и спектроскопию фотоиндуцированного напряжения холостого хода  $U_{xx}$  (C). Результаты показали, что амплитуды зеркальных пиков в СПГУ/ОСПГУ, являющихся отличительной чертой подвижных ионов, сильно уменьшились при переходе от РСВМ к  $\text{C}_{60}$  и еще больше уменьшаются при добавлении Cl в состав перовскита. Аналогичный эффект наблюдался в спектрах PIVTS, отслеживающих изменения длительных релаксаций  $U_{xx}$  с температурой. Энергии активации пиков в спектрах СПГУ, PIVTS и низкочастотного адмиттанса близки друг к другу. Результаты показывают, что изменение типа ЭТС с РСВМ на  $\text{C}_{60}$  и добавление Cl в перовскитные чернила для улучшения кристаллизации привело к ослаблению негативного влияния подвижных ионов, что коррелировало с наблюдаемыми изменениями в эффективности и стабильности ПСЭ.

Также было исследовано изменение численных параметров дефектов для ПСЭ  $\text{CsFAPbI}_3$  и  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  при непрерывном световом насыщении. Было обнаружено три вида заряженных дефектов в ПСЭ на основе перовскита  $\text{CsFAPbI}_3$ : 0,41 эВ, извлеченных из адмиттанса (вакансии йода ( $V_I$ )); 0,37 эВ, извлеченных из СПГУ (дефекты замещения ( $I_{FA}$ ) или вакансии цезия ( $V_{Cs}$ )), и 0,76 эВ, извлеченных из ОСПГУ (дефекты замещения Pb ( $I_{Pb}$ ) или внедрения I ( $I_i$ )). Дефекты в перовските с Cl-анионным замещением продемонстрировали различные энергетические уровни: 0,42 эВ, извлеченные из адмиттанса (вакансии I ( $V_I$ )); 0,53 и 0,57 эВ (вакансии FA ( $V_{FA}$ )), извлеченные из СПГУ и ОСПГУ соответственно (таблица 1). Предполагается, что устранение дефектов замещения  $I_{Pb}$  в образцах ПСЭ с содержанием Cl значительно уменьшило влияние безызлучательной рекомбинации на ВАХ прибора и улучшило эффективность переноса заряда.

Таблица 1 – Концентрации ловушек и энергии активации для  $\text{CsFAPbI}_3$  и  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  образцов до и после светового насыщения

| Образец            | Метод     | До стресс-теста                   |                        |                         | После 650 ч стресс-теста          |                        |                         |
|--------------------|-----------|-----------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------------|------------------------|-------------------------|
|                    |           | Концентрация ( $\text{см}^{-3}$ ) | Энергия активации (эВ) | Возможное происхождение | Концентрация ( $\text{см}^{-3}$ ) | Энергия активации (эВ) | Возможное происхождение |
| $\text{CsFAPbI}_3$ | Адмиттанс | -                                 | 0.41                   | $V_I$                   | -                                 | 0.45                   | $V_I$                   |

|                                        |           |                      |      |                       |                      |      |                 |
|----------------------------------------|-----------|----------------------|------|-----------------------|----------------------|------|-----------------|
|                                        | PCГУ      | $4.33 \cdot 10^{12}$ | 0.37 | $I_{FA}$ или $V_{Cs}$ | $1.39 \cdot 10^{13}$ | 0.64 | $V_I$ или $I_i$ |
|                                        | ОРСГУ     | $1.25 \cdot 10^{14}$ | 0.76 | $I_{Pb}$ или $I_i$    | $1.93 \cdot 10^{14}$ | 0.62 | $V_I$ или $I_i$ |
| CsFAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> | Адмиттанс | -                    | 0.42 | $V_I$                 | -                    | 0.43 | $V_I$           |
|                                        | PCГУ      | $5.63 \cdot 10^{13}$ | 0.53 | $V_{FA}$              | $2.93 \cdot 10^{14}$ | 0.41 | $V_I$           |
|                                        | ОРСГУ     | $2.13 \cdot 10^{14}$ | 0.57 | $V_{FA}$              | $9.44 \cdot 10^{14}$ | 0.29 | $V_{Cs}$        |

После 650 часов непрерывного светового насыщения уровни энергии дефектов, рассчитанные на основе СПГУ и ОСПГУ, были значительно смещены в обеих конфигурациях устройств. В ПСЭ на основе CsFAPbI<sub>3</sub> были обнаружены ловушки на уровнях 0,62 и 0,64 эВ ( $V_I$  или  $I_i$ ). Для приборов на основе CsFAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> значения энергии активации уменьшились до 0,41 эВ ( $V_I$ ) и 0,29 эВ ( $V_{Cs}$ ). Cl-анионное замещение, реализованное для ПСЭ CsFAPbI<sub>3</sub>, подавляет образование дефектов замещения ( $I_{Pb}$  и  $I_{FA}$ ) и дефектов внедрения йода  $I_i$ , которые могут вызвать неблагоприятные фазовые переходы  $\alpha$ - $\delta$ , которые приводят к образованию неперовскитной  $\delta$ -фазы и коррозии на границах раздела перовскит/C<sub>60</sub>. Комплексное исследование концентрации и энергии активации точечных дефектов показало, что замещение Cl-анионами изменяет механизмы дефектообразования, подавляя образование глубоких дефектов замещения  $I_{Pb}$  и внедрения  $I_i$ , при этом основными типами точечных дефектов становятся вакансии I, и Cs, что задерживает динамику структурной деградации в ПСЭ. Однако несмотря на увеличение структурной стабильности перовскита при введении анионов хлора, дефекты вакансий ( $V_I$ ,  $V_{Cs}$ ) остаются критическим фактором для длительной стабильности ВАХ ПСЭ на основе двойных катионных композиций. Настоящая работа выявляет критические факторы использования Cl-анионного замещения и стабилизации ВАХ устройства.

В ГЛАВЕ 6 описаны исследования по определению оптимального верхнего металлического контакта ПСЭ. Устройства с архитектурой стекло/ITO (оксид индия, легированный оловом)/NiO<sub>x</sub>/CsFAPbI<sub>3</sub>/PC<sub>60</sub>BM/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 8) 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 T<sub>80</sub> (стандарт срока службы солнечных элементов, при котором сохраняется более 80 % от начальной мощности). Это объясняется пассивацией перовскитных зерен слоем PbI<sub>2</sub>, который образовывался в результате

разложения перовскита под действием факторов окружающей среды, таких как влияние влажности воздуха и кислорода.

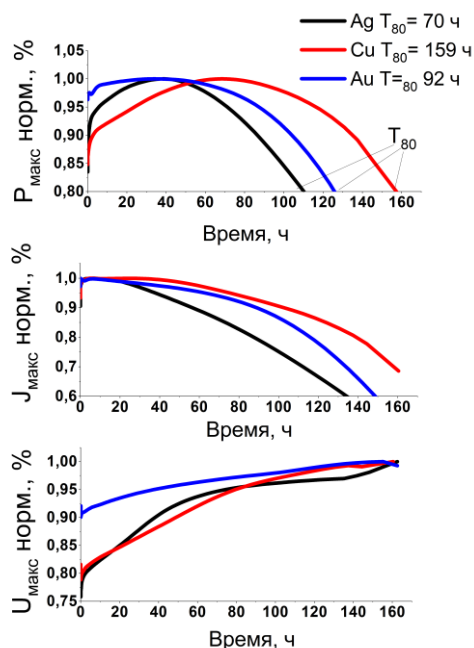


Рисунок 8 – Измерения МРРТ для p-i-n ПСЭ с верхним электродом Ag, Cu, Au

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.

Также описаны результаты испытаний приборов и многослойных структур в процессе изучения стабильности ВАХ устройств. Были проведены испытания на стабильность в атмосфере воздуха для инкапсулированных устройств в соответствии с протоколом ISOS-L-2. Стабильность ВАХ устройств оценивалась при непрерывном световом насыщении в условиях точки максимальной мощности, температура образцов измерялась на уровне  $63 \pm 1,5$  °C. Фотостресс-тесты проводились до достижения периода  $T_{80}$ , который является временем достижения 80 % от начальной максимальной мощности. Относительные изменения  $P_{\text{макс}}$  для испытанных ячеек и модулей малой площади представлены на рисунке 9.

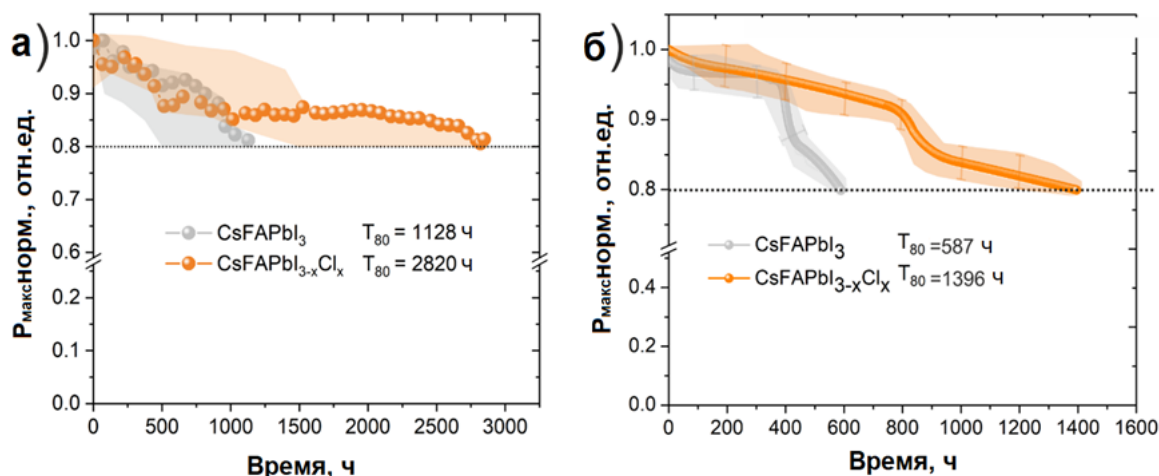


Рисунок 9 – Отслеживание точки максимальной мощности для ПСЭ малых площадей –  $0,14 \text{ см}^2$  (а) и модулей –  $6,08 \text{ см}^2$ ; (б) для устройств на основе  $\text{CsFAPbI}_3$  и  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , соответственно

Как показали результаты измерений, стабильность при световом насыщении ПСЭ и ПСМ легированных Cl была многократно увеличена. Период  $T_{80}$  для эталонных ПСЭ был получен на уровне 1128 часов, а приборы  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  продемонстрировали значительное увеличение стабильности мощности до 2820 часов (в 2,5 раза больше по сравнению с легированным  $\text{CsFAPbI}_3$ ). Испытания стабильности для ПСМ ( $6,08 \text{ см}^2$ ) продемонстрировали аналогичные тенденции в условиях отслеживания точки максимальной мощности. ПСМ на основе  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  показали период  $T_{80}$  близкий к 1400 часам, в то время как эталонные ПСМ продемонстрировали гораздо более быстрое снижение  $P_{\text{max}}$  с  $T_{80}$  на уровне 587 часов.

Чтобы изучить механизмы стабилизации ПСЭ, легированных хлором, были исследованы изменения структурных свойств и возможные химические взаимодействия в многослойной структуре устройства при непрерывном световом и тепловом воздействии. Данные измерений XRD устройств  $\text{CsFAPbI}_3$  и  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  (рисунок 10) были проведены после 350 и 700 часов выдержки на свету. В начале измерений структуры без Cl-анионного замещения, помимо пиков ИТО и перовскита на XRD-диаграмме, также показали небольшое количество фазы  $\text{PbI}_2$ . Устройства, легированные хлором, не имели данного пика до обработки светом. После 350 часов выдержки началось образование фазы  $\text{CsPbI}_3$  в устройствах без добавки хлора, в то время как устройства с составом  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  демонстрируют очень слабый пик фазы  $\text{CsPbI}_3$ . Пик  $\text{PbI}_2$  плоскости (001) в случае устройств с  $\text{CsFAPbI}_3$  повысил интенсивность после 700 ч выдержки на свету. XRD спектры пленок

легированных хлором, покрытых слоями C60/BCP или C60/BCP/Cu, показали наименьшее количество фаз  $\text{PbI}_2$  и  $\text{CsPbI}_3$  после 700 часов выдержки на свету по сравнению с  $\text{CsFAPbI}_3$  без хлора.

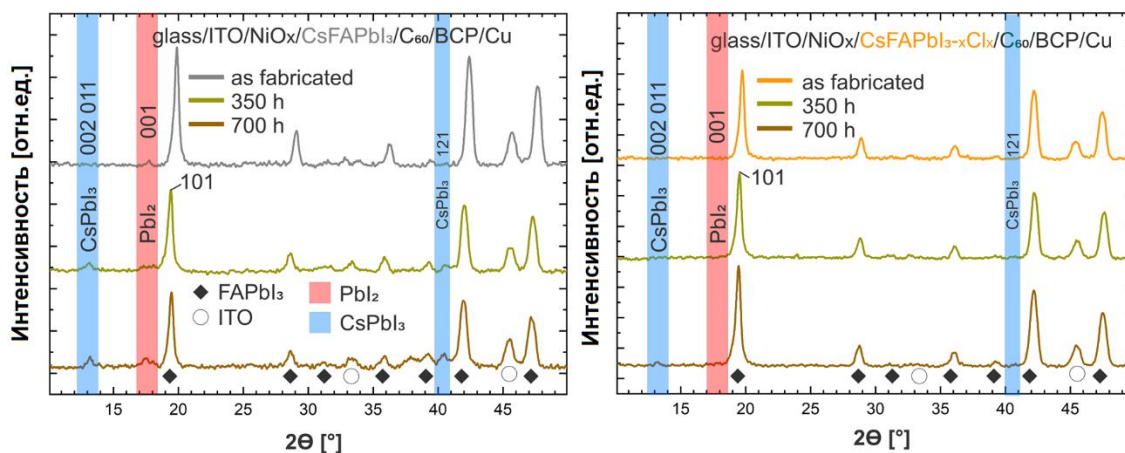


Рисунок 7 – Сравнение фазового состава ПСЭ до и после 350 и 700 часов выдержки на свету для перовскита  $\text{CsFAPbI}_3$  и перовскита  $\text{CsFAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

В **ЗАКЛЮЧЕНИИ** диссертации подведены итоги проведенных исследований, показаны наиболее значимые полученные результаты и основные выводы.

## Заключение

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

Введение добавок  $\text{CsCl}$  в структуру  $\text{CsFAPbI}_3$  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  $6 \text{ см}^2$ ) с 15,34 % до 17,08 %.

Комплексное исследование изменения численных параметров дефектов для ПСЭ  $\text{CsFAPbI}_3$  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  $\text{I}_{\text{Pb}}$  и внедрения  $\text{I}_i$  на вакансии  $\text{V}_I$ ,  $\text{V}_{\text{Cs}}$  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 ( $6 \text{ см}^2$ ), что увеличило стабильность в среднем более чем в 2,3 раза как для ПСЭ малой площади, так и для модулей.

## Список использованной литературы

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

(FAPbI<sub>3</sub>–xCl<sub>x</sub>) for Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells // Adv. Energy Mater.  
Wiley-VCH Verlag, 2017. Vol. 7, № 6.