

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

*На правах рукописи*

Ерманова Инга Олеговна

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ  $\text{NiO}_x$  ТОНКИХ ПЛЕНОК И  
МНОГОСТУПЕНЧАТАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОТОАКТИВНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ  
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ P-I-N ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ

2.2.3 – Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной  
техники

*(шифр и наименование научной специальности)*

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Профессор, PhD

Альдо Ди Карло

Москва, 2023

## Оглавление

Введение .....	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы .....	8
1.1 Перовскит как структурная единица (внутренний показатель стабильности) .....	8
1.2 Особенности оптоэлектронных свойств перовскита.....	11
1.3 Морфологические особенности перовскита (внутренняя стабильность) .....	16
1.4 Влияние растворителей на морфологию перовскитов .....	17
1.4.1 Гомогенное и гетерогенное зародышеобразование.....	21
1.4.2 Влияние допантов на кристалличность пленки перовскита и размер зерен.....	25
1.4.3 Влияние кристалличности перовскита на выходные характеристики солнечного элемента ( $J_{кз}$ , $U_{ХХ}$ , $\PhiЗ$ ) .....	27
1.5 Архитектура перовскитного солнечного элемента .....	28
1.6 Физические процессы, протекающие в ПСЭ при освещении .....	29
1.6.1 Поглощение света .....	29
1.6.2 Перенос носителей заряда.....	30
Выводы к первой главе .....	33
Глава 2. Методики исследований и описание устройств .....	34
2.1 Оборудование жидкостного метода нанесения функциональных слоев .....	34
2.2 Подготовка подложек перед технологическими процессами нанесений.....	35
2.3 Методики исследования оптических характеристик тонких пленок .....	36
2.4 Методики исследования морфологии и фазового состава тонких пленок .....	36
2.5 Методика изготовления солнечных элементов одностадийным и двухстадийным методами, также с пассивацией полимерами .....	37
2.6 Методики исследования вольт-амперных характеристик устройств и описание оборудования .....	39
2.7 Методики исследования переходных характеристик устройств и описание оборудования .....	40
2.8 Методики исследования оптических характеристик устройств .....	40

2.9 Методики исследования стабильности устройств.....	41
Выводы к главе 2 .....	45
Глава 3. Технологические методы кристаллизации перовскита.....	46
3.1 Методика быстрой кристаллизации перовскита.....	46
3.2 Двухстадийная кристаллизация перовскита из раствора.....	48
3.3 Исследования морфологических и оптических свойств пленок перовскита, нанесенного методом двухстадийной кристаллизации .....	53
Вывод к главе 3 .....	67
Глава 4 Повышение эффективности работы р-і-п планарного перовскитного солнечного элемента за счет пассивации интерфейса дырочно-транспортный слой/ перовскит.....	69
4.1 Дефекты на границе зерен и на поверхности пленки.....	70
4.2 Особенности интерфейса дырочно-транспортный слой/пероскит (NiO <sub>x</sub> ).....	73
4.3Свойства полимера РЕО.....	75
4.4 Свойства полимера РММА .....	76
4.5 Результаты пассивации интерфейса ДТС/перовскит полимерами .....	76
Вывод к главе 4.....	89
Глава 5 Стабилизация работы перовскитного солнечного элемента .....	91
Вывод к главе 5 .....	96
Заключение.....	97
Список использованной литературы .....	98

## Введение

За последние два десятилетия область фотовольтаических исследований значительно развилась и укрепилась на мировом уровне возобновляемой солнечной энергетики [1]. Успех кремниевой фотовольтаики способствовал развитию новых направлений в тонкопленочной технологий, таких как органическая фотовольтаика (ОФВ) [2], сенсibilизированные красителем (СКФВ) [3] и гибридная металлоорганическая (перовскитная) фотовольтаика (ПФВ) [4]. Перовскитная фотовольтаика показала стабильный рост эффективности работы солнечных элементов, что позволила ей стать одним из главных конкурентов в традиционной кремниевой и галлий-арсенидной нишах фотопреобразователей. Начиная с 2009 года, эффективность перовскитных солнечных элементов увеличилась с 3,8 [5] до 25,7 % на конец 2022 г. [6], что предполагает не только научный, но также и коммерческий интерес со стороны предприятий.

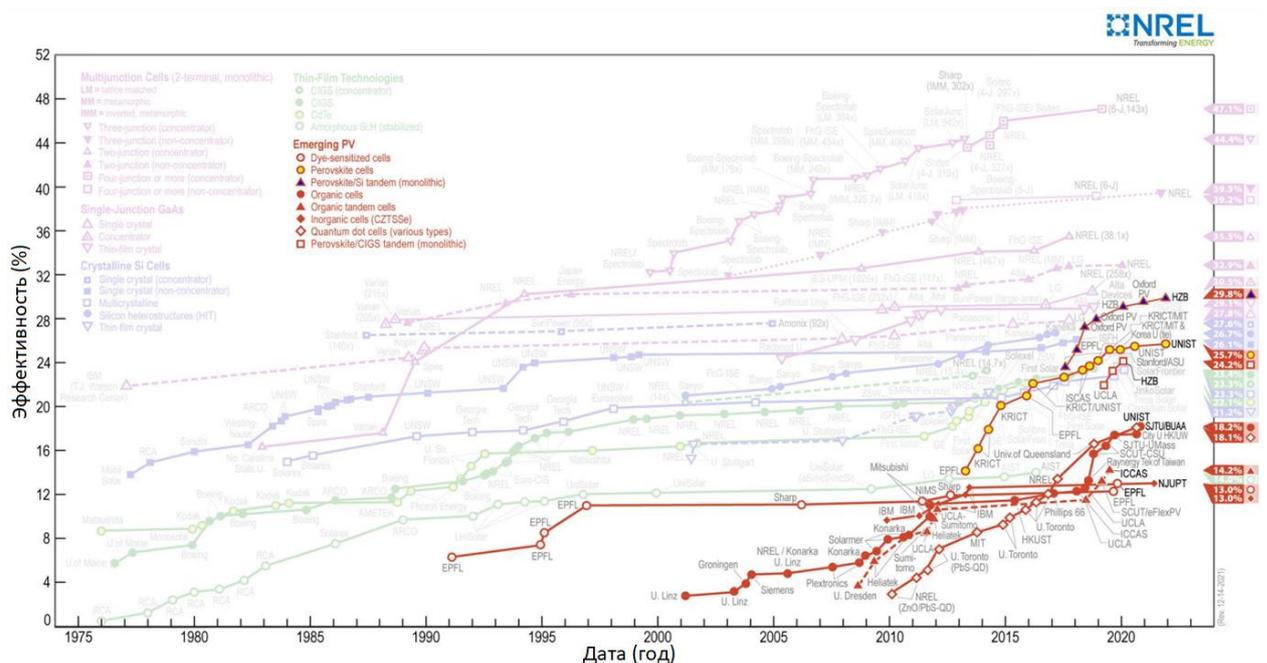


Рисунок 1 – График эффективности солнечных элементов, сертифицированных Национальной лабораторией по возобновляемой энергетике (NREL), начиная с 1975 года [7]

Успех перовскитной тематики основан на выдающихся оптоэлектронных и полупроводниковых свойствах материала: перестраиваемая ширина запрещенной зоны ( $E_g$  от 1,24 до 3,53 эВ) [8], [9], большой коэффициент поглощения ( $\alpha = 5 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$  при 700 нм) [10], длина диффузии носителей микронного диапазона [11], амбиполярный перенос носителей заряда [12], [13], низкая плотность ловушек ( $8,6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) [14], [15] и

слабая энергия связи экситона ( $\approx 10 - 15$  мэВ для  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{MAPbBr}_3$ ) [16],[17]. На начало 2022г. максимальный коэффициент эффективности преобразования света в электроэнергию (КПД) однокаскадного фотопреобразования (КПД) ПСЭ достигла 25,5 % [7], превысив рекордную эффективность  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  солнечных элементов [18] и приблизившись к КПД солнечных элементов на основе кристаллического кремния [19]. Также фотоактивный и зарядо-транспортные слои могут быть нанесены с использованием низкотемпературных жидкостных методов нанесения растворов прекурсоров [20], [21], что сокращает затраты при изготовлении прототипов и снижает ценовой диапазон себестоимости.

Основной фокус в перовскитной фотовольтаике направлен на повышение эффективности и стабильности работы устройства для промышленной реализации [22]. Как известно, наибольшая эффективность преобразования солнечного света была зафиксирована на устройствах с мезоскопической n-i-p конфигурацией [7]. Однако данная предлагаемая архитектура имеет недостатки, которые ограничивают возможности промышленного производства, такие как (а) присутствие эффекта гистерезиса на вольт-амперных характеристиках (ВАХ), возникающий из-за движения ионов и эффектов рекомбинации на границах слоев [23], [24]; (б) мезоскопические слои получают высокотемпературным пиролизом, что ограничивает изготовление приборных структур на гибких подложках на основе пластмассы, сокращающих вес и габариты устройств; (в) высокотемпературный процесс требует соблюдение технологического температурного режима  $480$  °С, необходимого для спекания мезоскопического  $\text{TiO}_2$ ; и (г) эффект фотостарения в диоксиде титана при ультрафиолетовом (УФ) освещении активизирует процессы деградации в перовските [25], [26]. Таким образом, контроль работоспособности устройства оставался незавершенным.

Также следует учитывать свойства поверхности транспортного слоя: гидрофильность и гидрофобность, которые влияют на морфологию слоя перовскита [27]. Гидрофильные поверхности ДТС способствуют образованию большей плотности центров зародышеобразования в пленке перовскита, которые при термическом обжиге начинают расти и перекрывать друг друга, образуя шероховатую морфологию с перекрывающимися плоскостями перовскита. Гидрофобные пленки более благоприятны для использования в СЭ в качестве транспортных материалов. Это связано с тем, что барьер свободной энергии Гиббса для зародышеобразования перовскита значительно увеличивается, тогда ясно, что несмачиваемая поверхность может подавлять гетерогенное зародышеобразование, что приводит к менее плотным ядрам и более крупным размерам зерен перовскита. Однако гидрофобные пленки имеют слабую адгезию к перовскиту, что усложняет процесс

переноса носителей заряда в цепь. Модификация гидрофобных поверхностей транспортных слоев способствует сохранению крупных размеров зерен перовскита и в то же время увеличивает качество пленки, снижая дефектность на поверхности.

В качестве решения озвученных проблем переход к планарной p-i-n конфигурации позволит уменьшить гистерезис [28] и повысить устойчивость к световому воздействию (УФ-А часть) [29]. Данная конфигурация не требует использования мезоскопических слоев, и может быть упрощена за счет нанесения транспортных слоев, доступных из широкого списка материалов. Оксид никеля ( $\text{NiO}_x$ ) — один из перспективных материалов, используемых в качестве неорганического дырочно-транспортного слоя, для p-i-n ПСЭ за счет его выраженных полупроводниковых свойств: высокая подвижности дырок (до  $10^1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) [30], оптимальное положение валентной зоны (в диапазоне -5,4 ... 5,2 эВ) и большая ширина запрещенной зоны ( $> 3,4$  эВ) [31]. Более того, слой  $\text{NiO}_x$  может быть нанесен жидкостным методом [32], [33] из доступных прекурсоров [28], [34], в отличие от высокоэффективных органических молекул и полимеров, которые требуют чрезмерно дорогостоящий и сложный синтез. Но существует слабое химическое взаимодействие между перовскитными пленками и оксидом никеля, что ограничивает эффективность p-i-n ПСЭ на основе  $\text{NiO}_x$ . Известно, что поверхностная модификация является простым и эффективным способом улучшения контакта и транспорта носителей между перовскитом и транспортным слоем [35]. Поэтому пассивация тонкими полимерными пленками интерфейса  $\text{NiO}_x$ /перовскит обеспечивают снижение структурных дефектов на поверхности путем адаптации морфологии поверхности (сшивание некоординированных ионов на границах зерен в перовските) и предотвращение диффузии ионных дефектов вдоль устройства [36], [37].

Также немаловажным является внимание к фотоактивному слою – перовскиту – его кристалличности, составу, методу нанесения. Отсутствие дефектных состояний, крупный размер зерен, большая диффузионная длина носителей, масштабируемость и простота процесса нанесения характеризуют метод двухстадийной кристаллизации перовскита. Несмотря на то, что последовательное двухстадийное осаждение перовскита хорошо изучено и описано в литературе для обычно n-i-p структур [38], подобные работы для инвертированных планарных структур с кристаллизацией перовскита на поверхности полупроводника p-типа обсуждались лишь в нескольких публикациях и только для перовскита  $\text{MAPbI}_3$  [39], [40]. Метод двухстадийной кристаллизации перовскита, первоначально примененный Лианг и соавт. [41], а затем Буршка и соавт. [42] для формирования слоя, обеспечивает высокую кристалличность перовскитных пленок (средний размер зерна более 200 нм), и снижает концентрацию дефектов в объеме и на

поверхности слоя [38], [43], [44]. Данный метод кристаллизации перовскита может быть выполнен в безынертной атмосфере без снижения производительности при повышенной влажности и процесса окисления, также он подходит для производства модулей с большей площадью [45].

В связи с представленным докладом разработка методов повышения производительности устройств не только внешними вмешательствами (например, инкапсуляция), но и изнутри структуры, такими методами как пассивация поверхности и контроль кристаллизации тонких пленок, требует изучения внутренних процессов в устройствах и детального анализа физики работы структур.

# Глава 1. Аналитический обзор литературы

## 1.1 Перовскит как структурная единица (внутренний показатель стабильности)

Металлоорганический перовскит имеет структуру  $ABX_3$  и состоит из катиона – А – (метиламмоний (МА)  $CH_3NH_3^+$ ; формамидиний (ФА)  $CH_3(NH_2)_2^+$ , цезий, рубидий), двухвалентный металл – В – ( $Pb^{2+}$ ;  $Sn^{2+}$ ;  $Ge^{2+}$ ) и анион X – ( $Cl^-$ ;  $Br^-$ ;  $I^-$ ,  $BF_4^-$ ;  $PF_6^-$ ;  $SCN^-$ ), которые образуют октаэдры, соединенные вместе, образуя стабильную трехмерную ячейку [46].

Базовая структура представляет собой совмещенную сеть из октаэдров  $BX_6^{4-}$  с катионом в позиции А, занимающим 12-координатную полость, образованную восемью октаэдрами, которую иногда называют «перовскитовой ячейкой». Такие модульные структуры с различными комбинациями катионов А, катионов В и анионов X и твердыми растворами между ними делают галогенидные перовскиты и гибкими в плане перестраиваемости. Понимание того, как изменение состава, концентрации этих компонентов в структурах перовскита может повлиять на их физические свойства, имеет решающее значение для улучшения их свойств и приложений.

Кристаллографическая структура перовскита и соответствующая структурная стабильность могут определяться фактором толерантности  $t$  (уравнение 1 – общее и уравнение 2 – для перовскитов с органическим катионом ([47] работа, где учтено влияние межатомных расстояний на силу отталкивания/притяжения из-за меньшего/большого количества лигандов), предложенным Гольдшмидтом, и октаэдрическим фактором  $\mu$ , также известным как коэффициент Маделунга (уравнение 3).

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1)$$

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + 0,5h_X)}, \quad (2)$$

$$\mu = \frac{r_A}{r_B}, \quad (3)$$

Коэффициент толерантности 1,0 указывает на образование перовскита типа  $ABX_3$ , имеющего идеальную кубическую кристаллическую структуру. Если коэффициент устойчивости находится в диапазоне от 0,9 до 1,0, перовскит будет иметь кубическую кристаллическую структуру. При  $t$  от 0,80 до 0,89 наиболее вероятно образование искаженной структуры перовскита с орторомбической, тетрагональной или ромбоэдрической кристаллической структурой (рисунок 2). Принимая во внимание, что если значение  $t$  меньше 0,8, то катион А слишком мал для образования структуры

перовскита и будет образовывать альтернативную структуру. Кроме того, при  $t$  больше 1 катион А слишком велик для образования структуры перовскита, где вместо слоев будет формироваться гексагональная структура, включающая октаэдры с общими гранями [48].

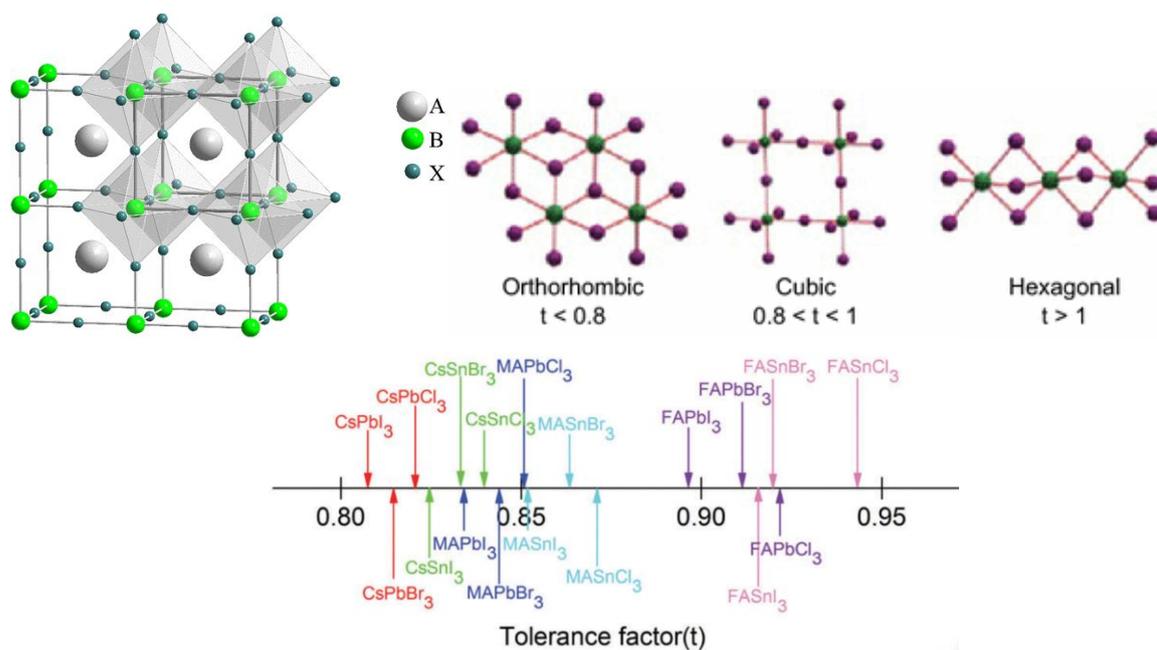


Рисунок 2 – Кристаллическая решетка трехмерного перовскита, фазовые переходы и шкала фактора толерантности [48], [49]

Октаэдрический фактор  $\mu$ , который представляет собой отношение радиуса катиона В-позиции ( $r_B$ ) и аниона ( $r_X$ ), может быть использован для оценки термической стабильности октаэдров  $\text{BX}_6$ . Связывание катиона В определяется ограничениями размера иона, определяемыми октаэдрами  $\text{X}_6$ . Было обнаружено, что при значении  $\mu$  от 0,442 до 0,895 перовскит является стабильным галогенидом металла. Вместе с фактором толерантности октаэдрический фактор может служить ограничением для выбора компонентов для  $\text{ABX}_3$  среди многих возможных случаев. Например, на рисунке 3 показана двумерная карта ионных радиусов катионов А ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{MA}^+$ ,  $\text{FA}^+$ ,  $\text{EA}^+$ ) и анионов X ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), которые отмечены по оси абсцисс и ординат. Пересечения, расположенные в полигональной (заштрихованной) области, образованы пределами допуска этих ограничивающих факторов, которые указывают на возможность образования стабильного перовскита с соответствующими элементами А, В, X, и за пределами области, которая указывают на нарушение образования перовскита. Следует отметить, что существует неоднозначность в определении ионных радиусов из-за несферичности органического молекулярного катиона А и пониженной электроотрицательности анионов тяжелых галогенов.

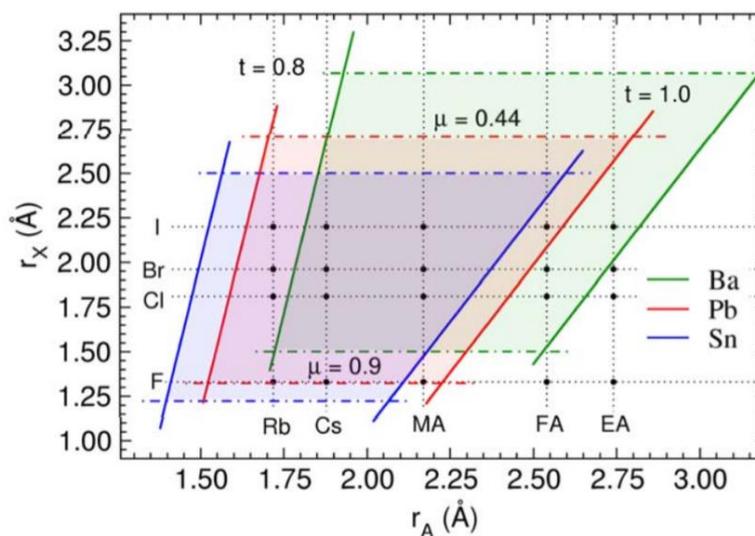


Рисунок 3 – Двумерная карта пространства параметров для стабильных перовскитов на основе металлов – Pb, Sn и Ba. Ионные радиусы катионов А и анионов Х отмечены по оси абсцисс и оси ординат, соответственно. Сплошные и пунктирные линии указывают пределы допуска и октаэдрические факторы [50]

Концепция фактора толерантности Гольдшмидта применяется, чтобы определить, может ли комбинация нескольких ионов образовывать стабильную структуру перовскита. Кроме того, также является основой для оценки возможности гомовалентного или гетеровалентного замещения Pb в перовскитах на основе металлического свинца, а также замещения компонентов А и Х. Таким образом, правило замещения Гольдшмидта может быть использовано для прогнозирования появления новых перовскитовых фотоактивных структур, также для построения стратегии стабилизации перовскитных фаз.

Хотя эти два параметра (коэффициенты толерантности Гольдшмидта и октаэдрического фактора Маделунга) довольно успешно предсказывают образование перовскита, предсказать, какие искажения происходят в архетипической кубической структуре, сложнее, потому что эти геометрические факторы не учитывают взаимодействие ионов или ковалентных связей, колебательное движение или водородные связи. Эти искажения уменьшают симметрию решетки до тетрагональной или орторомбической пространственной группы, но искаженный перовскит сохраняет химическую формулу и координационные числа кубической структуры [51].

Наиболее распространенный подход к стабилизации фазы перовскита заключается в подборе катионов А для эффективной настройки коэффициента  $t$  между значениями, соответствующими малым и большим радиусам катиона А. Размер радиуса катиона А регулирует наклон октаэдров  $VX_6$  и структурные искажения, отклоняющиеся от идеальных валентных углов X-B-X, тем самым определяя способность образовывать стабильный перовскит и влияя на оптоэлектронные свойства. На рисунке 4 показано, что

А-катионы с наиболее подходящими размерами и благоприятными факторами устойчивости могут образовывать идеальные высоко симметричные структуры перовскита без или с небольшим наклоном или искажениями (рисунок 4В), а меньшие А-катионы приводят к наклону внутрь октаэдров (рисунок 4А), в то время как более крупные А – катионы приводят к вытянутым октаэдрам  $VX_6$  (рисунок 4С). Структурные искажения, вызванные меньшими или большими А-катионами, часто приводят к отклонению структур перовскита от идеальной кубической симметрии, а даже к нецентросимметричным кристаллическим структурам. Влияние А-катиона на симметрию элементарной решетки перовскита также распространяется на электрон-фононные взаимодействия и другие фотофизические процессы, оптические свойства, а также поведение сегрегации ионов галогенов в смешанных перовскитах.

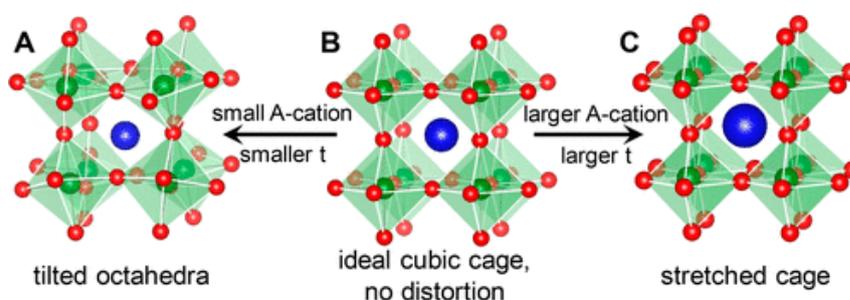


Рисунок 4 – Кристаллические структуры трехмерных перовскитов  $ABX_3$ , где катионы А имеют синий цвет, катионы В - зеленый цвет, а анионы Х - красный цвет. Возможны три типичных сценария: (А) октаэдры слегка наклонены из-за меньшего отношения размера катиона А к размеру  $VX_6$  (меньше  $t$ ), (В) идеальная кубическая структура перовскита с катионом А соответствующего размера без наклона или искажения октаэдры, (С) октаэдры слегка вытянуты из-за более крупного А-катиона [52]

## 1.2 Особенности оптоэлектронных свойств перовскита

Механизм работы солнечного элемента зависит от доли экситонов, которые термически диссоциируют на свободные электроны и дырки, вызывая необходимый перенос свободного заряда. Если доля слишком мала, в архитектуру солнечного элемента следует включить дополнительный гетеропереход, чтобы вызвать диссоциацию экситона.

В полупроводнике поглощение фотона с энергией выше или равной энергии запрещенной зоны ( $E_g$ ) приводит к образованию квазичастицы, известной как экситон. Фотогенерированная электронно-дырочная пара связана притягивающим кулоновским взаимодействием. Как следствие, связанное с экситоном поглощение или излучение появляется при энергиях ниже основной запрещенной зоны. Существует два типа экситонов: экситоны Френкеля (экситон малого радиуса), когда электрон и дырка связаны

достаточно крепко, что экситон локализован в пределах одной элементарной ячейки, и слабо связанные экситоны Ванье (экситон большого радиуса), которые могут свободно перемещаться в кристалле. Экситоны Ванье-Мотта присутствуют в перовскитах и описываются в рамках водородной модели, которая основана на приближении эффективной массы в полупроводниках. В такой интерпретации энергия n-го экситонного уровня определяется уравнением 4, если принять за ноль энергию верхней границы (потолка) валентной зоны:

$$E_n = E_g - \frac{R^*}{n^2}, \quad (4)$$

где  $E_g$  – энергия запрещенной зоны,

$R^*$  – постоянная Ридберга для экситонов.

В полупроводниках эффективная масса носителей обычно меньше массы свободных электронов. Кроме того, взаимодействия носителей экранируются решеткой. Следовательно, постоянную Ридберга для экситонов можно понимать как перенормировку постоянной Ридберга водорода ( $R_0 = 13,6$  эВ) и рассчитывать по уравнению 5

$$R^* = \frac{R_0 \mu}{m_0 \epsilon_r^2}, \quad (5)$$

с приведенной массой экситона

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{\text{дырок}}} + \frac{1}{m_{\text{электронов}}}, \quad (6)$$

где  $m_{\text{дырок/электронов}}$  – эффективные массы дырки и электрона соответственно,

$\epsilon_r$  — относительная диэлектрическая проницаемость материала, учитывающая экранирование носители кристаллической решеткой.

Для электронно-дырочной пары в кристалле энергия связи экситона ( $R^*$ ) зависит от эффективной массы носителей и диэлектрической проницаемости кристалла. Большая часть противоречий, связанных с энергией связи экситона в перовскитах, возникает из-за особенно большой разницы между статической и оптической диэлектрической проницаемостью. В металлоорганических перовскитах статическая  $\epsilon_S \approx 30$  и высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_\infty \approx 5$  сильно различаются, что вводит в

сомнение какое значение следует использовать при расчете уравнения 5, и произвольный выбор диэлектрической проницаемости приводит к энергии связи экситонов в диапазоне (2–50) мэВ [17].

Первый способ вычислить энергию связи экситона – измерить поглощение. Спектр поглощения прямозонного полупроводника с учетом водородоподобных экситонных эффектов описывается формулой Элиота. Однако применение данного уравнения требует проведения множества подгоночных операций из-за уширения спектра поглощения экситона при повышении температуры, что приводит к экситонному пику, который плохо отличается от полосы поглощения при комнатной температуре, также пересчет  $R^*$  путем подгонки. Полученные результаты показывают большой разброс значений в извлеченной энергии связи экситона при комнатной температуре (от 5 до 29 мэВ для  $\text{MAPbI}_3$ ) и при низких температурах (от 15 до 34 мэВ), что вызывает вопросы относительно точности определения энергии связи экситона с использованием формулы Элиота.

Второй способ оценки  $R^*$  основан на исследовании тушения интенсивности фотолюминесценции экситонов в зависимости от температуры. Если иметь в виду, что скорость безызлучательной рекомбинации связана только с термоактивируемой экситонной диссоциацией, то интенсивность ФЛ по формуле Аррениуса будет вычисляться как [53]

$$I(t) = \frac{I_0}{1 + Ae^{-\frac{E_B}{k_B T}}}, \quad (7)$$

где  $I_0$  интенсивность излучения, экстраполированная при 0К,

$E_B$  — энергия связи экситона,  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Значения энергии связи экситона, полученные этим методом, находятся в диапазоне от 19 до 62 мэВ для  $\text{MAPbI}_3$ , 84 мэВ – для  $\text{MAPbBr}_3$  и 98 мэВ –  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , что значительно выше, чем сообщалось в исследованиях поглощения других авторов [53]. Предположение, что диссоциация одиночного термически активированного экситона является единственным механизмом, ответственным за термическое тушение ФЛ, является неприемлемым упрощением. Общая кинетика носителей заряда в перовскитах относительно сложна и включает моно- и бимолекулярные процессы, а также Оже-рекомбинацию, где каждый конкретный процесс имеет свою температурную зависимость [54].

Третий способ оценить энергию связи экситона является сверхбыстрая ТГц спектроскопия. В этом методе поглощение материала модулируется переменным

внешним электрическим полем, приложенным с помощью прозрачных электродов. В методе исключаются такие эффекты, как оптическое рассеяние и фоновое поглощение, что является преимуществом, обеспечивая четкую спектральную характеристику отдельных критических точек в плотности состояний. Модуляционная спектроскопия при комнатной температуре дает  $R^*$  для  $\text{MAPbI}_3$  равным 11,5 мэВ, в то время как для  $\text{MAPbBr}_3$  энергия связи оказалась равной 14 мэВ [55].

Проанализировав методы вычисления энергии связи экситона в перовскитах, можно заключить, что с увеличением ширины запрещенной зоны увеличивается энергия связи экситона, что характерно и для классических неорганических полупроводников и может быть связано с увеличением массы носителя. Вторая тенденция заключается в том, что энергия связи экситона, извлекаемая при комнатной температуре меньше, чем извлекаемые при криогенных температурах (энергия связи экситона снижается до нескольких мэВ при комнатной температуре из-за усиленного экранирования). Это наблюдение согласуется с принятой двойственной природой металлогалогенидных перовскитов. При низких температурах они ведут себя как обычный полупроводниковый кристалл, однако при более высоких температурах появляется кристалложидкостное поведение, сопровождающееся значительным увеличением диэлектрического экранирования. Поэтому ожидается уменьшение энергии связи экситона при более высоких температурах. Следовательно, отличные характеристики перовскитного устройства можно частично объяснить преобладанием свободных носителей при комнатной температуре (эффективная термическая диссоциация экситонов, где  $kT \approx 25$  мэВ). Однако точный механизм, приводящий к уменьшению энергии связи экситона при высоких температурах, остается неясным. Поэтому необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные усилия, чтобы полностью согласовать все наблюдения.

### 1.2.1 Ширина запрещенной зоны

Кристаллическая решетка перовскита имеет широкую вариативность заполнения элементами из таблицы Менделеева, удовлетворяющим условиям фактора заполнения и октаэдрического фактора. Изменение компонентного состава подразумевает изменение ширины запрещенной зоны материала, что демонстрирует широкий спектр поглощения вплоть до длины волны 800 нм и большой коэффициент оптического поглощения ( $10^4$ – $10^5$   $\text{см}^{-1}$ ) в диапазоне длин волн менее 600 нм. На рисунке 5 представлен график

изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от комбинации А, В, Х составляющих перовскита АВХ<sub>3</sub>.

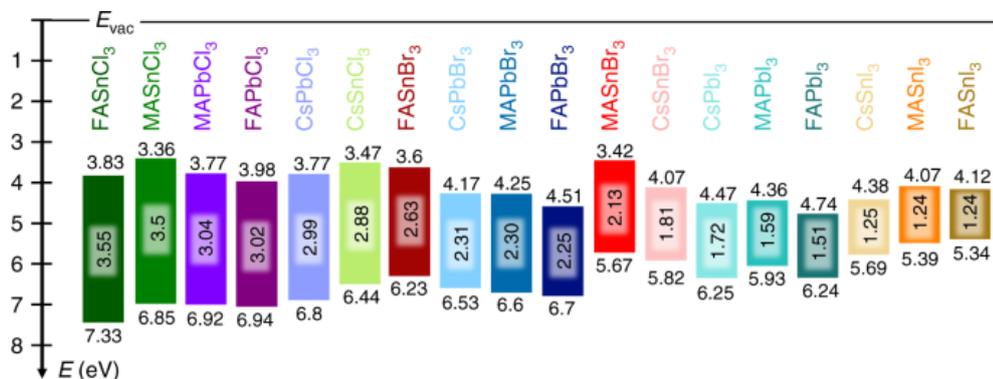


Рисунок 5 – Схематическая диаграмма энергетических уровней для 18 видов перовскита [56]

Коэффициент оптического поглощения  $\text{MAPbI}_3$  равен  $1,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  (при длине волны 550 нм) что указывает на то, что глубина проникновения света с длиной волны 550 нм составляет 0,66 мкм (рисунок 6). При 700 нм коэффициент поглощения составит  $0,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует глубине проникновения 2 мкм. Толщина фотоактивного слоя перовскита в солнечных элементах не превышает 700 нм, что входит в установленные рамки ограничений по габариту. Коэффициент поглощения перовскита сопоставим со значениями для традиционных тонкопленочных солнечных элементов на основе GaAs, CdTe,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS), что дает преимущество эффективного поглощения падающего света при сохранении малой толщины слоя фотопоглотителя [57].

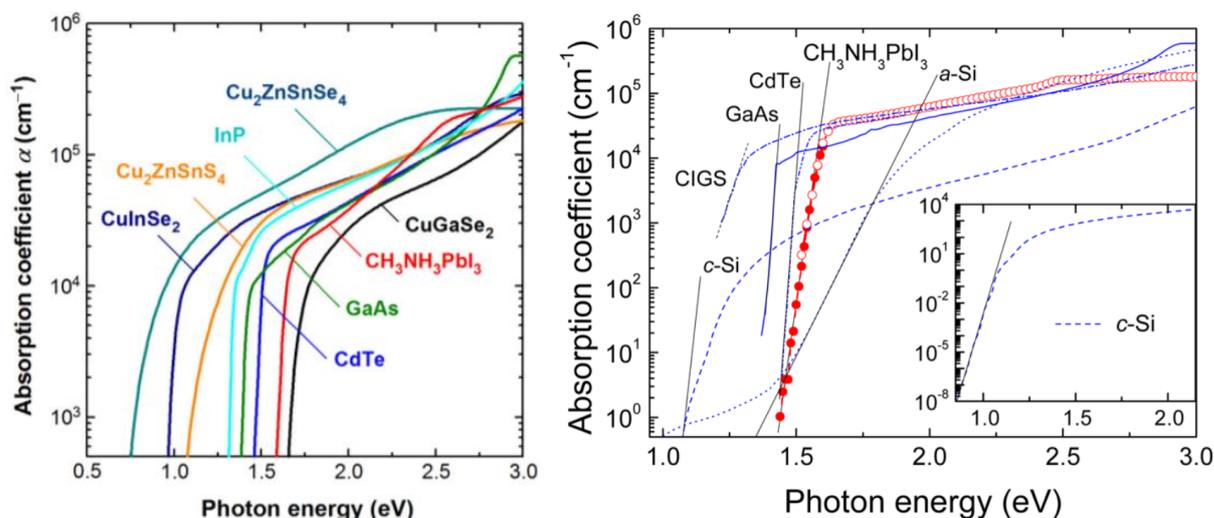


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов [10], [58], [59]

Поскольку оптическое поглощение имеет решающее значение для характеристик солнечного элемента, то возникает потребность расширить спектр поглощения на более длинные волны и/или увеличить коэффициент поглощения. Как упоминалось выше, замена элементов в перовските  $ABX_3$  является одним из основных инструментов контроля зонной структуры и, таким образом, оптических свойств. Одним из примеров является  $FASnI_3$ , который имеет значение ширины запрещенной зоны равной 1,24 эВ, что меньше по сравнению с  $MAPbI_3$  и, следовательно, допускает поглощение света за пределами 800 нм. Следует помнить, что изменение края поглощения перовскита напрямую влияет на ширину запрещенной зоны, уровни проводимости и валентной зоны, которые важно учитывать при построении солнечного элемента. Например, при увеличении содержания брома в перовските, наблюдается систематический сдвиг начала поглощения в коротковолновую область спектра по сравнению с иодидным перовскитом.

Содержание органического катиона в структуре перовскита приводит к колебаниям катионной и анионной подрешетки, провоцируя расщепление края зоны проводимости, таким образом, являясь одним из индикаторов качества перовскитной пленки.

### 1.3 Морфологические особенности перовскита (внутренняя стабильность)

В устройстве ПСЭ слой перовскита является ключевым компонентом, потому что плотность дефектов, границы зерен и другие состояния беспорядка в этой поликристаллической пленке могут значительно влиять на скорость рекомбинации (Шокли-Рида-Холла) и, в конечном итоге, подавлять производительность устройства.

Одним из направлений по повышению эффективности и стабильности устройств является оптимизация кристаллизации перовскита с упором на получение высококристаллизованной, компактной и однородной пленки из раствора.

Раствор перовскитного прекурсора состоит из солей галогенидов свинца, растворенных в полярных апротонных растворителях с высокой температурой кипения, таких как диметилформамид (DMF), диметилсульфоксид (DMSO) и N-метил-2-пирролидон (NMP). Во время процесса кристаллизации требуется термическое испарение этих растворителей с высокой точкой кипения, чтобы вызвать пересыщение (движущая сила зародышеобразования для кристаллизации). В принципе, быстрое удаление растворителя из влажных пленок может ускорить кристаллизацию. Для этой цели были разработаны различные виды последующей обработки для ускорения удаления растворителя. Тем не менее, большинство описанных методологий разработаны на основе методов лабораторного нанесения и обычно требуют тщательного операционного

контроля для получения высококачественного слоя. Воспроизводимость и управляемость остаются сложными при переходе на промышленное производство.

#### 1.4 Влияние растворителей на морфологию перовскитов

Поскольку при синтезе электрон-транспортного слоя (ЭТС) и дырочно-транспортного слоя (ДТС) не происходит никакой химической реакции или процесса кристаллизации, морфологию слоев переноса носителей заряда легко контролировать, и получить высококачественные слои. Напротив, синтез слоя перовскита включает в себя сложные химические реакции и процессы кристаллизации, которые необходимо точно регулировать для образования однородного, компактного и хорошо кристаллизованного слоя. Химическая реакция является обязательным этапом для образования ядер перовскита. Как показано на рисунке 7, образование перовскитов  $ABX_3$ , таких как  $CH_3NH_3PbI_3$  ( $MAPbI_3$ ),  $HC(NH_2)_2PbI_3$  ( $FAPbI_3$ ), или перовскитов смешанного состава обычно инициируется реакцией между  $PbI_2$  и органическими галогенидами с образованием ядер, во время которой октаэдры  $PbI_6$  с общими ребрами трансформируются в октаэдры  $PbI_6$ , соединенные углами, с ионами А-положения, находящимися в полостях элементарной ячейки  $ABX_3$  [60].

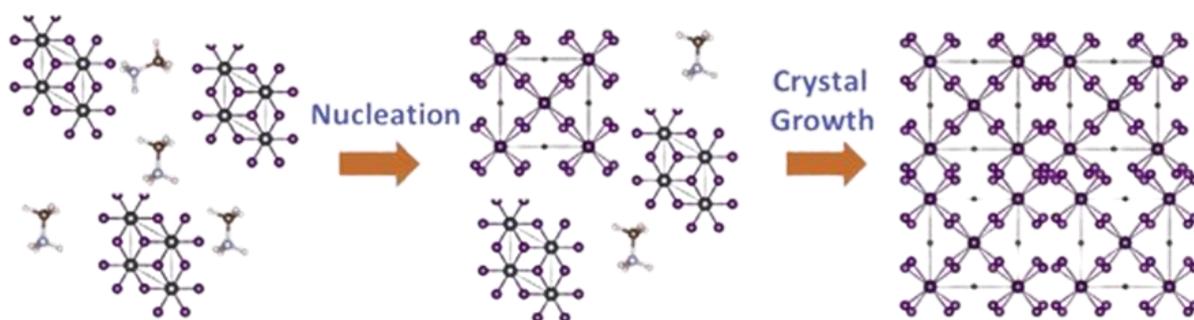


Рисунок 7 – Схема химической реакции между  $PbI_2$  и органическими галогенидами для зародышеобразования и роста кристаллов [60]

Растворитель определяет растворимость прекурсоров перовскита, влияет на зародышеобразование и рост кристаллов через степень пересыщения. Выбор растворителя основан на физических параметрах, таких как диэлектрическая проницаемость, порядок связи Майера и число доноров Гутмана [61]–[63]. Параллельно испарение растворителя также может влиять на кристаллизацию.

Увеличение количества (объемные доли) DMSO к DMF растворителей влияет на качество кристаллизации, морфологию пленки и фотоэлектрические характеристики перовскитных пленок (рисунок 8). Когда объемная доля DMSO в смешанных

растворителях составляет 40 %, поглощение и пропускание в перовските уравниваются, что связано с изменением толщины пленок. По сравнению с DMF, DMSO вязкий и имеет плохую адгезию к подложке; следовательно, при высокоскоростном режиме нанесения раствора прекурсора теряется больше количество используемого объема материала. И наоборот, DMSO имеет более высокую температуру кипения, что в значительной степени способствует уменьшению толщины пленки по сравнению с DMF при одинаковых концентрациях.

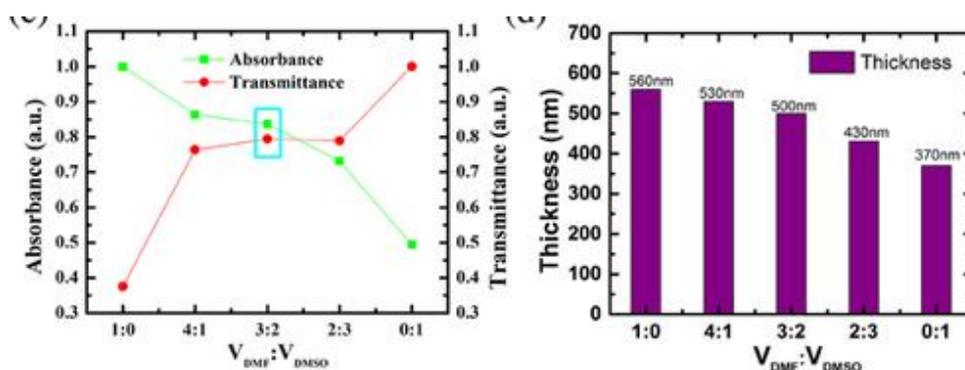


Рисунок 8 – а) нормированные показатель спектра поглощения (деленное на интеграл кривой поглощения DMSO-0:1 от 300–1200 нм) и пропускания (деленное на интеграл кривой пропускания DMSO -0:1 от 300–1200 нм), б - толщины перовскитных пленок, приготовленных из смесей DMF и DMSO в различных объемных соотношениях [64]

В перовските без DMSO в коротковолновой области (300-750 нм) поглощение велико, в то время как коэффициент пропускания в длинноволновой области (750-1200 нм) низкий; такое поведение, вызвано рассеянием из-за шероховатой поверхности перовскитной пленки. При увеличении объемной доли DMSO поглощение в коротковолновой области уменьшается, в основном в результате уменьшения толщины перовскитной пленки. Однако, пленка без DMF (100 % DMSO) имеет лучший коэффициент пропускания в длинноволновой области, но демонстрирует слабое поглощение коротковолнового света. Рентгеноструктурный анализ пленок перовскита позволяет по изменениям интенсивности пиков оценить и сравнить толщину пленок между собой, использующие разные растворители. Если интенсивность пиков растет, то толщина пленок увеличивается.

Антирастворитель – дополнительный растворитель, который также влияет на формирование перовскита, ускоряет кристаллизацию зерен за счет «вымывания» растворителей в жидкой пленке перовскита. Обычно применяются 14 различных антирастворителей. Существуют два ключевых фактора, влияющих на качество перовскитного слоя и выбор: растворимость органических прекурсоров в

антирастворителе и его смешиваемость с исходным растворителем раствора перовскита, которые в совокупности обеспечивают поведение, зависящее от скорости кристаллизации, во время этапа нанесения антирастворителя [65].

Антирастворители обычно делятся на три временные категории: те, которые способствуют короткому времени сброса, те, которые в значительной степени не подвержены влиянию, и те, которые лучше всего работают при более длительном времени сброса объема раствора. В зависимости от этих категорий настройка времени сброса приводит к созданию эффективных фотопоглощающих устройств из любого антирастворителя (рисунок 9).

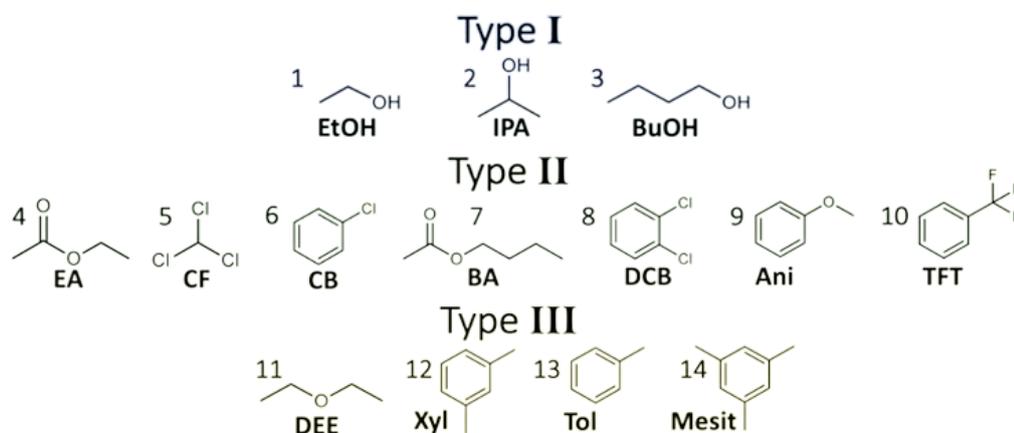


Рисунок 9 – Типирование антирастворителей для перовскита [65]

Также используя оптимальное время нанесения, можно значительно расширить диапазон стехиометрий, которые приводят к высокой производительности устройства, тем самым устраняя необходимость в добавлении избытка  $PbI_2$  в составе перовскита.

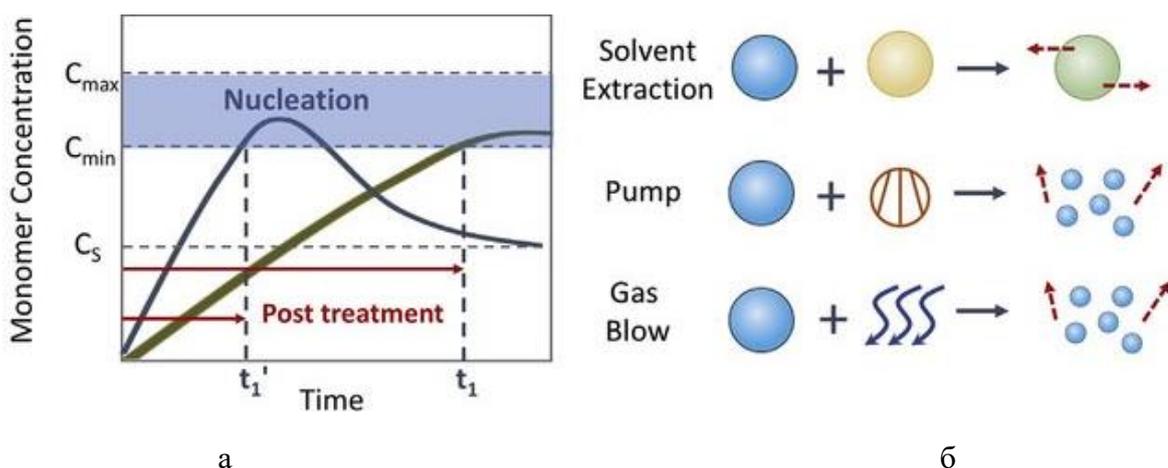
Так перовскиты, сформированные с использованием антирастворителей типа I (где есть статистика увеличения растворимости органических прекурсоров по мере уменьшения длины алкильной цепи спирта и высокая смешиваемость с DMF:DMSO) содержат большое количество остаточного  $PbI_2$  по сравнению с пленками, сформированными другими типами антирастворителя. Это говорит о том, что наряду с DMF:DMSO эти антирастворители также удаляют значительное количество органических галогенидов, повреждая микроструктуру пленки и оставляя после себя  $PbI_2$ , который не может сконвертироваться в перовскит, так как стехиометрия безвозвратно изменена.

Антирастворители типа II обладают идеальным балансом: они проявляют низкую растворимость в органических веществах, но все же смешиваются с растворителем DMF:DMSO и, следовательно, обеспечивают эффективное удаление смеси растворителей. Из-за большого несоответствия скоростей диффузии продолжительность применения

антирастворителя в значительной степени не имеет значения, поскольку они будут действовать только для удаления DMF:DMSO, оставляя перовскитную композицию неизменной. Однако, некоторые антирастворители типа II демонстрируют разницу между быстрыми и медленными скоростями сброса. Это вызвано их низкой, но незначительной растворимостью в органических йодидах, что указывает на то, что они находятся где-то между типом I и II.

Антирастворители типа III часто обладают недостаточной пленкообразующей способностью, когда формируются с помощью быстрого нанесения антирастворителя. При быстром нанесении антирастворителя на перовскит с DMF:DMSO проходит недостаточно времени для диффузии антирастворителя через границу раздела жидкость-жидкость пленка перовскита остается без «промывания», аналогично изготовлению пленки без антирастворителя. Увеличение времени контакта между слоями антирастворителя и раствора перовскита позволяет сравнительно медленному процессу диффузии завершиться.

Поведение зародышеобразования и роста кристаллов можно описать с помощью модели Лармера, которая изображает изменение пересыщения раствора во времени, как показано на рисунке 10а. Указанные концентрации  $C_s$  (концентрация растворимости),  $C_{min}$  (минимальное пересыщение) и  $C_{max}$  (максимальное пересыщение) связаны с кинетикой зародышеобразования и роста, которые имеют решающее значение для контроля микроструктуры кристалла перовскита.



(а) Модель Ламера для описания зарождения и роста кристаллов перовскитов, которая сравнивает кинетику для нелетучих соединений растворителя с (синий график) и летучими (зеленый график) с последующим процессом термообработки;

(б) Иллюстрация стратегий, используемых для выпаривания нелетучих растворителей из влажных пленок перовскита

Рисунок 10 – Кинетика перовскитной кристаллизации с последующим термическим отжигом [60]

Процесс кристаллизации слоев перовскита имеет три стадии. Первый — это процесс перед зародышеобразованием, когда мономерные частицы накапливаются при достижении концентрации уровня насыщения. При дальнейшем увеличении концентрации до  $C_{min}$  образование зародышей и последующий рост происходят одновременно. Конкуренция зарождения и роста уравнивается концентрацией мономера: когда концентрация превышает  $C_{min}$ , доминирует процесс зародышеобразования; при концентрации ниже  $C_{min}$  преобладает рост кристаллов. После этого рост продолжается до тех пор, пока концентрация не уменьшится до  $C_s$ , в течение этого времени растворенные вещества диффундируют к поверхности ядер, чтобы продолжить рост.

При жидкостном синтезе перовскитного слоя раствор солей перовскита наносится (в основном лабораторным методом центрифугирования) на подложку, затем влажную пленку отжигают при температуре от 100 до 150 °C для испарения растворителя и достижения состояния пересыщения. Нелетучие растворители с высокой температурой кипения ( $b_p$ ) и низким давлением пара требуют длительного времени пересыщения  $t_1$  для достижения системой концентрации  $C_{min}$  (рисунок 10а). Из-за низкой скорости испарения и медленного пересыщения образующиеся слои перовскита обычно имеют дендритную или «островковую» структуру, если не используются оптимизирующие дополнительные модуляции. Поэтому были разработаны последующие процессы, направленные на ускорение удаления растворителей из жидкой пленки. Как показано на рисунке 10б, стратегии последующей обработки, как правило, включают (1) экстракцию антирастворителем, (2) мгновенную вакуумную аспирацию и (3) сушку продувкой газом.

#### 1.4.1 Гомогенное и гетерогенное зародышеобразование

Зародышеобразование можно разделить на гомогенный и гетерогенный режимы, которые имеют разную чувствительность к пересыщению раствора из-за различного энергетического барьера зародышеобразования [66].

Механизм фазового перехода первого рода определяет начальную фазу метастабильных зародышей. В гомогенном зародышеобразовании участвует только материал, который кристаллизуется, что является внутренним процессом материала. Хотя условия для инициирования зародышеобразования являются пределами стабильности аморфной фазы, что приводит к еще большим трудностям внутри однородного вещества.

Гетерогенное зародышеобразование доминирует в механизме роста, потому что это зародышеобразование обычно происходит на чужеродных поверхностях или в

предпочтительных местах, таких как границы фаз, поверхности или примеси. Поскольку скорость гетерогенного зародышеобразования ограничена общей площадью инородной поверхности, этому зародышеобразованию можно способствовать, увеличивая шероховатость поверхности подложки или применяя обработку поверхности (рисунок 11). Достижение высокой скорости зародышеобразования перед ростом кристаллов имеет решающее значение для формирования высококачественных перовскитных пленок. Янг и соавт. показали, что гетерогенные зародыши предпочитают образовываться в вогнутых областях на шероховатой подложке [67].

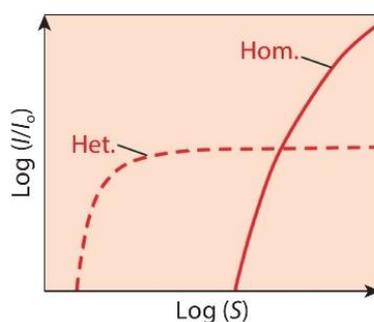


Рисунок 11 – Кривые зависимости скорости зародышеобразования от отношения пересыщения для гомогенного и гетерогенного зародышеобразования [68]

Пленки перовскита на мезопористой структуре или на слое наночастиц соответствующей толщины, как правило, более компактны и однородны, с меньшим количеством точечных проколов и более мелкими кристаллами. Также гетерогенное зародышеобразование на гидрофильной поверхности подложки способствует увеличению размера зерна и высокой кристалличности (рисунок 12). Однако при двухстадийном осаждении перовскита будет происходить  $PbI_2$  предзародышеобразование, если подложка гидрофильна, что неблагоприятно для формирования качественных перовскитных пленок. Все же с увеличением гидрофобности ДТС размер кристаллов перовскита значительно увеличивается (с 200 нм до  $>1,5$  мкм [69]). Более того, правильный выбор подложки может инициировать эпитаксиальный рост перовскита. Химическая связь между подложкой и слоем перовскита с аналогичной кристаллической структурой может снизить энергетический барьер гетерогенного зародышеобразования и поверхностную энергию. Барьер свободной энергии Гиббса можно уменьшить, снизив эффективную поверхностную энергию, способствуя зародышеобразованию. Смачивание облегчает зародышеобразование на поверхности при краевых углах больше нуля.

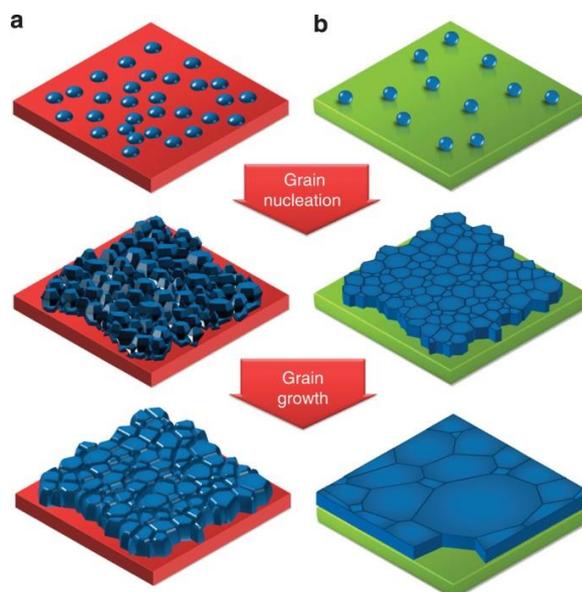


Рисунок 12 – Иллюстрация зарождения и роста зерен перовскита на гидрофобной (а) и гидрофильной ДТС (б) после термического отжига [69]

Рост кристаллов происходит после образования стабильных зародышей. Для получения эффективных солнечных элементов необходимы высококачественные пленки перовскита с крупными зёрнами. Как правило, медленная кристаллизация приводит к получению высококачественных перовскитных пленок. Основываясь на этой гипотезе, для замедления кристаллизации используются различные подходы к созданию тонких пленок: от использования промежуточной фазы аддукта Льюиса до введения стимулирующих допантов в раствор перовскита [70].

Связь между пересыщением и критическим размером зародыша, вызывающим рост кристаллов, может быть описана в терминах свободной энергии Гиббса системы. Свободная энергия Гиббса на единицу объема выражена в уравнении Юнга (8):

$$\Delta G_V = -Z(T) \cdot \ln\left(\frac{\rho_s}{\rho_e}\right), \quad (8)$$

где  $Z(T)$  – коэффициент, зависящий от температуры и типа роста (форма стабильных кластеров),

$\rho_s$  – концентрация, соответствующая пересыщению,

$\rho_e$  – равновесная концентрация.

При достижении пересыщения баланс химических потенциалов может привести к преодолению барьера зародышеобразования для определенных размеров ядер. Изменения свободной энергии связаны с образованием зародышей и являются следствием образования новой фазы. Критический размер новой фазы достигается за счет вариаций,

добавляющих достаточное количество молекул. Таким образом, значение критического размера влияет на вероятность зародышеобразования. Параллельно зародышеобразование является функцией межфазной энергии, которая имеет прямую зависимость. Следовательно, межфазной энергией или вероятностью зародышеобразования можно управлять, модулируя критический размер зародыша. Для образования устойчивых зародышей необходимо увеличение межфазной энергии за счет баланса границы твердое тело-жидкость, где уменьшение энергии осуществляется за счет образования термодинамически стабильной новой твердой фазы. Однако низкая скорость зародышеобразования может быть результатом низких пересыщений и, следовательно, образования нестабильного кластера, в результате чего выделяется меньше энергии, чем требуется для образования границы раздела жидкость-твердое тело [71].

На рисунке 13а показан вклад межфазной энергии и объема полной свободной энергии, необходимой для образования стабильного ядра. Тогда на рисунке 13б можно увидеть два энергетических барьера, связанных с образованием зародыша для гомогенной и гетерогенной нуклеации, как функцию критического радиуса. Эффект смачивания определяет возможность зародышеобразования за счет снижения энергетического барьера.

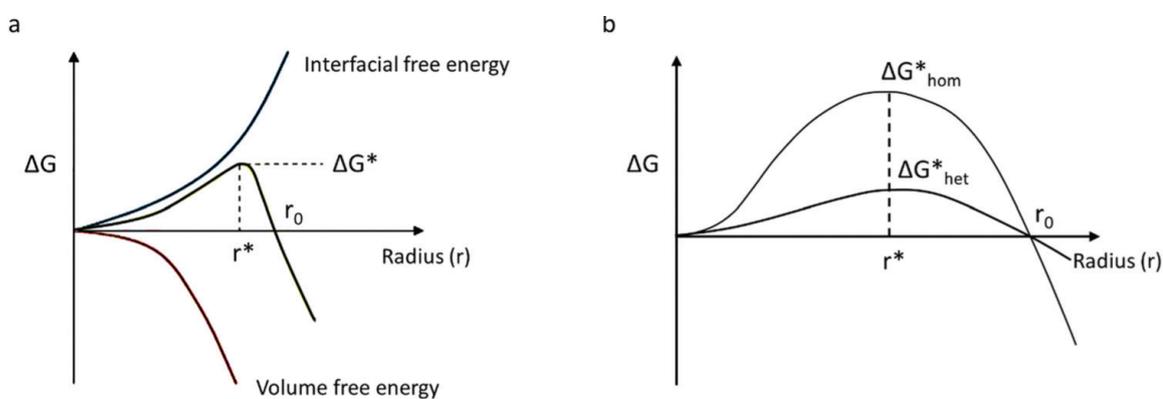


Рисунок 13 – (а) Связь между объемной и межфазной энергией энергетического барьера для образования ядра. (б) Энергетические барьеры для гомогенной и гетерогенной нуклеации [71]

Кинетика кристаллизации галогенида перовскита в инородной подложке сильно зависит от межфазной энергии на границе раздела твердое тело/жидкость. А также, в меньшей степени, поверхность раздела твердое тело/газ, учитывая, что большинство процессов затвердевания перовскита происходит в контролируемой атмосфере. Кроме того, особенности химической связи между поверхностью и жидкостью определяют прочность молекулярной силы сцепления, таким образом конкурируя с термодиффузией, чтобы сформировать окончательный рост кристалла. Айан А. Жумекенов и др.

исследовали роль поверхностного натяжения в кристаллизации перовскита, доказав, что увеличение поверхностного натяжения приводит к преимущественному зародышеобразованию в поверхностном слое [72].

В случае изготовления перовскитной пленки на подложке процедура центрифугирования приводит к ограниченной степени перенасыщения из-за медленного испарения исходного растворителя перовскита (диметилформамида (DMF), диметилсульфоксида (DMSO), диметилацетамида (DMA) и т.д.), что приводит к низкой плотности гетерогенных зародышей. С другой стороны, скорость роста кристаллов относительно высока в зависимости от пересыщения раствора, что приводит к быстрому осаждению растворенного вещества в областях с высокой поверхностной энергией. Дисбаланс между зародышеобразованием и скоростью роста ускоряет рост крупных дендритных перовскитных структур на ограниченном количестве ядер, что отрицательно сказывается на производительности ПСЭ. Для формирования плотных кристаллов перовскита с хорошим покрытием критически важным является достижение высокой скорости зародышеобразования до начала роста кристаллов. Наиболее эффективным подходом к оптимизации процесса зародышеобразования является регулирование зародышеобразования, в том числе химическая инженерия растворов, межфазная инженерия, технологические обработки (сброс объема антирастворителя, газовое травление, отжиг в парах растворителя) и т.д. Основная идея этих обработок состоит в том, чтобы одновременно подавляют рост кристаллов и облегчают зародышеобразование.

#### 1.4.2 Влияние допантов на кристалличность пленки перовскита и размер зерен

Гибридные металлоорганические тонкие пленки перовскита, полученные низкотемпературным термическим испарением и обработкой антирастворителем, являются поликристаллическими. Тем не менее, их производительность конкурирует со многими монокристаллическими полупроводниковыми солнечными элементами благодаря ряду уникальных оптических и электрических свойств, которые идеально подходят для генерации и переноса зарядов. Также рост эффективности ПСЭ часто связывают с уменьшенными рекомбинационными потерями в объеме и на границах зерен [73].

Существует несколько методов контроля роста кристаллов перовскита: допирование дополнительными элементами состав перовскита, контроль температурного отжига пленки, замедление времени кристаллизации технологическими процессами.

Было обнаружено, что при увеличении размера зерен с нескольких сотен нанометров до уровня микрометров производительность фотопреобразователя значительно улучшается вместе с увеличением времени жизни носителей заряда [73]–[75]. Заряды, генерируемые в  $\text{MAPbI}_3$  при фотовозбуждении, имеют чрезвычайно большую длину диффузии, порядка 100 нм [76]. Легирование хлором увеличивает диффузионные длины как электронов, так и дырок до 1 мкм [77].

Добавление ионов металлов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) влияет на интенсивность фотолюминесценции и/или времени жизни носителей, благотворно повышая эффективности устройства солнечных элементов [78]. Также добавление одновалентных ионов с ионными радиусами, близкими к  $\text{Pb}^{2+}$ , таких как  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Ag}^+$  уменьшает беспорядок и скорость безызлучательной рекомбинации в тонких пленках перовскита [79];  $\text{Rb}^+$  также улучшает поликристаллическую пленку и увеличивает подвижность носителей, что приводит к значительно меньшему гистерезису на ВАХ [80]. Добавление  $\text{Ca}^{2+}$  (0,5 % добавки  $\text{CaI}_2$  к  $\text{MAPbI}_3$ ) улучшает кристалличность перовскита (увеличение среднего размера зерна с 260 до 550 нм), снизив плотность дефектов с  $5,76 \cdot 10^{16}$  до  $3,35 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и увеличив время жизни фотолюминесценции с 65 до 133 нс [81].  $\text{Al}^{3+}$  снижает микродеформации в кристалле перовскита, что свидетельствует об уменьшении плотности кристаллических дефектов. Кроме того, ионы  $\text{Al}^{3+}$  наиболее сконцентрированы в областях вблизи границ зерен, также могут изменять энергию этих участков дефектов, делая их более пассивными [82]. Также ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  могут легировать поверхность перовскита, накапливаясь на границах зерен, оставляя внутреннюю часть зерен перовскита гораздо менее легированной, что приводит к изгибу зон и легированию n-типа в периферийной области зерен перовскит. Такое неравномерное легирование ионами металлов дает возможность формировать латеральные гомопереходы в тонких поликристаллических перовскитных пленках на уровне зерен между центром зерна и границами границ за счет легирования ионами примесных металлов [78] (рисунок 14).

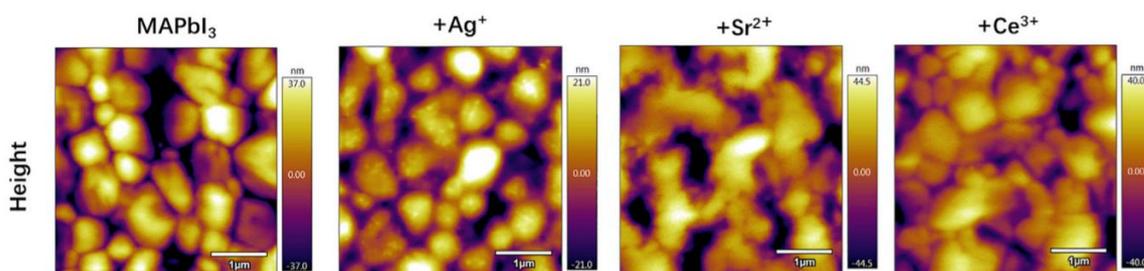


Рисунок 14 – Сканирующая зондовая микроскопия методом Кельвина (KPFM) пленок  $\text{MAPbI}_3$  до и после допирования 0,1 %  $\text{Ag}^+$ , 0,2 %  $\text{Sr}^{2+}$ , и 0,1 %  $\text{Ce}^{3+}$  ионами металла [78]

Кроме этого, Тосун и Хилхаус продемонстрировали, что размер зерна может быть значительно увеличен путем отжига перовскитных пленок в присутствии паров МАІ (с  $\sim 100$  нм до  $\sim 1$  мкм) [83] (рисунок 15). Отожженные пленки продемонстрировали гораздо более длительное время жизни в возбужденном состоянии ( $> 200$  нс). Научные группы под руководством Хиао, также независимо от них группы Нийе и Бисчак показали, что улучшенные характеристики перовскитных солнечных элементов можно объяснить увеличением размера зерна и уменьшением объемных дефектов [83]–[85].

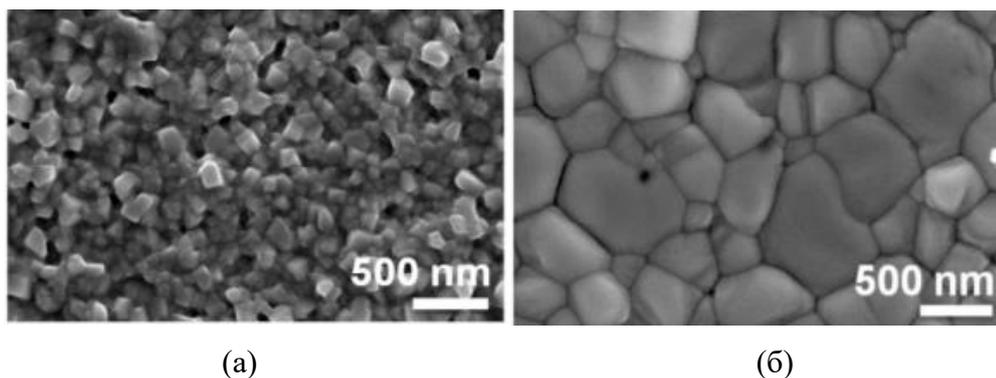


Рисунок 15 – Сканирующая электронная микроскопия пленки  $\text{MAPbI}_3$  до (а) и после (б) отжига в парах МАІ [83]

Таким образом, требуется подконтрольное изучение факторов, влияющих на морфологию пленки перовскита из-за изменений поверхностных и объемных свойств на границах зерен, таких как повышенная кристалличность, вероятности появления дефектных состояний в объеме и на поверхности, связанные с образованием точечных проколов. Иначе границы зерен перовскита могут стать основными центрами рекомбинации в перовскитах [86].

#### 1.4.3 Влияние кристалличности перовскита на выходные характеристики солнечного элемента ( $J_{\text{КЗ}}$ , $U_{\text{ХХ}}$ , $\Phi\text{З}$ )

Как было описано выше, кристалличность перовскита влияет на подвижность, диффузионную длину, времени жизни носителей и их перенос в солнечном элементе на электроды. Влияние на процесс нуклеации зерен посредством подбора растворителей, методов кристаллизации и последующей термической обработки, введения допантов способствует контролю качества и оптимизации работы устройства в целом.

Большой размер зерна приводит к более высокой плотности тока короткого замыкания и напряжению холостого хода. Nazem и др. промоделировали влияние размера зерна на выходные характеристики солнечного элемента на основе перовскитов  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$

и  $\text{MAPbI}_3$  [87]. На рисунке 16 представлены результаты моделирования зависимости для трех видов СЭ.

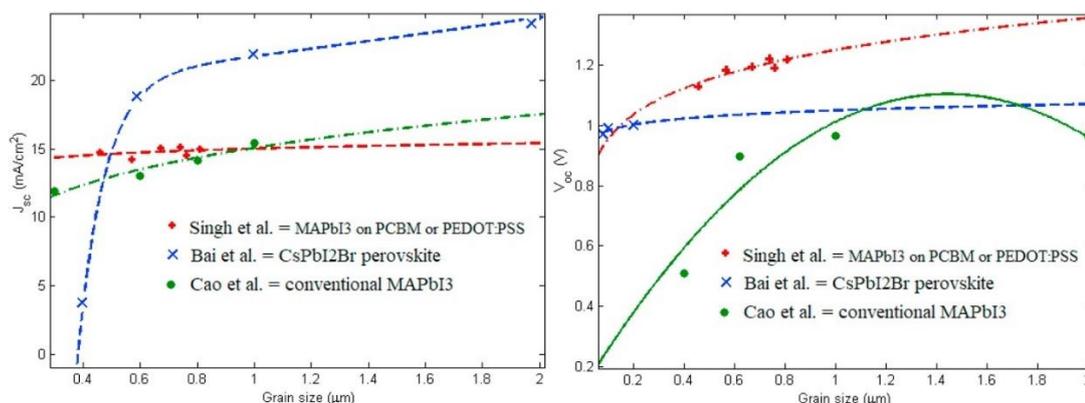


Рисунок 16 – Зависимость плотности тока короткого замыкания и напряжения холостого хода от размера зерна ( $g$ ) в перовскитных солнечных элементах

Описанную выше модель также можно использовать для исследования изменения коэффициента заполнения в зависимости от размера зерна и влияния более крупных зерен на удельное сопротивление элемента и на характеристики устройства. Результаты моделирования и исследованием Нийе коррелируют, приходя к общему выводу: более крупные зерна обеспечивают более высокую подвижность и имеют меньше объемных дефектов, что позволяет фотогенерированным носителям транспортироваться сквозь устройство без частых столкновений с дефектами и примесями [88]. Шу и соавт. также обнаружили, что при увеличении размера зерен с нескольких сотен нанометров до уровня микрометров производительность устройства часто значительно улучшается вместе с увеличением срока службы носителей заряда [73]. Ученые связывают данный факт с тем, что границы зерен перовскита с улучшенной кристаллическостью и пассивацией тонкой пленкой полимера (PMMA) поверх демонстрируют фотоотклики, сравнимые с зернами, что границы зерен не являются центрами рекомбинации. PMMA в данном случае скомпенсировал оборванные связи на границе зерен, тем самым инкапсулировав перовскит сверху.

### 1.5 Архитектура перовскитного солнечного элемента

Существует 2 основные архитектуры для перовскитных солнечных элементов (ПСЭ): n-i-p и p-i-n, которые отличаются расположением разноименных транспортных слоев по обе стороны от фотопоглощающего слоя (рисунок 16). Наиболее распространенной является n-i-p, так как 1) первоначально перовскитная тематика

начиналась на основе ячеек Гретцеля, имеющих схожую структуру, 2) широкий выбор материалов для транспортных слоев и 3) высокая эффективность фотопреобразования устройств.

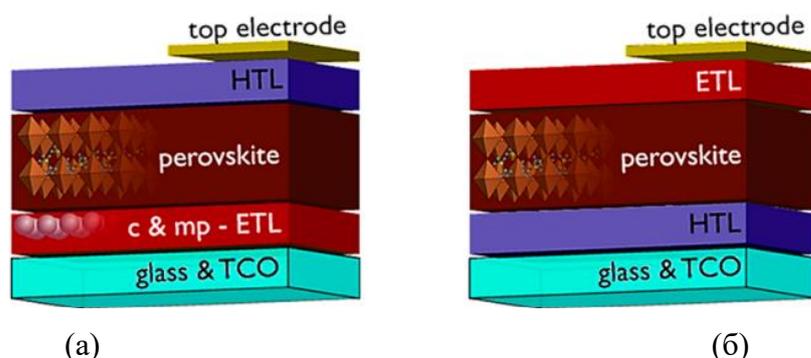


Рисунок 16– Архитектуры перовскитного солнечного элемента: а) n-i-p и б) p-i-n [89]

Недостатками n-i-p архитектуры являются высокая стоимость прекурсоров в связи со сложностью проведения синтеза, ограничивающие температурные и временные требования ко всей структуре на подложке, сниженная стабильность при длительном освещении и влажности.

В случае изготовления монолитного тандемного солнечного элемента, сочетающего перовскитные и кремниевые ячейки, наибольшая эффективность достигается в архитектуре p-i-n-типа архитектуре ПСЭ. Здесь подъячейка p-i-n ПСЭ позволяет уменьшить паразитное поглощение на передней стороне устройства по сравнению с n-i-p архитектурой [90]. Тонкий электрон-транспортный слой (например, слой  $C_{60}$ ) имеет низкое паразитическое поглощения, чем толстый высокопоглощающий дырочно-транспортный слой, spiro-OMe-TAD. Еще преимуществами p-i-n ПСЭ являются: доступная стоимость материалов, упрощенный технологический процесс без использования высокотемпературных ( $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и длительных этапов, отсутствие эффекта гистерезиса и высокая стабильность работы. Однако, недостатками p-i-n архитектуры являются низкое значение  $U_{\text{ХХ}}$  и КПД, по сравнению с n-i-p ПСЭ, что показывает зависимость от применяемых материалов и их физико-химических свойств.

## 1.6 Физические процессы, протекающие в ПСЭ при освещении

### 1.6.1 Поглощение света

Механизм работы солнечных элементов основан на взаимодействии фотонов со структурой СЭ. Каждый фотон с энергией  $E_{\text{ph}} \geq E_{\text{g}}$  поглощается в фотоактивном слое

(перовскит) и генерирует экситоны, которые распадаются на электрон и дырку, обеспечивая вклад фототока (формула 9).

$$J_{pv,ideal} = e \int_{E_g}^{\infty} \Phi_{AM1,5G}(E) dE, \quad (9)$$

где  $\Phi_{AM1,5G}$ , – это спектральный поток фотона, т.е. количество фотонов с единичной области, за время и энергию (или длину волны).

Если концентрация носителей заряда изменяется в пространстве, то плотность тока определяется не только дрейфом частиц в электрическом поле  $E$ , но и их диффузией. Если коэффициент диффузии электронов есть  $D_n$ , то плотность тока электронов равна:

$$j_n = j_{дрейф} + j_{дифф} = en\mu_n E + eD_n \frac{dn}{dx}. \quad (10)$$

Аналогично для тока дырок:

$$j_p = j_{дрейф} + j_{дифф} = en\mu_p E - eD_p \frac{dp}{dx}. \quad (11)$$

Общий ток равен сумме плотностей тока из уравнений (10) и (11):

$$J_d = j_n + j_p = J_s \left( \exp \frac{eV}{k_b T} - 1 \right), \quad (12)$$

где  $J_s$  – ток насыщения:

$$J_s = \frac{eD_p p_{no}}{L_p} + \frac{eD_n n_{po}}{L_n}. \quad (13)$$

### 1.6.2 Перенос носителей заряда

Под действием внутреннего поля в перовските фотосгенерированные носители заряда движутся в противоположных направлениях: дырки – в р-область (ДТС), а электроны – в п-область (ЭТС).

Вольтамперная характеристика солнечного элемента описывается выражением:

$$J = J_s \left( \exp \frac{eV}{A k_b T} - 1 \right) - J_{pv} + \frac{V - J R_s}{R_{sh}}, \quad (14)$$

где  $J_{PV}$  – фототок, подаваемый источником постоянного тока;

$J_S$  – обратный ток насыщения, соответствующий диоду;

$R_S$  – это последовательное сопротивление, которое учитывает потери на контактах;

$R_{SH}$  – шунтирующее сопротивление, которое учитывает утечки тока через шунты;

$A$  – фактор идеальности, учитывающий отклонение диода от диффузионной теории Шокли.

Плотность тока короткого замыкания ( $J_{SC}$ ) представляет собой максимальный ток, который может быть извлечен из устройства, которое происходит при нулевом смещении, когда два контакта полярности противоположной стороны замкнуты вместе. В этом случае фотоэлемент под освещением замкнут сам на себя ( $R = 0$ ). Если принять  $U = 0$ , то из выражения (20) определяем величину тока короткого замыкания:

$$J_{KЗ} = -J_{pv} + J_s \left( \exp \frac{eV}{Ak_bT} - 1 \right) - \frac{V - JR_S}{R_{sh}}. \quad (15)$$

Таким образом, ток короткого замыкания равен фотогенерируемому току солнечного элемента при условии отсутствия напряжения и при наиболее умеренных механизмах резистивных потерь. Ток (плотность) короткого замыкания зависит от падающей спектральной интенсивности и квантовой эффективности устройства:

$$J_{KЗ} = q \int \varphi(\lambda) EQE(\lambda) d\lambda, \quad (16)$$

где  $EQE$  – внешняя квантовая эффективность, показывающая относительное количество носителей заряда сгенерированных при поглощении одного фотона, может быть задана как функция длины волны, либо как энергии;

$\varphi(\lambda)$  – спектральная плотность потока фотонов излучения.

Квантовая эффективность зависит от поглощения материала, эффективности разделения заряда и эффективности сбора заряда. Для идеальной солнечной ячейки эти процессы считаются на 100 % эффективнее над запрещенной зоной, выше которой квантовая эффективность принимается равной единице. Поэтому максимальный ток, создаваемый идеальной фотогальваникой, зависит только от интенсивности и спектра падающего света.

Напряжение разомкнутой цепи  $U_{XX}$  является максимальным падением напряжения и соответствует минимальному току ( $I = 0$ ), который может быть произведен солнечным

элементом при разомкнутой цепи ( $R = \infty$ ). Если принять  $I = 0$ , то определяем величину напряжения холостого хода

$$U_{XX} = \left(\frac{Ak_bT}{e}\right) \ln\left(\frac{J_{pv}}{I_s} - \frac{V - JR_s}{R_{sh}} + 1\right). \quad (17)$$

При напряжении холостого хода фотогенерируемый ток соответствует темному току. Напряжение разомкнутой цепи является мерой выпрямляющего поведения устройства, зависящего от темного тока.

Поскольку темновой ток зависит от скоростей рекомбинации внутри устройства, напряжение разомкнутой цепи является индикатором рекомбинации устройства, то есть максимальное напряжение разомкнутой цепи может быть аппроксимировано разницей между средством электронов и энергией ионизации на катодных и анодных интерфейсах, соответственно.

Коэффициент заполнения ( $\Phi_3$ ) описывает идеальность измеренной кривой ВАХ элемента при освещении. Это отношение максимальной измеряемой мощности к максимальной мощности, которая теоретически достижима:

$$\Phi_3 = \frac{P_{max}}{J_{K3} \cdot V_{XX}}. \quad (18)$$

Эффективность преобразования энергии ( $\eta$ , КПД) — это показатель превосходства, используемый для сравнения и характеристики фотоэлектрических устройств; он представляет собой отношение максимальной выходной мощности, извлеченной из устройства ( $P_{max}$ ), к мощности падающего излучения ( $P_{in}$ ). Эквивалентно этому, РСЕ может быть представлено как произведение напряжения разомкнутой цепи, тока короткого замыкания и коэффициента заполнения по отношению к мощности падающего света (уравнение 19). Улучшение любого из этих параметров качественно ведет к увеличению показателя эффективности устройства:

$$\text{КПД} = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{K3} \cdot U_{XX} \cdot \Phi_3}{P_{in}}. \quad (19)$$

Обычно используют излучение с интенсивностью  $P_{\text{свет}} = 1000 \text{ Вт/м}^2$  и спектром AM1,5 G.

## Выводы к первой главе

В ГЛАВЕ 1 представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены основные свойства металлоорганического перовскита как отдельной структурной единицы (элементарной ячейки), детально изучены особенности построения кристаллической решетки трехмерных перовскитов и связей между ионами.

Рассмотрены особенности оптоэлектронных свойств перовскита в зависимости от широкого выбора компонентов  $ABX_3$ . Проанализированы способы вычисления энергии связи экситона. Рассмотрены различные компонентные составы перовскитов  $ABX_3$  и их влияние на значение ширины запрещенной зоны для увеличения спектра поглощения. Проанализированы морфологические особенности слоя перовскита (кристалличность, размер зерен, дефектность в объеме и на поверхности) и способы влияния на них.

Проанализирован выбор растворителя и антирастворителя для перовскита и их зависимость на кристалличность пленки, описано поведение гомогенного и гетерогенного зародышеобразования и роста кристаллов в процессе жидкостного нанесения перовскита. Рассмотрено влияние допантов в составе раствора прекурсора на морфологию пленки, размеры зерен и плотность их упаковки. Проанализированы влияние морфологии пленок перовскита на выходные характеристики. Рассмотрены основные архитектуры устройств в планарных конфигурациях и описаны физические процессы, происходящие при освещении ПСЭ.

## Глава 2. Методики исследований и описание устройств

В процессе подготовки выпускной квалификационной работы экспериментальная часть, посвященная созданию планарного инвертированного солнечного элемента с модификацией дырочно-транспортного слоя и кристаллизацией перовскита, и измерению выходных вольт-амперных, переходных характеристик устройств, их стабильность и характеристика функциональных слоев была проведена в лаборатории Перспективной Солнечной Энергетики (ЛПСЭ, НИТУ "МИСИС"), Центре Гибридной и Органической энергетики (CHOSE, Тор Вергата, Рим), изучение морфологии пленок перовскита были проведены в НОЦ "Энергоэффективность", в Научно-исследовательском центре коллективного пользования «Материаловедение и металлургия», НИТУ "МИСИС".

### 2.1 Оборудование жидкостного метода нанесения функциональных слоев

Для приготовления растворов из солей прекурсоров перовскита, раствора полимера, также нанесений функциональных слоев с электронной проводимостью использовались перчаточные камеры производства ЗАО «Спектроскопические системы». Герметичная среда, позволяет работать с инертным газом (азот, аргон), а рециркуляция газа через систему очистки поддерживает высокий уровень чистоты рабочей среды (примеси воды и кислорода менее 1 ppm.).

Все параметры оборудования для нанесения и напылений слоев представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Наименование и рабочие характеристики оборудования

Оборудование	Характеристика	Значение
Термо-резистивная испарительная камера, встроенная в перчаточный бокс	Количество источников	2 органических 2 неорганических
	Датчики толщины	2 кварцевых
	Скорость напыления	до десятых долей Å/с
	Уровень вакуума	$5 \times 10^{-6}$ Торр
	Вращение подложек	Да, регулируемый
	Расстояние от подложек до источника	40 см
Спин-коатер (внешний) Ossila	Напряжение сети	220-230В, 50/60 Гц
	Габариты, (Д×Ш×В)	360×280×190, мм
	Вес	< 10 кг
	Количество задаваемых режимов	2
	Скорость вращения	500-6000 об/мин

	Размер подложки	25 мм - 10 см
Спин-коатер (внутренний) POLOS 300 ADVANCED	Напряжение сети	0.5A / 125 VAC - 0.3A / 60DC
	Габариты, (Д×Ш×В)	
	Вес	30 кг
	Количество задаваемых режимов	10
	Скорость вращения	500 – 12000 об/мин
	Размер подложки	25 мм – 25 см
	Нагревательная плитка MR Hei-Tec	Напряжение сети
Мощность нагрева		800, Вт
Температура платформы		20-300, °С
Точность поддержания температуры рабочей платформы		± 5, °С
Размеры, (Д×Ш×В)		173×277×94, мм
Масса		~ 2,6 кг

## 2.2 Подготовка подложек перед технологическими процессами нанесений

Перед процессами нанесения функциональных слоев подложки были подвержены тщательной очистке и цикличной обработке. Описание оборудования представлена в таблице 2. Механическим методом подложки очищались от крупной пыли и видимых следов разводов в деионизованной воде с содержанием поверхностно-активного вещества (ПАВ), затем ракель с подложками погружался в первый раз в ультра-звуковую ванну (УЗ-ванна) для 10 минутной санации. Процедуру очистки в УЗ-ванне повторяли 3 раза в различных растворителях в течение 10 минут: деионизованной воде, ацетоне и изопропиловом спирте.

Для глубокого очищения поверхности подложки использовался ультрафиолетовый озоновый очиститель от производителя Ossila. Мощная ртутная газоразрядная лампа низкого давления разрушает связи органических загрязнителей поверхности с подложкой без повреждения образца. При облучении молекулярный кислород, присутствующий в воздухе, диссоциирует с излучением длиной 184 нм, что приводит к образованию двух радикалов кислорода. Эти радикалы образуют в совокупности молекулы озона. В то же время свет с длиной волны 254 нм используется для возбуждения органических частиц, присутствующих на поверхности образца. Этот процесс увеличивает реактивность загрязняющих веществ с озоном. После реакции загрязнения улетучиваются, поверхность очищается и повышается гидрофильность.

Таблица 2 – Наименование и рабочие характеристики оборудования

Оборудование	Характеристика	Значение
Ультразвуковая ванна 9,5 л «Сапфир» - 95 ТГц (РМД)	Напряжение	220-230 В 50/60 Гц
	Рабочая частота	35 кГц
	Потребляемая мощность	460, Вт
	Вес	8 кг
	Объем	9,5 л
	Размеры (Д×Ш×В)	325×265×330 мм
УФ озоновый очиститель Ossila UV Ozone Cleaner	Напряжение	220-230 В, 50/60 Гц
	Длина волны излучения	184 нм, 254, нм
	Питание лампы	4000 В, 30 мА
	Размеры (Д×Ш×В)	204×227×300, мм

### 2.3 Методики исследования оптических характеристик тонких пленок

Оптические характеристики пленок были выполнены с помощью спектрометров BLACK-Comet UV-VIS и Thermo Electron Corporation Spectronic Helios Alpha, системы ARKEO, спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse. Высокая чувствительность спектрофлуориметра достигается за счет применения высокоинтенсивной импульсной Хелампы и дифракционных решеток с оптимальным углом. Сочетание мощности светового импульса лампы со светособирающей оптикой Шварцшильда обеспечивает максимальную чувствительность прибора, повышает светоотдачу более чем в 100 раз и создает световую иммунность к комнатному освещению при открытом кюветном отделении. Высокая скорость сканирования позволяет собирать полный спектр менее чем за 3 секунды, это экономит время исследователя и дает возможность изучения быстрых процессов. Встроенные турели с набором оптических фильтров, подбираемых программно или автоматически, максимизируют соотношение сигнал/шум и позволяют работать с пиками на втором порядке дифракции.

Предварительно для исследований спектра фотолюминесценции и спектра поглощения функциональных слоев была сделана базовая линия по тому же материалу, что и подложка. Это позволяет убрать лишний фон с графика, описывающий чистый спектр поглощения исследуемого слоя.

### 2.4 Методики исследования морфологии и фазового состава тонких пленок

Морфологическую характеристику перовскитных пленок проводили с помощью стилусного профилометра Alpha-Step IQ Surface profiler ASIQ фирмы KLA-Tencor,

сканирующей электронной микроскопии ZEISS и Tescan Vega 3SB, атомно-силового микроскопа AIST-NT SmartSPM-1000 (США).

Полностью управляемый с компьютера сканирующий электронный микроскоп с классическим вольфрамовым термокатодом и предметной камерой SB (максимальная высота образца 36 мм), предназначенный как для исследований в высоком вакууме, так и для низковакуумных операций. Принцип работы микроскопов основан на эффекте взаимодействия поверхности твердого образца со сфокусированным пучком электронов. Изображение объекта формируется в результате сканирования электронного пучка по области образца.

Атомно-силовой сканирующий зондовый микроскоп AIST-NT SmartSPM-1000 позволяет измерять широкий диапазон образцов с высоким разрешением, включая образцы чувствительные к видимому свету. Измерения проводились в полуконтактном режиме с амплитудой колебаний контиливера NSG30 от 5 до 120 нм.

Профилометр Alpha-Step IQ Surface profiler ASIQ фирмы KLA-Tencor предназначен для измерения рельефа поверхности при прохождении по ним индентора. Отличительной чертой этого прибора является способность измерять микрошероховатость с разрешением до 0,1 нм, как на коротких дистанциях сканирования, так и при сканированиях на длинах до 10 мм.

2.5 Методика изготовления солнечных элементов одностадийным и двухстадийным методами, также с пассивацией полимерами

Планарный p-i-n ПСЭ представляет собой структуру, состоящую из: стеклянная подложка/прозрачный проводящий катод (ITO)/дырочно-транспортный слой (NiO<sub>x</sub>)/перовскит/электрон-транспортный слой (C<sub>60</sub>,PCBM)/BCP/металлический катод (Cu,Ag). Пассивация интерфейса ДТС/перовскит или ЭТС/перовскит происходит за счет формирования тонкого слоя из высокомолекулярного полимера полиметилметакрилата (PMMA), полиэтилен оксида (PEO) жидкостным методом нанесения.

На очищенную и активированную подложку с предварительно нанесенным прозрачным проводящим слоем наносят дырочно-транспортный слой – оксид никеля – методом спин-коатинг на воздухе (при влажности менее 60 %) с последующим отжигом при температуре 300 °С в течение 60 минут.

В двухстадийном методе нанесения перовскита первоначально на поверхность ДТС наносят раствор PbX<sub>2</sub> в DMF методом спин-коатинг и последующим отжигом на 50 °С, формируя пористый слой. Остывшую пленку погружают в катионный раствор

(содержащие катионы соли в изопропиловом спирте (IPA)) в емкость на 10 - 30 минут (в зависимости от требуемого состава перовскита) для конвертации  $PbX_2$  в перовскит. Окончательным этапом является промывание обезвоженным IPA на спин-коатинге и отжиг перовскита при температуре (100 – 115) °С. Более подробно процесс будет описан в разделе 3.2.

Одностадийный метод нанесения подразумевает нанесение перовскита из одного раствора на поверхность ДТС методом спин-коатинг, с использованием антирастворителя. После нанесения слой подвергается отжигу на температуре при (100 - 105) °С. Более подробно процесс будет описан в разделе 3.1

Органический электрон-транспортный слой РСВМ наносится из раствора с хлорбензолом (СВ) методом спин-коатинг и последующим отжигом на 50 °С, формируя пленку с толщиной 20 – 40 нм в зависимости от концентрации раствора.

Неорганический транспортный слой  $C_{60}$  наносят на поверхность перовскита термо-резистивным методом при высоком вакууме. Толщина слоя составляет 25 – 40 нм, скорость напыления не превышает 0,4 Å/с.

Толщина слоя ВСП не превышает 10 нм, так как это туннельный слой. Наносят его методом спин-коатинг из раствора с изопропиловым спиртом с последующим отжигом на температуре 50 °С.

Металлический катод напыляют на образец через маску в термо-резистивном испарителе с толщиной 100 нм при высоком вакууме.

Полимеры РММА, РЕО наносят на интерфейс между перовскитом и транспортным слоем методом спин-коатинг. Толщина слоя не превышает 10 нм, так как концентрации раствором не превышают 0,5 мг/мл. Более подробно процесс будет рассмотрен в главе 4.

Инкапсуляция производится на воздухе с предварительной зачисткой контактов. Образцы инкапсулируют в несколько этапов: термостойкий скотч (Kapton), жидкая эпоксидная смола покровное стекло, УФ-отжиг 30 минут.

Для образцов с различной активной площадью (от 0,09 до 10 см<sup>2</sup>) все процедуры нанесений проводились идентично. Однако для модулей с активной площадью более 5 см<sup>2</sup> использовались дополнительные процедуры по разделению подъячеек на одной подложке – скрайбирование.

Перовскитные солнечные элементы до инкапсуляции представлены на рисунке 17.

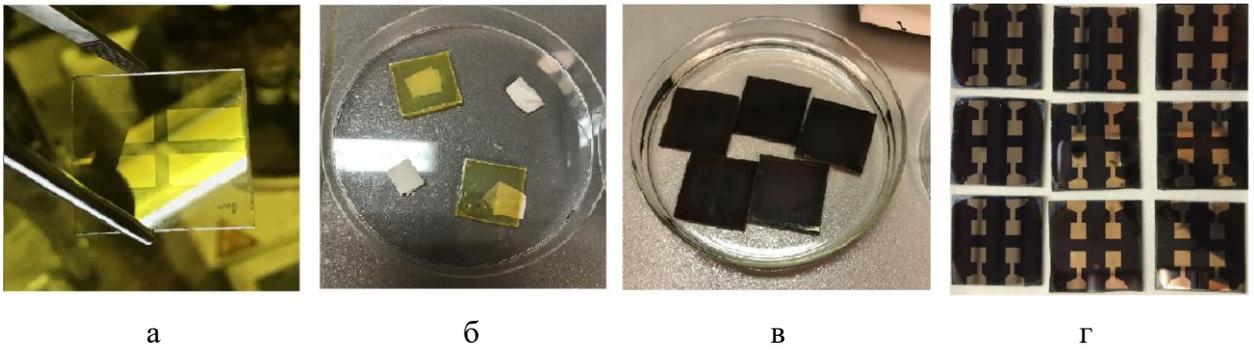


Рисунок 17 – а)  $\text{NiO}_x$  на подложке с ITO б)  $\text{PbI}_2$  на  $\text{NiO}_x/\text{ITO}$  в) перовскит на  $\text{NiO}_x/\text{ITO}$  г) перовскитные солнечные элементы в р-і-n планарной конфигурации до инкапсуляции  
 Последовательное изготовление перовскитных солнечных элементов

## 2.6 Методики исследования вольт-амперных характеристик устройств и описание оборудования

Измерения вольт-амперных характеристик солнечного элемента проводились при стандартизированных условиях, сертифицированных по международному стандарту IEC 60904-3:2008. Стандартными условиями являются спектр AM1,5 G, освещение  $100 \text{ мВт/см}^2$  при температуре  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Калибровка солнечных симуляторов происходило по сертифицированному кремниевому фотопреобразователю Ophir на воздухе с активной площадью, равной  $0,16 \text{ см}^2$  [91]. В научно-квалификационной работе для измерения зависимости ВАХ солнечного элемента использовались Abet Technologies Model 11016A Sun 3000 (США), прецизионный программируемый мультиметр Keithley 2401 и Xtralien (Ossila, Великобритания).

Образцы помещались в специальный держатель, на выставленном откалиброванном расстоянии от солнечного излучения, где подключались к измерительному оборудованию. Для образцов  $0,09 \text{ см}^2$  была использована маска для точного измерения активной площади.

Измерения проводились при разных скоростях развертки в прямом и обратном направлениях.

Темновые ВАХ измерялись с помощью прецизионного программируемого мультиметра Keithley 2401 и Xtralien в черном изолированном боксе с поддержанием требуемых условий измерения.

## 2.7 Методики исследования переходных характеристик устройств и описание оборудования

Анализ переходного фототока (TPC) и переходного фотонапряжения (TPV) устройств был выполнен с помощью системы ARKEO от Cicci Research в лаборатории CHOSE (Рим, Италия). В испытаниях TPV используется высокоскоростная система на основе светодиодов (5000 Кельвин) для создания оптических сигналов с небольшими возмущениями, настроенных на поддержание отклонения напряжения в пределах 50 мВ.

Измерения TPV проводятся в условиях разомкнутой цепи. Когда солнечный элемент освещают импульсным светом, то генерируются фотовозбужденные электроны и дырки, что ведет к появлению фотонапряжения. После выключения импульсного света напряжение уменьшается за счет рекомбинации электронов и дырок на дефектных состояниях. В данном методе исследуется время затухания фотонапряжения устройств и сравнивается с исходным (эталонным) образцом. Если время затухания увеличивается, то исследуемый образец имеет меньше центров безызлучательной рекомбинации, что положительно сказывается на работоспособности устройства.

Измерения TPC проводятся в условиях короткого замыкания. Устройство подвергают импульсному освещению, после которого замеряют время затухания тока. Если время затухания уменьшается, то улучшается способность экстракции носителей заряда и, главное, сокращается время извлечения, что может положительно сказаться на минимизации эффекта гистерезиса в устройстве (если таковой присутствует).

Измерения по оценке показателя экстракции заряда (charge extraction) совместно с переходными характеристиками количественно даст информацию о зависимости рекомбинации от плотности носителей заряда (порядок реакции), выполненные в зависимости от интенсивности света. Стационарный свет был увеличен с 0,3 до 2 солнечных эквивалентов.

## 2.8 Методики исследования оптических характеристик устройств

Измерение внутренней квантовой эффективности (IPCE) проводилась под освещением ксеноновой лампы мощностью 300 Вт и двойной решеткой (от 300 до 1400 нм) на системе ARKEO после калибровки всей системы по кремниевому стандартизированному образцу. Перовскитные устройства освещались через алюминиевую маску с точной площадью  $0,1 \text{ см}^2$ . Шаг измерения составлял 10 нм.

Исследование зависимости интенсивность света от напряжения холостого хода, фактора заполнения позволяет понять, какие механизмы, ограничивающие производительность, присутствуют в устройстве. Данный метод призван помочь в идентификации локации и типа паразитных потерь (интерфейсная или объемная рекомбинация, последовательное или шунтирующее сопротивление). Этот метод способен не только указать на преобладание вида рекомбинации, но и определить, какой интерфейс более дефектен.

Линейный вид  $U_{XX}$  в полулогарифмическом масштабе позволяет рассчитать коэффициент идеальности ( $n_{id}$ ) и идентифицирует доминирующие рекомбинационные процессы ( $n_{id} > 1$  рекомбинация Шокли-Рида–Холла или  $n_{id} = 1$  бимолекулярная рекомбинация). ФЗ как функция интенсивности света очень чувствительна к изменениям дефектных состояний и омическим потерям.

$U_{XX}$  и ФЗ изменяются при малой интенсивности света, причем характер изменения зависит от таких факторов, как последовательное и шунтирующее сопротивления, а также рекомбинация с участием ловушек на границах раздела и в объеме.

Влияние последовательного сопротивления на  $U_{XX}$  незначительно, и при увеличении последовательного сопротивления не наблюдается изменения.

Чем больше последовательное сопротивление в устройствах, тем меньше ФЗ. Это может быть связано с высоким поверхностным сопротивлением электродов и геометрии устройств. Влияние последовательного сопротивления на ФЗ становится менее значительным при уменьшении интенсивности света, он достигает уровня насыщения.

Влияние шунтирующего сопротивления на ФЗ становится более значительным при уменьшении интенсивности света. Низкие значения шунтирующего сопротивления обычно связаны с точечными дефектами или неоднородностями в слое перовскита [92].

## 2.9 Методики исследования стабильности устройств

Среди множества подходов измерения ВАХ солнечного элемента, таких как

- замедленная и ускоренная скорость проведения измерения,
- прямое и обратное направления сканирования (от  $U_{XX}$  до 0 и наоборот)),

измерение эффективности в установившемся режиме (точки максимальной мощности (MPPT)) является наиболее распространенным и надежным методом ПСЭ.

Это связано с наличием эффекта гистерезиса, графически отображаемого на ВАХ устройств, который затрудняет вычисление реальных параметров ПСЭ.

Солнечный элемент, подключенный к источнику с нагрузкой (ARKEO или Keithley 2401), работает по схеме «возмущения и наблюдения» (perturb & observe) (рисунок 18), в которой изменяется напряжение на отрицательное либо положительное значение в зависимости от ожидаемой большей мощности.

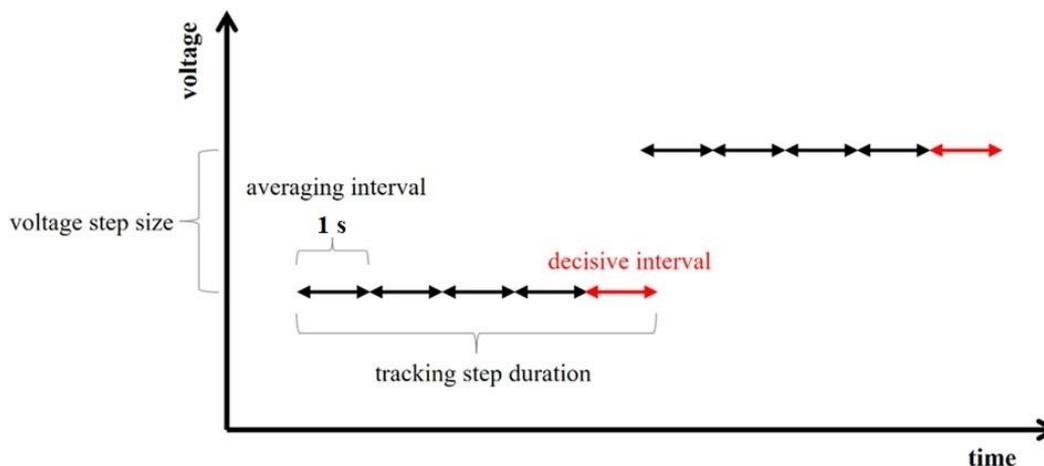


Рисунок 18 – Схема алгоритма подачи напряжения для измерения MPPT [93]

Алгоритм MPPT имеет регулируемый размер шага напряжения и длительность шага отслеживания. Продолжительность шага отслеживания вводится как кратное 1 с, фиксированному интервалу, по которому усредняется ток элемента. В пределах одного шага отслеживания выходная мощность последнего из 1 секунды интервалов измерения имеет решающее значение для направления последующего изменения напряжения. Размер шага напряжения остается фиксированным на протяжении всего эксперимента и равен 0,01 В. Выбираемый размер шага напряжения и продолжительность отслеживания необходимы для адаптации к различным ситуациям: наличие емкостного и гистерезисного поведения у фотоэлементов. Например, солнечные элементы на основе перовскита могут иметь большую емкость и гистерезис, что может вызвать проблемы с отслеживанием.

Управление данными реализовано в LabView, а построение графиков выполняется полуавтоматически, данные сохраняются в формате txt с выводами параметров: время измерения, максимальный ток, максимальное напряжение, максимальная мощность.

Для исследования одного параметра ПСЭ избираются минимум 4-8 устройств из партии устройств для введения протокола, которые будут сравниваться с данными исходных устройств (референс). Вычисление максимального и среднего значений ведется по полученным измеренным характеристикам.

Пределом измерительных способностей оборудования является ограниченное пространство под источником излучения, что подразумевает локализацию устройств с

уменьшенной площадью в одном положении и повышенная температура измерений (при отсутствии системы охлаждения).

Образцы помещались в измерительный бокс с системой измерения ARKEO под световое излучение. Каждый образец подключался к измерительной системе и каждые 10 минут подвергался измерению ВАХ с показаниями по выходной мощности. Графики представляли собой зависимость точки максимальной мощности по времени, проведенного под освещением. В тот же момент были измерены и остальные ВАХ параметры: максимальный ток и максимальное напряжение по времени.

Измерение на стабильность под LED освещением также проводилось в режиме холостого хода для образцов с эффективной площадью  $0,14 \text{ см}^2$ . Образцы находились круглосуточно под освещением, каждые 100 – 130 часов были измерены их ВАХ для сбора статистики поведения образца. На графике зависимости эффективности от времени под освещением можно оценить эффект старения и деградации под излучением.

Стабильность ПСЭ под освещением была исследована в приближенных к реальным условиям работы – на воздухе, следуя протоколу группы ISOS-O. В отличие от других протоколов, ее можно напрямую применять для получения реалистичных оценок срока службы устройства, хотя и специфичных для определенного климата. Такие реалистичные испытания также могут определить, является ли список видов отказов, выявленных в лаборатории, полным и адекватным для понимания надежности солнечной батареи в условиях реальной эксплуатации, и, кроме того, могут предоставить данные срока службы в реальных погодных условиях. Как правило, в соответствии с протоколом ISOS-O-1 периодические измерения кривых ВАХ выполняются при освещении симулятора солнечного излучения. В ISOS-O-2 измерения ВАХ периодически производятся при освещении естественным солнечным светом. ISOS-O-3 требует как отслеживание MPPT при естественном солнечном свете, так и периодических измерений производительности под симулятором солнечного излучения. Результаты, полученные с помощью измерений ВАХ и измерение MPPT, не обязательно совпадают, но в целом они имеют сходные тенденции.

Температурное циклирование в темноте (ISOS-T) позволяет оценить повреждение солнечных элементов, вызванное колебаниями температуры. Эти испытания актуальны для любой фотоэлектрической технологии, предназначенной для использования вне помещений (включая ПСЭ), поскольку они имитируют реалистичные условия, стимулируют механизмы отказа, связанные с расслоением слоев или контактов, и включены в квалификационные стандарты. В частности, для ПСЭ деградация при изменении температуры может быть более серьезной, чем при постоянных экстремальных

температурах, что связано с эффектом накопления ионов на контактах. Это исследование позволило с температурной точки зрения понять реальную работу ПСЭ и подчеркнуло сложное взаимодействие зависящих от температуры переходных эффектов в течение дня с обратимыми и необратимыми процессами деградации.

Термическая стабильность образцов была измерена под действием температуры в 80 °С каждые 100 – 130 часов. Термо-деградация также была оценена на графике зависимости эффективности от времени. Данный вид исследования позволил наглядно продемонстрировать уменьшение расслоения ПСЭ за счет добавления гибкого полимерного буферного слоя вокруг механически хрупкого перовскита.

## Выводы к главе 2

В Главе 2 представлены параметры и описание оборудования, которые требуются для проведения полного технологического процесса: от очистки подложек и нанесений функциональных слоев, напыления термо-резистивным методом металлических контактов до измерений основных характеристик устройств. В главе 2 также рассмотрены методики исследований оптических характеристик, морфологии и фазового состава тонких пленок на базе двух лабораторий (Лаборатория Перспективной Солнечной Энергетики и Лаборатория Гибридной и Органической Электроники). Представлены описания полных технологических циклов изготовления p-i-n планарных перовскитных солнечных элементов одностадийным и двухстадийным методами, также представлена методология по пассивации границы раздела ДТС/перовскит полимерами PMMA и PEO.

В разделах 2.6-2.9 рассмотрены параметры оборудования и методика измерения вольт-амперных и переходных характеристик по току и напряжению устройств, также методика измерения квантовой эффективности и измерения стабильности работы устройств.

Представленные методы измерения позволяют комплексно провести анализ работы солнечного элемента в различных условиях и зафиксировать изменения в поведении устройства, также оценить тот или иной вклад в производительность и стабильность образцов.

### Глава 3. Технологические методы кристаллизации перовскита

Высококачественные пленки перовскита, характеризующиеся сплошным покрытием, глянцевой поверхностью, крупными зернами с отличной кристаллизацией, играют решающую роль в изготовлении высокоэффективных ПСЭ. Для получения высокоэффективных ПСЭ были разработаны различные методы изготовления перовскитных пленок, такие как одностадийный метод центрифугирования (спин-коатинг), двухстадийный последовательный метод формирования слоя в растворе (дип-коатинг), совместное термическое испарение прекурсоров из нескольких источников (PVD), процесс растворения с помощью пара, метод вакуумного осаждения и маршрутизация без растворителя и вакуума. Среди этих методов одностадийный и двухстадийный методы наиболее широко используются для получения перовскитных пленок из-за их низкой стоимости и простоты изготовления. В жидкофазных методах растворители не только растворяют растворенные вещества, но также участвуют в контроле зародышей/роста, замедлении скорости реакции и укрупнении зерен во время формирования высококачественных перовскитных пленок [62].

#### 3.1 Методика быстрой кристаллизации перовскита

Перовскитная тонкая пленка является основным слоем, отвечающим непосредственно фотопоглощению, качество и стабильность которого напрямую определяют производительность всего устройства [94]. Исследователи подтверждают, что быстрое зародышеобразование с последующей медленной кристаллизацией влажной пленки улучшает морфологию тонкой пленки перовскита [95]. Быстрое удаление растворителя из раствора солей перовскита увеличивает пересыщение, что приводит к быстрому зародышеобразованию. Метод экстракции антирастворителем для быстрого удаления растворителя является наиболее подходящим для улучшения морфологии тонких пленок для лабораторных устройств [96].

Самый первый метод производства перовскитных пленок – это одностадийное центрифугирование – спин-коатинг, которое использовалось в первом успешном отчете о ПСЭ Коджима в 2009 г. [97] (рисунок 19).



Рисунок 19 – Схематическое изображение процесса формирования пленки перовскита методом спин-коатинг [65]

Процесс формирования пленки состоит из нанесения объема раствора перовскита (состоящий из прекурсоров MAI и  $\text{PbI}_2$  (могут быть заменены другие прекурсоры, например, FAX, CsX и  $\text{SnX}_2$ ), растворенных в полярном растворителе, таком как DMF, DMSO, GBL, NMP или смеси таких растворителей. Полученную жидкую пленку на подложке раскручивают на спин-коатере, удерживая вакуумной силой стягивания. При вращении подложки (со скоростью от сотен до тысяч оборотов в минуту) раствор удаляется с ее поверхности, сначала преимущественно за счет центробежной силы, отбрасывающей избыток раствора с подложки, а затем за счет испарения оставшегося растворителя. По мере испарения растворителя концентрация прекурсоров перовскита увеличивается до тех пор, пока не достигнет предела растворимости (пересыщение), после чего начинается кристаллизация перовскита. В зависимости от деталей рецепта образующаяся пленка может состоять либо из целевого перовскитного состава, либо из промежуточной фазы. Далее сформированную пленку отжигают на плитке при относительно низкотемпературном режиме (обычно 100–150 °C) в течение от нескольких минут до нескольких часов. Стадия отжига имеет несколько функций: (i) выпарить оставшийся растворитель, чтобы вызвать пересыщение, (ii) способствовать зарождению и росту кристаллов перовскита и (iii) увеличить размер зерна термическим отжигом.

Несмотря на простоту техники исполнения, описанный выше метод имеет тенденцию воспроизводить шероховатые пленки на подложке. При использовании растворителя DMF пленки перовскитов имеют дендритную морфологию стержнеобразных кристаллитов перовскита. Эту морфологию можно объяснить, отметив, что удаление растворителя происходит относительно медленно (усугубляется тем фактом, что многие растворители, способные растворять  $\text{PbI}_2$  в требуемых концентрациях, такие как DMF и DMSO, имеют высокие температуры кипения/низкое давление паров), и пересыщение исходного раствора ограничивается скоростью испарения растворителя во время процедуры центрифугирования и, возможно, также на стадии отжига. А медленное испарение растворителя может позволить значительному росту существующих

зародышей происходит одновременно с зародышеобразованием новых, удаляя из раствора «питательные вещества», которые могли бы послужить образованию зародышей для более высокой плотности. Предпочтительный рост пленки происходит за счет высокой плотности зародышей с узким распределением по размерам, чтобы гарантировать, что полученная пленка полностью покрывает подложку. Такой подход возможен за счет введения объема антирастворителя во время раскручивания подложки, обеспечивающего «пересыщение» и стимуляцию быстрого и равномерного «всплеска» зародышеобразования за максимально короткий промежуток времени [66].

Однако при одностадийном методе формирования пленки спин-коатинга слой имеет несплошность по всей поверхности даже при использовании мезопористого транспортного слоя, что ведет к формированию шунтирующих путей через пленку и, как следствие, спаду выходных характеристик. К тому же рабочая площадка спин-коатера ограничивает габариты устройств и не позволяет их масштабировать до прототипов. Поэтому данный метод не является продуктивным для воспроизведения высокопроизводительных устройств.

Наряду с методом формирования пленки перовскита с применением антирастворителя есть и другие физические методы, такие как сушка под вакуумом, продувка инертным газом, также используются для быстрого удаления растворителей и более совместимы с технологиями осаждения на больших площадях [66], [98].

### 3.2 Двухстадийная кристаллизация перовскита из раствора

Двухстадийный метод нанесения подразумевает последовательное или параллельное нанесение прекурсоров из жидкой, газообразной фазы из разных источников. Существуют несколько методов нанесения перовскита: из газовой фазы (сонапыление солей перовскита), из жидкости (спин-коатинг, дип-коатинг, печать) или комбинированный подход. Преимуществом двухэтапного метода является получение качественной пленки (без проколов), развитую морфологию (увеличенный размер зерен перовскита и толщины слоя) и инфильтрацию в случае использования мезопористого оксидного слоя в качестве электронно-транспортного слоя. Применение двухступенчатого метода нанесения позволяет сформировать пленку перовскитов с крупным кристаллическим зерном, улучшенной подвижностью носителей и желаемыми оптоэлектронными свойствами, следовательно, повысить эффективность перовскитного солнечного элемента в целом.

Двухстадийное последовательное нанесение начинается с предварительного нанесения раствора  $PbX_2$  на подложку с транспортным слоем методом спин-коатинг и последующим отжигом для формирования пленки. Нанесение раствора на основе смешанного галогенидного (иодид-бромид) свинца с добавлением иодида цезия (CsI) производится на воздухе при влажности (50 – 60) % и температуре (20 – 25) °C методом спин-коатинга. Режим нанесения для  $PbI-Br$  соответствует 4000 об/мин в течение 10 секунд с последующим отжигом на 40 °C в течение 2 минут и охлаждением подложки в десикаторе (сухой контейнер) – 3 минуты

Далее подложку комнатной температуры погружают в раствор МАХ (на основе безводного изопропилового спирта и  $FAI/MABr$  ( $CH_3(NH_2)_2I$  и  $CH_3NH_3Br$ )), где кристаллы перовскита начинают формироваться и расти на поверхности подложки в течение (10 – 45) минут.

В процессе конвертации цвет пленки перовскита меняется с исходно желтого до черного, что означает трансформацию пленки  $PbX_2$  до перовскита в правильную черную фазу с кубической кристаллической структурой (рисунок 20).

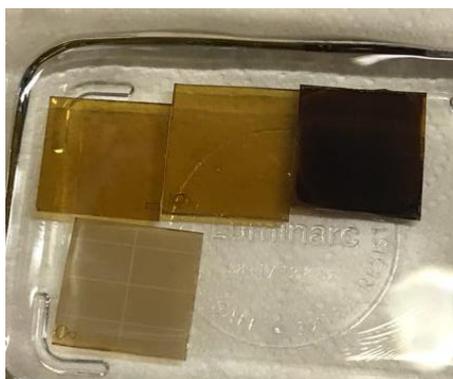


Рисунок 20 – Погружение подложек с  $PbI-Br$  слоем в катионный раствор (dip-coating) – 2 стадия формирования слоя

По истечению заданного временного периода подложки с перовскитом промывают чистым обезвоженным изопропиловым спиртом для того, чтобы убрать остаток растворителя и сгладить поверхность при помощи метода центрифугирования (спин-коатинг). Режим раскручивания подложки соответствует 6000 об/мин в течение 10 секунд, за которым следует финальная стадия отжига перовскита на плитке с температурой 100 °C в течение 10 минут.

Пленки галогенидов свинца и перовскитов представлены на рисунке 21. Как видно на рисунке 21 пленки иодида свинца ( $PbI_2$ ) имеют ярко желтый цвет, в отличие от иодида-бромид свинца ( $Pb(I-Br)_2$ ).

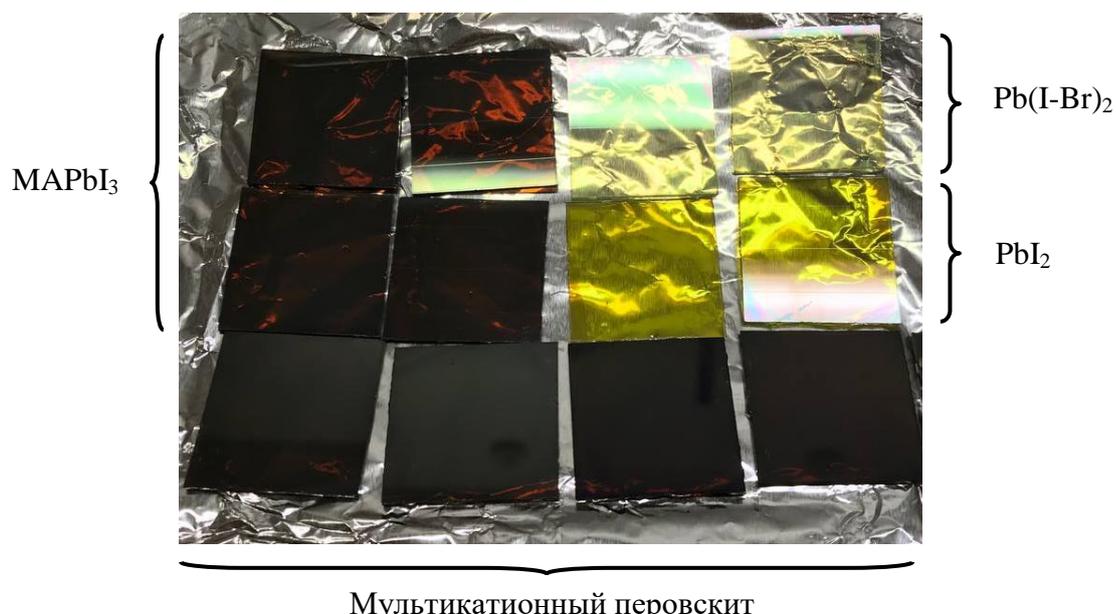


Рисунок 21 – Пленки перовскита и пленки иодида свинца или иодида-бромада свинца после финального отжига

Схематически двухстадийное нанесение перовскита от начала до конца представлено на рисунке 22.

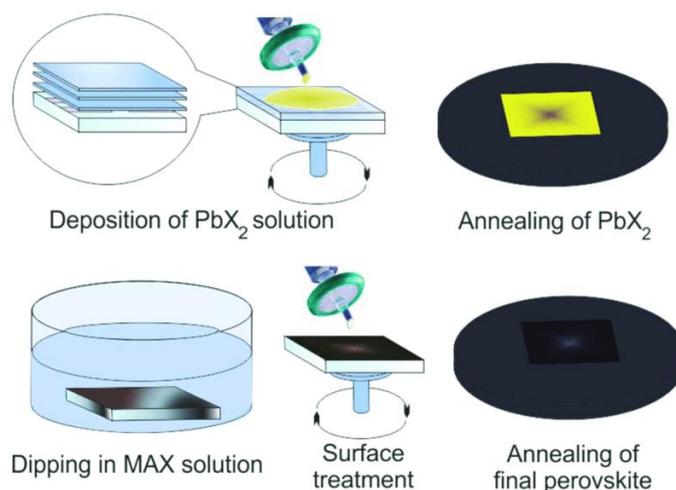


Рисунок 22 – Схематическое изображение двухэтапного нанесения перовскита на дырочно-транспортном слое  $\text{NiO}_x$  [20]

Стоит помнить о нескольких технических моментах при проведении процесса. Материал  $\text{PbI}_2$  является хорошо изученным полупроводником с прямой запрещенной зоной 2,4 эВ, в котором анионы  $\text{I}^-$  упакованы гексагонально, а каждый катион  $\text{Pb}^{2+}$  связан с шестью анионами  $\text{I}^-$  в чередующихся слоях силой Ван-дер-Ваальса.  $\text{PbX}_2$  кристаллизуется в слоях октаэдров  $\text{PbX}_6$  с общими ребрами, что приводит к сильным внутрислойным связям в гексагональной кристаллической решетке, но слабым межслойным связям, что позволяет формировать различные политипы для укладки слоев.

Слабая межслойная связь позволяет интеркалировать новые молекулы в кристалл  $PbX_2$ . Преобразование приводит к двукратному увеличению объема. Изначально плотность материала  $PbI_2$  оценивается в  $6,16 \text{ г/см}^3$ , а после процесса конвертации пленки в растворе МАI в изопропанолe (IPA) с образованием  $MAPbI_3$  плотность пленки перовскита уменьшается до  $4,29 \text{ г/см}^3$  [99]. Однако при таком объемном расширении, связанное с интеркаляционными процессами, образование плотного поверхностного слоя  $MAPbI_3$  ингибирует полное превращение  $PbI_2$  в  $MAPbI_3$ , частично блокируя диффузию МАI в глубокий слой  $PbI_2$ . Известно, что остаточный  $PbI_2$  отрицательно влияет на сепарацию и перенос носителей зарядов [100], и в то же время пассивирует дефекты на поверхности и границ зерен [101], поэтому морфология  $PbI_2$  и степень ее покрытия поверхности подложки при различных условиях (влияние растворителя (полярный/неполярный), медленная кристаллизация при комнатной температуре и предварительный нагрев подложки) будут иметь решающее значение для получения высококачественного перовскита.

Термический отжиг жидкого слоя  $PbI_2(DMSO)$  при кристаллизации зерен приводит к тому, что элементарная ячейка  $PbI_2$  в кристаллической решетке плотно упаковываются параллельно подложке, а затем трансформируется в перовскит с главной ориентацией в направлении [110] (рисунок 23) [102]. Для того, чтобы рандомизировать кристаллическую решетку  $PbI_2$  применяют методику «постобработка, при которой извлекают промежуточную фазу»), которая преобразует слой в полностью рандомизированную ориентацию для  $MAPbI_3$ . Известно, что  $PbI_2$  может образовывать два типа комплексов с DMSO, таких как  $PbI_2(DMSO)_2$  и  $PbI_2(DMSO)$ , стехиометрия которых зависит от молярного соотношения  $PbI_2$  и DMSO в комплексном порошке [103]. Существует два способа синтеза  $PbI_2(DMSO)$  из  $PbI_2(DMSO)_2$ : равномерно испарить из небольшого количества порошка  $PbI_2(DMSO)_2$ , равномерно экстрагировать из большого количества порошка  $PbI_2(DMSO)_2$  с помощью растворителя IPA (который не растворяет  $PbI_2$  и имеет достаточно сильное взаимодействие с DMSO для извлечения DMSO из порошка  $PbI_2(DMSO)_2$ ). Больше количество DMSO извлекается при более высокой концентрации IPA ( $PbI_2(DMSO)_2$  /IPA в соотношении 1:75). Такой комплекс не только позволяет получить пористую пленку  $PbI_2$  с развитой поверхностью, но и обеспечивает комплексное удаление остатков растворителя DMSO [103].

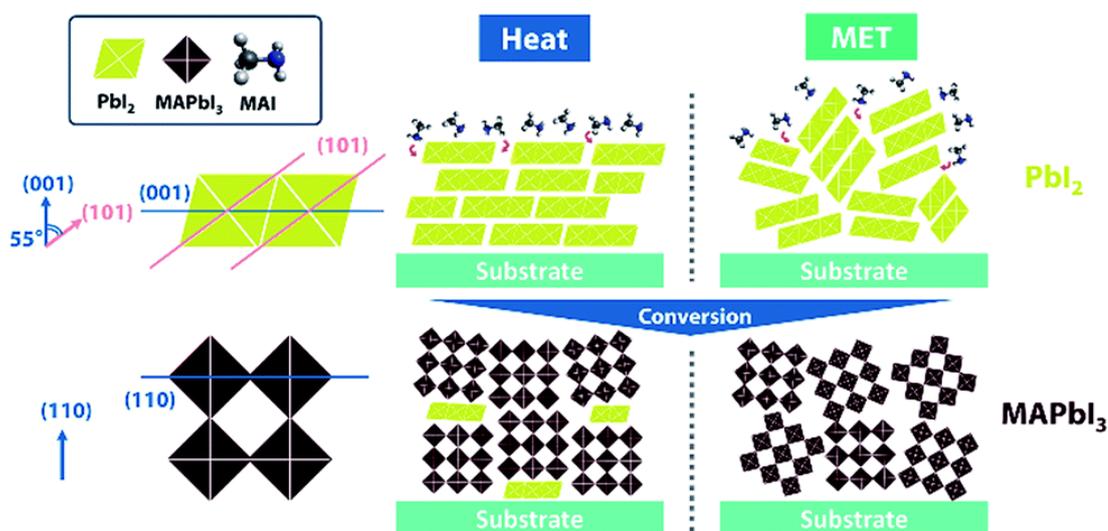


Рисунок 23 – Схематическая диаграмма, показывающая разницу между относительной ориентацией пленок  $\text{PbI}_2$ , полученных методом MET и термообработкой, и последующих пленок  $\text{MAPbI}_3$  [102]

Процесс формирования пленки в катионном растворе также можно контролировать подбором концентрации и временем выдержки подложки.

Метод двухстадийного нанесения перовскита впервые был отработан и дал начало новому направлению конвертации перовскита в 2013 году Буршка и соавт. Подложка была погружена в раствор 10 мг/мл MAI и обезвоженного изопропилового спирта на 20 секунд. Результатом стало достижение в n-i-p архитектуре 15 % КПД (среднее значение эффективности составляло 12 %) с использованием апертурной маски  $0,285 \text{ cm}^2$  [42].

Парк и соавт. установили зависимость концентрации МАХ раствора и размеров зерен перовскита – чем больше концентрация солей в растворе, тем меньше размер зерна, тем самым оптимизировав метод и доказав важность контроля параметров процесса [104].

Вэй и соавт. [99] выявили связь между структурой перовскитной пленки и временем погружения на втором этапе. В результате межфазной реакции пленка  $\text{PbI}_2$  реагировала с раствором MAI с образованием кристаллов  $\text{MAPbI}_3$  с последующим процессом растворения-перекристаллизации. С увеличением времени погружения на поверхности пленки постепенно образовывались дефекты с последующим растворением и осыпанием кристаллов перовскита.

Также был выявлен метод добавления иона трийодида ( $\text{I}_3^-$ ) в качестве агента кристаллизации или для пассивации дефектов. Ион  $\text{I}_3^-$  может быть синтезирован, когда раствор изопропилового спирта (IPA), растворенный в формамидиний иодиде (FAI), подвергается воздействию светодиодного света. В частности, раствор FAI-IPA после освещения способствует формированию тонких пленок перовскита с высокой

кристалличностью, большим размером зерна и низкой плотностью ловушек, тем самым повышая производительность устройства до 22 % [105].

Еще одним преимуществом двухстадийного нанесения перовскита является отсутствие ограничения проведения исследований только в инертной атмосфере. При относительной влажности ниже 60 %, пленки перовскита также высокоэффективны, как и изготовленные в инертной атмосфере, при условии того же способа нанесения [106], [107]. Было показано, что влага активирует реакцию между  $PbI_2$  и галогенидами метиламмония. Были предложены и предварительно подтверждены два механизма активации. Во-первых, во время двухстадийного процесса нанесения во влажной атмосфере могут образовываться некоторые гидратные промежуточные соединения ( $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x \cdot yH_2O$  ( $0 < x < 3$ )). Во-вторых, влага может оставаться на поверхности пленки, способствуя ионизации МАХ, тем самым ускоряя реакцию между  $PbI_2$  и МАХ.

Глубокое понимание и эффективная оптимизация процесса кристаллизации при двухстадийном методе считается ключевым моментом в получении высококачественных перовскитных пленок [108]. Данная методика получения пленок перовскита позволяет масштабировать устройства без потери качества материала и с высокой воспроизводимостью. Также двухстадийный метод получения перовскита позволяет комбинировать методы формирования слоя как из газовой фазы, так и из растворов, демонстрируя повышенный интерес исследователей к методике в перспективном направлении тандемной фотовольтаики [109], [110].

### 3.3 Исследования морфологических и оптических свойств пленок перовскита, нанесенного методом двухстадийной кристаллизации

В рамках выполнения работ морфология пленок трехкатионного перовскита ( $CsFaMaPb(I-Br)_3$ ) была исследована на профилометре, оптическом и сканирующем электронном (SEM) микроскопах. Для того, чтобы создать максимально близкие условия для роста зерен перовскита в пленке во время измерения морфологии, было решено наносить перовскит на дырочно-транспортный слой (рисунок 24). Пленка оксиды никеля после отжига на 300 °С представляет собой сплошной слой. Толщина пленки оксида никеля соответствует 10-15 нм.



Рисунок 24 – Поверхность пленки дырочно-транспортного неорганического материала  $\text{NiO}_x$  на подложке с FTO (оптический микроскоп)

В процессе эксперимента были проведены исследования на сканирующем зондовом микроскопе (SEM) для изучения морфологии и толщины перовскитной пленки. Результаты исследований представлены на рисунках 25 и 26.

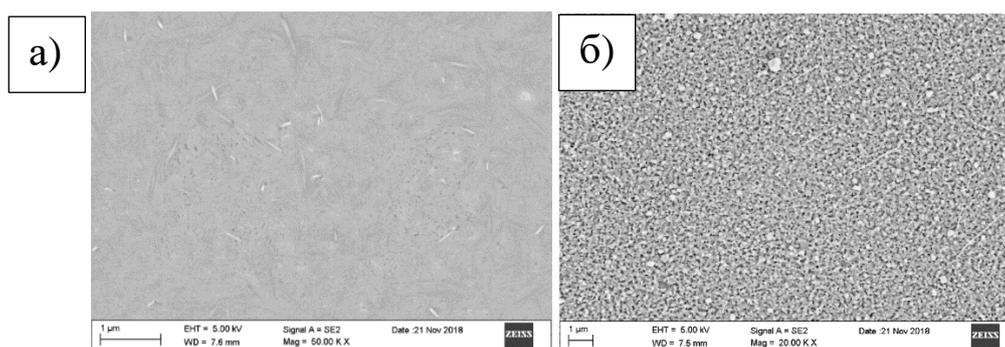


Рисунок 25 – Пленка иодида-бромид свинца (а) и трехкатионной перовскитной пленки (б) на подложке FTO с  $\text{NiO}_x$  слоем

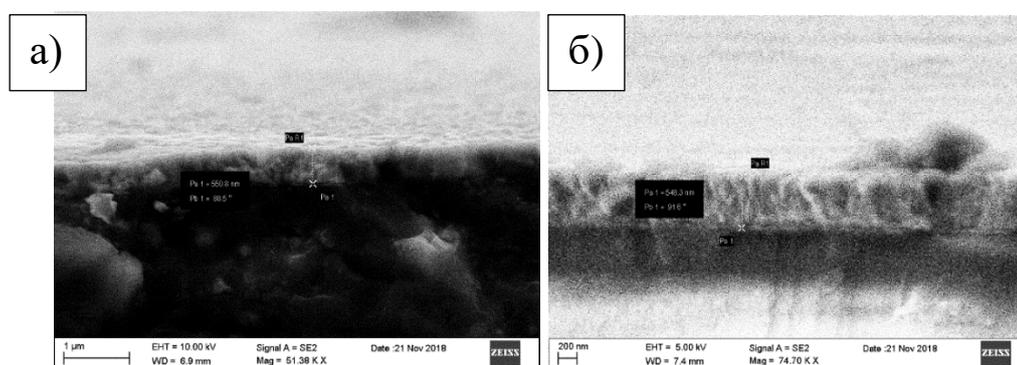
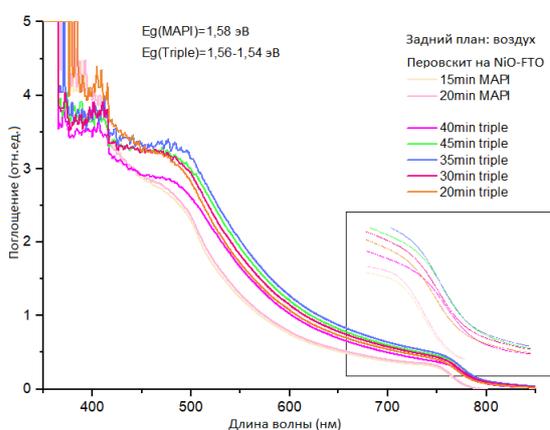


Рисунок 26 – Измерение толщин пленок иодида-бромид свинца (а) и трехкатионного перовскита (б) на подложке FTO с  $\text{NiO}_x$  слоем

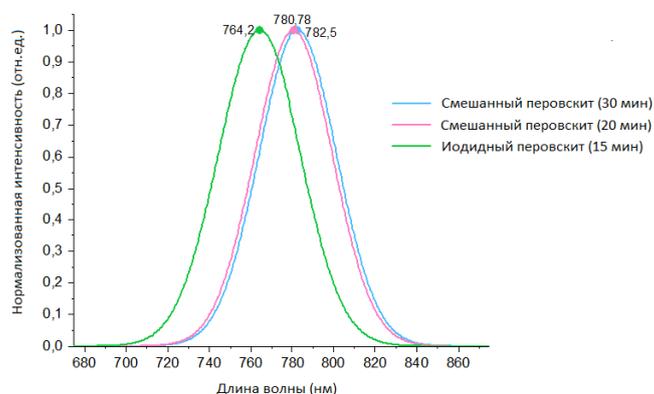
Пленка иодида-бромид свинца имеет следы сегрегации компонентов, однако пленка сплошная и рельефная, что позволяет добиться полного превращения данной фазы

в трехкатионный перовскит с размерами зерен от 200 нм. Измерение толщины перовскита методом параллельного сечения показывает, что была достигнута оптимальная толщина пленки (580 нм) без следов несконвертированного иодида-бромид свинца, препятствующего сегрегации носителей заряда через интерфейс ДТС/перовскит.

После морфологических измерений пленки перовскита были проведены оптические исследования на спектрофотометре и спектрофлуориметре. Результаты на рисунке 27 показали, что трехкатионный перовскит имеет смещенный край зоны поглощения и высокую интенсивность поглощения (в отн. ед.), что подтверждает преимущество трехкатионного перовскита перед иодидным перовскитом ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ).



(а)



(б)

Рисунок 27 – Спектры поглощения (а) и фотолуминесценции (б) трехкатионного и иодидного перовскитных пленок на подложках

Так как ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) трехкатионного перовскита ( $E_g = 1,54$  эВ) отличается от значения ширины для  $\text{MAPbI}_3$  ( $E_g = 1,58$  эВ), то пик фотолуминесценции для более узкозонного перовскита сдвигается в длинноволновую область.

В процессе исследований также была выявлена зависимость осаждения пленок иодида свинца и иодида-бромид свинца на слой оксида никеля. Чем толще слой и больше шероховатость поверхности дырочно-транспортного слоя, тем пористее получается пленка, что способствует качественному дальнейшему конвертированию прекурсора в полноценный перовскит (рисунок 28, таблица 3).

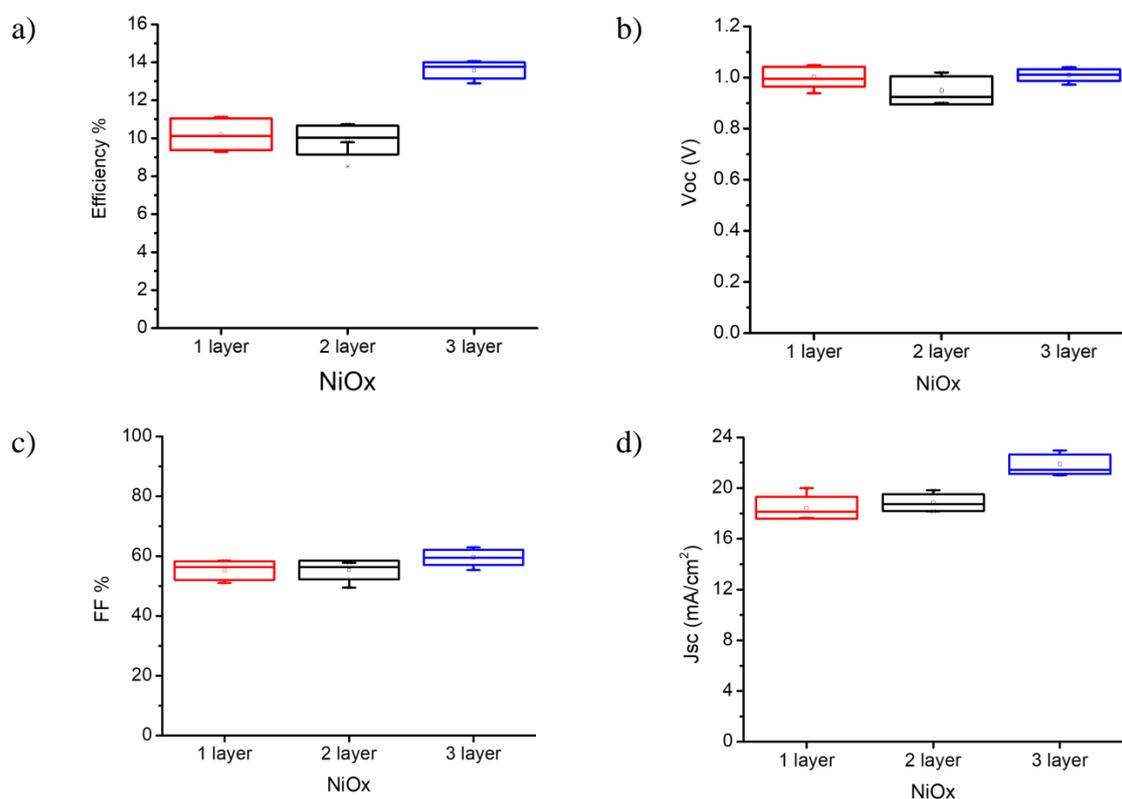


Рисунок 28 – Бокс-чарты параметров ВАХ MAPbI<sub>3</sub> в зависимости от количества слоев дырочно-транспортного слоя NiO<sub>x</sub>: а) – КПД, б) – U<sub>ХХ</sub>, с) – Фактор заполнения, и d) – J<sub>кз</sub>

Таблица 3 – Лучшие (средние) фотовольтаические параметры MAPbI<sub>3</sub> солнечных элементов в зависимости от количества слоев ДТС (NiO<sub>x</sub>)

Имя	U <sub>ХХ</sub> (В)	JKЗ (мА/см <sup>2</sup> )	ФЗ (%)	КПД (%) наилучш.(сред.)
MAPbI <sub>3</sub> (1 слой NiO <sub>x</sub> )	1.04 (1.027 ±0.027)	18.22 (18.32 ±0.68)	58.21 (57.53 ±1.01)	11.1 (10.82 ±0.47)
MAPbI <sub>3</sub> (2 слой NiO <sub>x</sub> )	1.02 (0.96 ±0.06)	18.24 (18.85 ±0.74)	57.75 (56.50 ±1.39)	10.74 (10.18 ±0.36)
MAPbI <sub>3</sub> (3 слой NiO <sub>x</sub> )	1.00 (1.01 ±0.02)	22.59 (21.87 ±0.70)	62.53 (59.61 ±2.37)	14.05 (13.57 ±0.39)

Также был проведен эксперимент по оптимизации 2 стадии нанесения, где было определено, что наилучшим временем для формирования пленки перовскита в растворе является 30 минут (рисунок 29, таблица 4). За этот период времени планарный слой на основе свинец-иод-бром пропитывается раствором и конвертируется в перовскит. При увеличении времени погружения подложки происходит перенасыщение материала и начало его разложения, поэтому ток короткого замыкания начинает спадать.

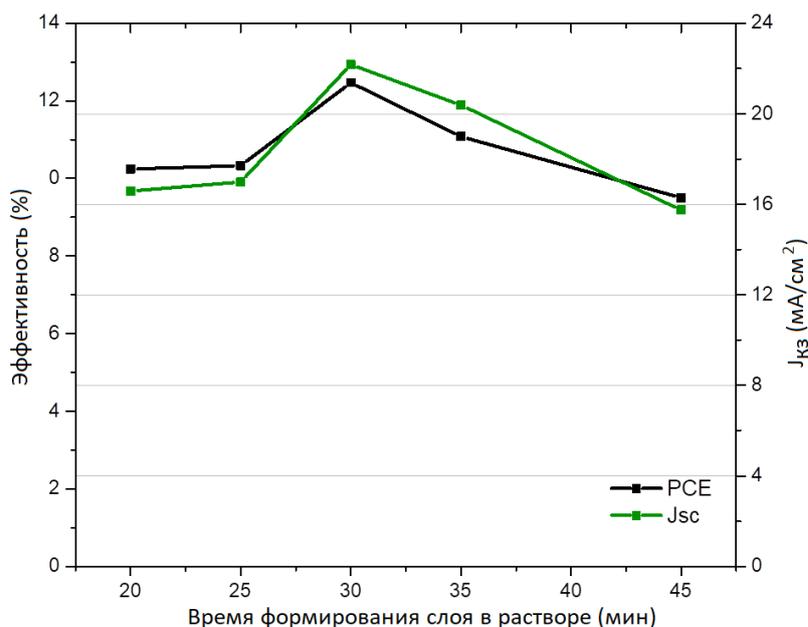


Рисунок 29 – Зависимость эффективности (черная линия) и тока короткого замыкания (синяя линия) от времени формирования пленки перовскита в растворе на 2 стадии формирования перовскита

Таблица 4 – Сравнительная таблица для зависимости эффективности, напряжения холостого хода и тока короткого замыкания от времени формирования пленки перовскита в растворе

Время окунания подложки (мин)	Эффективность, %	U <sub>хх</sub> , В	J <sub>кз</sub> , mA/cm <sup>2</sup>
20	8,910	0,860	-17,717
25	10,330	0,870	-16,987
30	11,588	0,861	-22,944
35	11,080	0,905	-20,378
45	9,500	0,853	-15,746

Как видно из таблицы 4 максимальная эффективность была достигнута при времени формирования 30 минут. Также было выявлено, что напряжение холостого хода стабильно (от 0,853 до 0,905 В) и не имеет сильного влияния на показатель эффективности, в то время как плотность тока короткого замыкания с увеличением времени окунания (более 30 минут) уменьшается.

Эти данные подтверждаются также и другим экспериментальным методом – измерением внутренней квантовой эффективности устройств (рисунок 30). Квантовая эффективность представляет собой процентное отношение количества носителей, сгенерированных ПСЭ в режиме короткого замыкания, к количеству поглощенных фотонов с заданной энергией, попадающих на ячейку. Максимальное значение внутренней квантовой эффективности соответствует выполнению условия: все попавшие

в перовскит фотоны заданной длины волны поглотились и сгенерировали заряды, которые транспортировались в цепь. Однако вклад рекомбинационных потерь достаточно велик, поэтому геометрическая форма кривой не прямоугольная (перекрывание части спектра поглощения транспортными слоями, ограничение ширины запрещенной зоны перовскита, его толщина).

Монохроматический спектр IPCE отражает спектральный отклик солнечных элементов в режиме постоянного тока. Отношение падающего монохроматического фотона к выходу по току (IPCE) составляет:

$$IPCE [\%] = 1240[\text{Вт} \cdot \text{нм}] \times \frac{I [\text{нА}]}{\lambda [\text{нм}] \cdot I_p [\text{нВт}]} \times 100, \quad (20)$$

где  $I_p$  — мощность света, падающего на устройство.

На рисунке 30 видно, что интенсивность квантовой эффективности солнечного элемента выше на протяжении всего диапазона длины волны для образца, который был произведен при 30 минутном технологическом процессе, в то время как увеличение выдержки снижает значение интегральной плотности тока. Такое поведение связано с разрушением слоя перовскита из-за процесса пересыщения пленки. Подробное описание процесса зародышеобразования и предела кристаллизации перовскита описан в разделе 1.4.

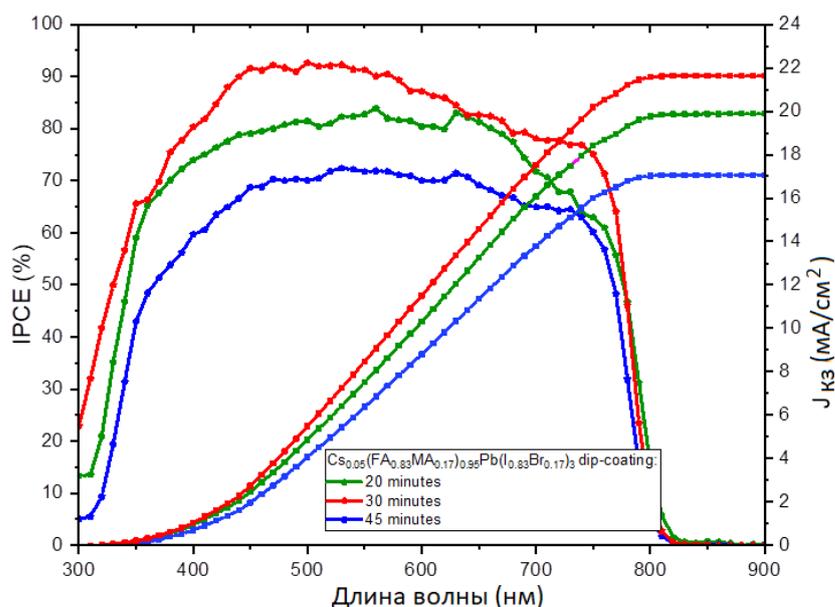


Рисунок 30 – Зависимость внутренней квантовой эффективности и токов короткого замыкания устройств от времени формирования перовскита в растворе

Значения интегральной плотности тока короткого замыкания из данных IPCE и  $J_{КЗ}$ , измеренным под солнечным симулятором, одного и того же устройства могут не соответствовать и незначительно отличаться друг от друга, так как обе установки работают при различном источнике света и калибруются разными сертифицированными эталонными образцами.

Для подтверждения высоких значений плотности тока и рекомбинационных потерях в устройствах были также проведены исследования по качеству переноса носителей заряда – переходных характеристик по току.

Методы переходного фототока (TPC) и напряжения (TPV), основанные на короткоимпульсном возмущении устройства (светодиод 5000 К) и скоростном электрическом детектировании, имеют отличительные свойства прямого измерения переноса заряда и рекомбинации во временной шкале в диапазоне от пикосекунд до миллисекунд. Однако его преимущество является одновременно его ограничением: метод показывает свойства переноса носителей и рекомбинации только в двух режимах работы – короткого замыкания и холостого хода, которые не применимы к обычной работе СЭ и являются больше экстремальными условиями. Но не стоит недооценивать метод, так как реализация исследования динамики заряда в эксперименте при подаче электрического поля и светового освещения может предоставить ценную информацию о потоке заряда через СЭ.

Процесс измерения проводился в режиме сильного возмущения (от 30 до 160 мВт/см<sup>2</sup>) образца и последующее измерение времени возбуждения (rise mode) и времени затухания (fall mode) плотности тока (рисунок 31). Измерения TPC проводятся в условиях короткого замыкания. Солнечный элемент переходил от условия полной темноты к заданному уровню освещения, установленному источником возбуждения белого светодиода, после чего замерялось время затухания потока.

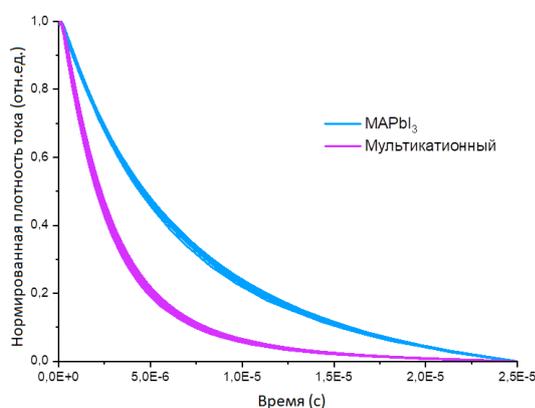


Рисунок 31 – Режим спада фототока. Измерение переходных характеристик по току

Также время затухания в мультикатийном перовските меньше, то улучшает способность экстракции носителей заряда и, главное, сокращается время извлечения, что положительно сказывается на минимизации эффекта гистерезиса в устройстве (если таковой присутствует).

Интеграл времени затухания плотности тока позволяет получить плотность заряда. На рисунке 32 показаны значения плотности заряда, полученные при различных интенсивностях возмущающего света. Как видно из рисунка мультикатийный перовскит имеет преимущество в виде повышенного значения плотности зарядов и сниженной рекомбинационной составляющей в перовските (порядок реакции), измеренные в зависимости от интенсивности света.

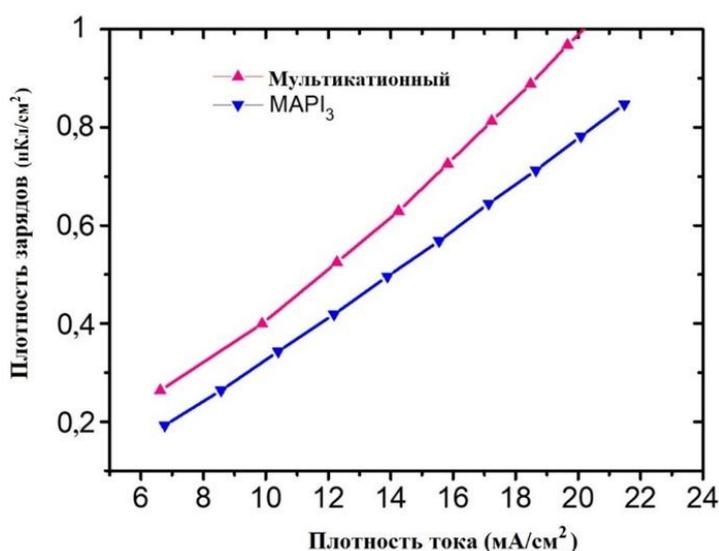


Рисунок 32 – График зависимости плотности эл. потока зарядов, измеренных методом анализа падения/возрастания переходного фототока

Измерения TRV проводятся в условиях напряжения холостого хода. Когда солнечный элемент освещается импульсным светом, будут генерироваться фотоны электронов и дырок, за которыми следует генерация фотонапряжения. После выключения импульсного света напряжение уменьшалось за счет рекомбинации электронов и дырок на дефектах. Время затухания фотонапряжения отражает скорость рекомбинации носителей, по которой можно оценить время жизни носителей заряда. Медленное затухание TRV можно объяснить более низкими скоростями рекомбинации заряда (рисунок 33).

Когда напряжение смещения увеличивается, фотонапряжение и время затухания уменьшаются, что подразумевает усиленный процесс рекомбинации заряда (то есть быстрый спад фотонапряжения указывает на быструю рекомбинацию).

Время затухания фотонапряжения устройства на основе мультикатийного перовскита показывает более длительное время затухания, чем MAPbI<sub>3</sub> ПСЭ. Можно

объяснить, что более сложный перовскит по составу (мультикатионный) имеет высокое качество пленки, где меньше центров безызлучательной рекомбинации из-за нанесения на воздухе и в планарной архитектуре.

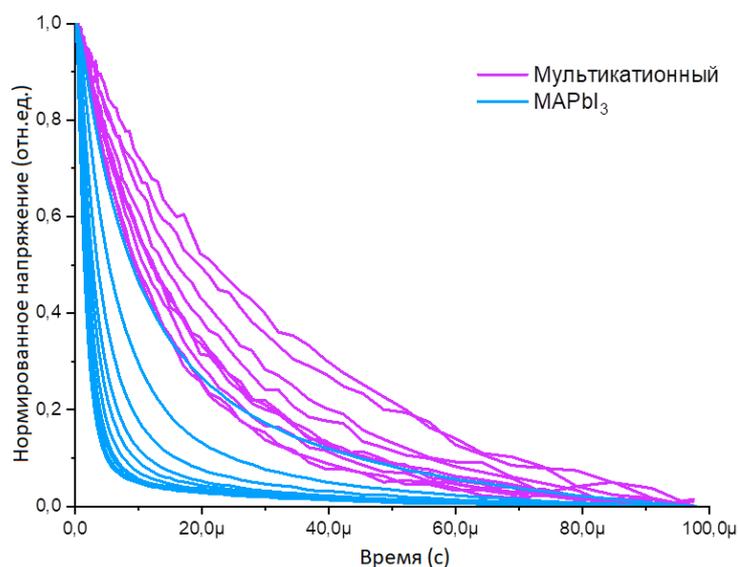


Рисунок 33 – Режим спада напряжения. Измерение переходных характеристик по фотоЭДС

Из данных, полученных из TPV можно извлечь зависимость времени рекомбинации от напряжения (рисунок 34), полученные из аппроксимирующих кривых спада напряжения для различных интенсивностей света.

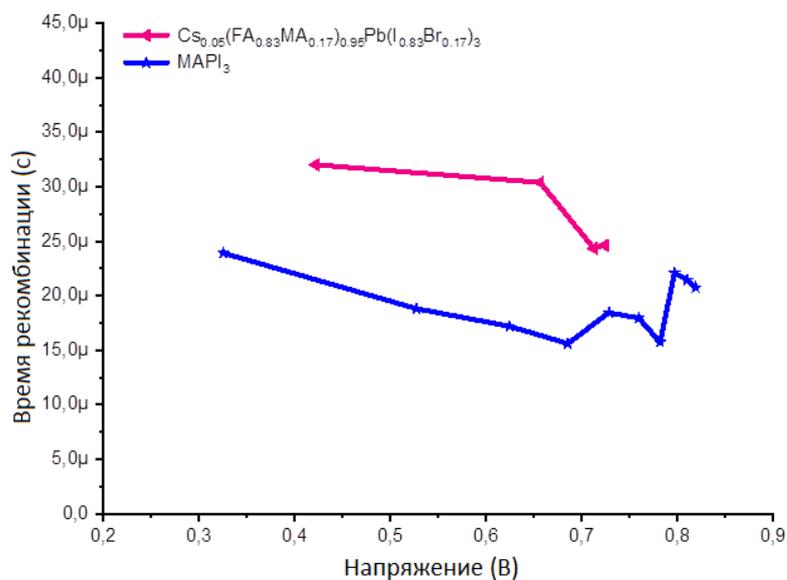


Рисунок 34 – Зависимость времени рекомбинации от напряжения, оцененное из анализа переходного фотонапряжения

Солнечные элементы с мультикатионным составом демонстрируют самое длительное время жизни (более медленная рекомбинация) в большинстве используемых диапазонов интенсивности света.

Вольтамперные характеристики устройств были измерены в первый раз не позднее 12 часов после напыления металлического катода (серебро) и каждое последующее измерение проводилось 1 раз в 3 дня для исследования стабильности устройства. Солнечные элементы на основе перовскита для проведения эксперимента в естественных условиях не были заинкапсулированы и не были защищены любым методом. Измерение ВАХ под светом проводились при стандартных условиях (25 °С) на воздухе с использованием солнечного симулятора (AM 1,5G, 100 мВт/см<sup>2</sup>).

Вольтамперные характеристики (ВАХ) устройств были измерены в первый раз не позднее 12 часов после напыления металлического катода (серебро) (рисунок 35, таблица 5). Солнечные элементы на основе перовскита для проведения эксперимента в естественных условиях не были заинкапсулированы дополнительным защитным слоем. Измерение ВАХ под светом проводились при стандартных условиях (25 °С) на воздухе с использованием солнечного симулятора (AM 1,5G, 100 мВт/см<sup>2</sup>).

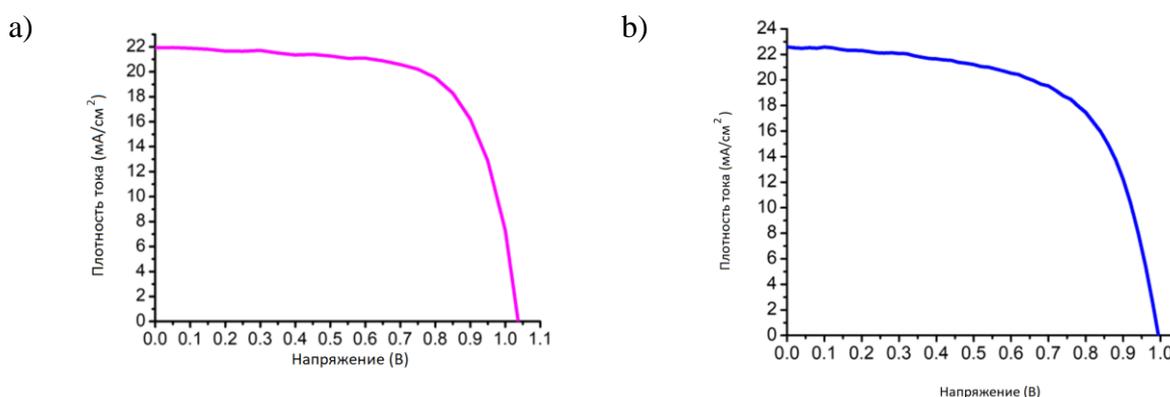


Рисунок 35 – ВАХ солнечных элементов а) мультикатионного б) –MAPbI<sub>3</sub>

Таблица 5 – Данные к ВАХ солнечного элемента

Название	V <sub>oc</sub> (В)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	Ф3 (%)	КПД (%) Лучш. (Сред.)
Мультикатионный перовскит	1,04	21,92	68,75	15,63
	(1,03 ±0,02)	(21,78 ±0,51)	(67,80 ±1,53)	(15,15 ±0,37)
MAPbI <sub>3</sub>	1	22,59	62,53	14,05
	(1,01 ±0,02)	(21,70 ±0.64)	(59,65 ±2,80)	(13,54 ±0,45)

ВАХ измерения проводились с использованием маски с площадью 0,09 см<sup>2</sup>, которая крепилась поверх пикселя для более прецизионного расчета характеристик.

Вольтамперные характеристики, измеренные в прямом (от 0 до  $U_{xx}$  В) и обратном (от  $U_{xx}$  до 0 В) направлениях, представлены на рисунках 36 и 37, а также данные, дополняющие ВАХ в таблицах 6 и 7.

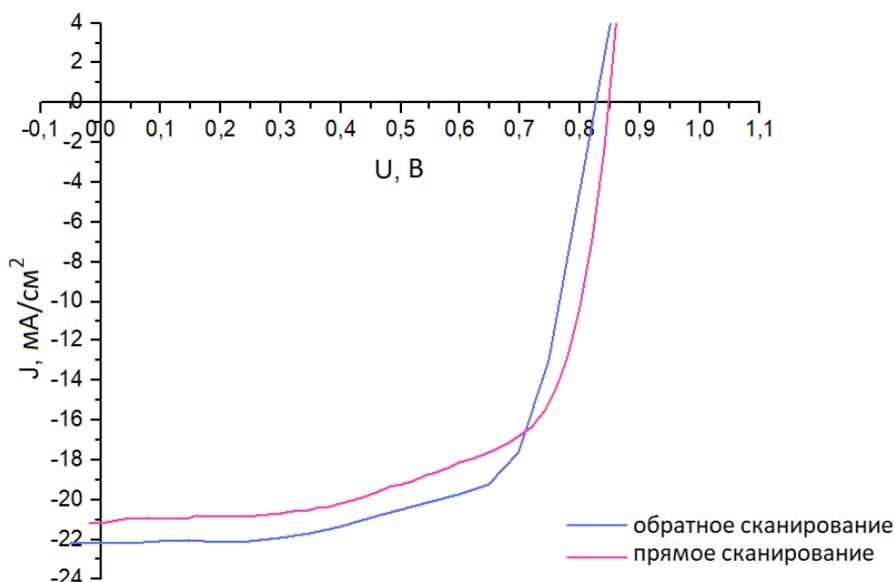


Рисунок 36 – Вольтамперная характеристика перовскитного (трехкатионного) солнечного элемента (с использованием стандартной концентрации перовскита)

Таблица 6 – Данные к ВАХ солнечного элемента для сравнения параметров в прямом и обратном направлениях (для перовскита со стандартной концентрацией)

Направление	$U_{xx}$ , В	$J_{кз}$ , мА/см <sup>2</sup>	Фактор заполнения, %	Эффективность, %	Площадь пикселя (см <sup>2</sup> )
Обратное	0,848	-22,176	66,313	12,467	0,090
Прямое	0,826	-21,244	66,888	11,744	0,090

ВАХ измерения проводились с использованием маски с площадью 0,09 см<sup>2</sup>, которая крепилась поверх пикселя для более прецизионного расчета характеристик.

Как видно на рисунке 37 в обратном направлении значение плотности тока короткого замыкания выше, чем в прямом, однако напряжение холостого хода незначительно ниже. Солнечные элементы не имеют эффект гистерезиса, что подтверждает корректность работы фотопреобразователя (нет областей с высокой рекомбинацией и накоплением заряда на интерфейсах).

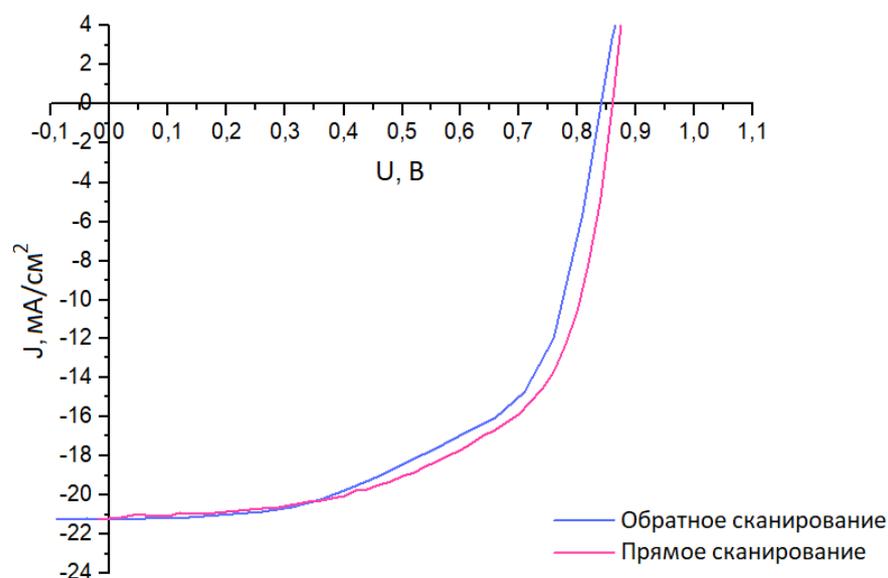
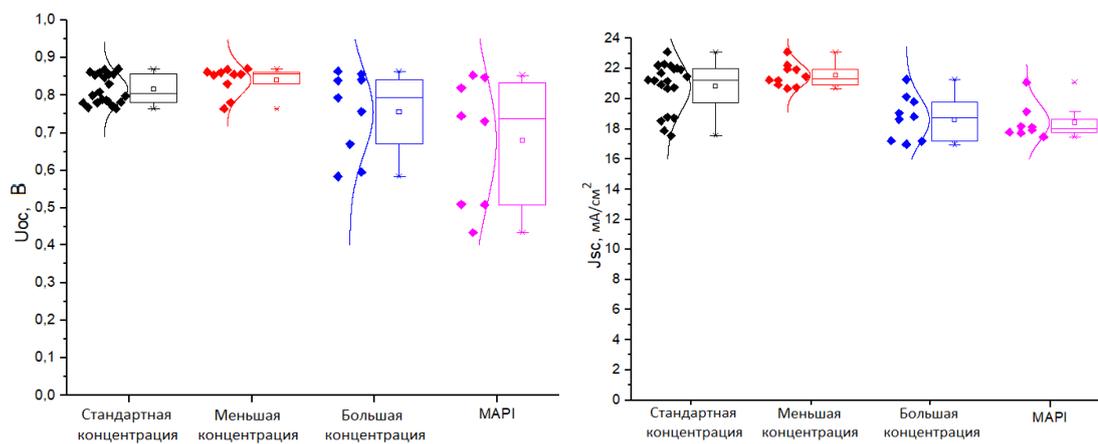


Рисунок 37 – Вольтамперная характеристика перовскитного (трехкатионного) солнечного элемента (с использованием меньшей концентрации перовскита)

Таблица 7 – Данные к ВАХ солнечного элемента для сравнения параметров в прямом и обратном направлениях (для перовскита с меньшей концентрацией)

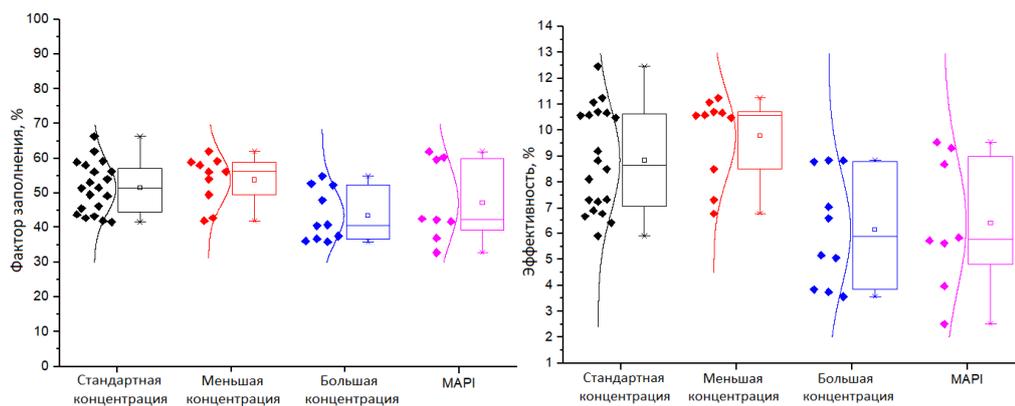
Направление	$U_{ох}$ , В	$J_{кз}$ , $mA/cm^2$	Фактор заполнения, %	Эффективность, %	Площадь пикселя ( $cm^2$ )
Обратное	0,86	-21,21	58,04	10,59	0,09
Прямое	0,84	-21,35	62,10	11,11	0,09

При сравнении таблиц 6 и 7 описывающие параметры лучших устройств, можно предположить, что значение напряжения холостого хода для перовскита со стандартной концентрацией (FA-MA раствор имел концентрацию 9:30) меньше, чем для устройства с меньшей концентрацией раствора (6:30). Однако плотность тока короткого замыкания и значение фактора заполнения выше в случае со стандартной концентрацией. Но с учетом всех сборок во время эксперимента, то средний арифметический показатель эффективности выше для уменьшенной концентрации. На рисунках 38 представлены графики для сравнения показателей выходных характеристик солнечных элементов на основе двух концентраций трехкатионного перовскита и чистого иодидного перовскита.



(а)

(б)



(в)

(г)

(а), плотности тока короткого замыкания (б), фактора заполнения (в), показателя эффективности (г) применяемого перовскита в устройстве  
 Рисунок 38 – График зависимости напряжения холостого хода от выходных характеристик

Применение трехкатионного перовскита с меньшей концентрацией для формирования устройства позволяет достичь значений напряжения холостого хода выше, чем в трех остальных модификациях. Значение плотности тока короткого замыкания для трехкатионного перовскита выше, чем для иодидного ( $\text{MAPbI}_3$ ) для случаев применения стандартной и меньшей концентраций. Значение тока короткого замыкания зависит от внешних условий в помещении, особенно критичным является влажность. При высоких показателях влажности (более 60 %) плотность тока падает ниже  $17 \text{ mA/cm}^2$ . Фактор заполнения для всех видов перовскитных устройств, сконструированных на воздухе при относительной влажности в лаборатории от 40 до 65 % составляет от 30 до 70 %. Для улучшения данного параметра требуется использование дополнительного пассивирующего слоя между дырочно-транспортным слоем и перовскитом для улучшения контакта между ними. Показатель эффективности является основным и главным фактором, определяющим успех выполненной работы. В процессе эксперимента и

оптимизации методов нанесения, контроля внешних факторов была достигнута максимальная эффективность равная 12,46 %, задача по усовершенствованию перовскитного солнечного элемента с планарной инвертированной структурой является актуальной.

## Вывод к главе 3

Глава 3 полностью посвящена разработке методики нанесения перовскита двухстадийным методом на воздухе на устройстве с планарной архитектурой без мезоскопического транспортного слоя.

В разделе 3.1 проанализированы методы быстрой кристаллизации перовскитного слоя. Преимуществом данного метода является быстрый процесс зародышеобразования перовскитного слоя за счет пересыщения в пленке. Недостатком одностадийного жидкостного метода формирования пленки (спин-коатинг) является несплошность по всей поверхности, которая ведет к созданием каналов утечек зарядов и снижению производительности устройства.

В разделе 3.2 успешно адаптировали двухстадийное нанесение перовскита на планарной инвертированной структуре в условиях повышенной влажности и кислорода. Преимуществом двухэтапного метода нанесения является получение качественной пленки с высокой сплошностью, развитую морфологию (увеличенный размер зерен перовскита и толщины слоя). Результаты были подтверждены на сканирующем зондовом микроскопе (СЭМ). Значения размеров зерен перовскита достигал 200 нм при толщине пленки в 580 нм. Применение двухступенчатого метода нанесения позволяет улучшить подвижность носителей, снизить рекомбинационные потери, следовательно, повысить эффективность перовскитного солнечного элемента. Результаты были описаны в разделе 3.3, где последовательно были проведены исследования влияния параметров технологического процесса нанесения и выявлены оптимальные значения. Оптимизация нанесений производилась как для однокатионного перовскита ( $\text{MAPbI}_3$ ), так и для мультикатионного перовскита. Для мультикатионного перовскита также была выполнена экспертиза по выявлению наиболее оптимальной концентрации раствора для повышения основных ВАХ характеристик. Также были проведены оптические исследования на спектрофотометре и спектрофлуориметре обоих типов перовскитов, в результате которых были проанализированы их преимущества по отношению друг к другу. Трехкатионный перовскит имеет смещенный край зоны поглощения и высокую интенсивность поглощения (в отн. ед.), что подтверждает преимущество трехкатионного перовскита перед иодидным перовскитом ( $\text{MAPbI}_3$ ). В процессе исследований также была выявлена зависимость осаждения пленок иодида свинца и иодида-бромид свинца на слой оксида никеля.

Вольт-амперные и переходные характеристики по току и напряжению были исследованы на устройствах с двухстадийными перовскитами: однокатионным и

мультикатионным. Максимальные эффективности, которые были достигнуты на устройствах с  $\text{MAPbI}_3$  и мультикатионном, составили 14,05 % и 15,63 % с отсутствием эффекта гистерезиса на кривых ВАХ.

Были выявлены зависимости состава перовскита от быстродействия извлечения зарядов и рекомбинации в устройстве по измерениям TRC и TRV (рисунки 31-34). Мультикатионный перовскитный солнечный элемент имеет сниженную рекомбинационную зависимость и более высокую плотность носителей зарядов, что делает его более привлекательным для использования в фотовольтаике. Для подтверждения высоких значений плотности тока было проведено исследование внутренней квантовой эффективности устройств, которые подтвердили значения, полученные в процессе измерения под солнечным симулятором.

## Глава 4 Повышение эффективности работы p-i-n планарного перовскитного солнечного элемента за счет пассивации интерфейса дырочно-транспортный слой/ перовскит

Теоретическая эффективность преобразования энергии перовскитного солнечного элемента составляет 33,7 % и описывается правилом ограничения эффективности Шокли-Квайссера [111]. На 2022 год максимальная эффективность однокаскадного перовскитного солнечного устройства достигли более 25 %, что сокращает разрыв и приближается к своему пику. Обязательным условием для превышения 30 % эффективности является достижение низких скоростей рекомбинации на интерфейсах (не более  $10^2 \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ ), включая эффекты последовательного сопротивления. Также следует обратить внимание на подвижность, которая играет важную роль при высокой рекомбинации на интерфейсах. Более высокая подвижность увеличивает ток короткого замыкания и коэффициент заполнения из-за более высокого тока в точке максимальной мощности. В то же время высокая подвижность снижает напряжение холостого хода, поскольку носители с большей вероятностью достигают интерфейсов с высокой рекомбинацией, чем с более низкой подвижностью [112].

Дефекты полупроводника являются одним из наиболее влиятельных факторов, изменяющих оптоэлектронные свойства и эффективность солнечных элементов. Дефекты в кристаллических полупроводниках можно разделить на кристаллографические дефекты и примеси. Кристаллографические дефекты — это прерывания идеальной в остальном кристаллической решетки, которые могут быть точечными дефектами, такими как атомные вакансии, междоузлия и замещения (атомы, занимающие неправильные позиции в решетке), или дефектами более высокого размера, такими как границы зерен, дислокации и преципитаты. Дефекты с неглубокими уровнями энергии могут переносить носители в зоны проводимости или валентные зоны для увеличения проводимости полупроводника. Напротив, дефекты с глубокими энергетическими уровнями обычно служат рекомбинационными центрами Шокли-Рида-Холла, которые снижают процент сгенерированных зарядов в солнечных элементах.

Для дальнейшего усовершенствования производительности фотопреобразователей требуется решить ряд ключевых проблем, которые включают эффект гистерезиса на вольтамперной кривой, рекомбинацию носителей заряда на границе раздела, наличие дефектов в объеме и на интерфейсе с прилегающими транспортными слоями, и стабильность устройства.

#### 4.1 Дефекты на границе зерен и на поверхности пленки

Поскольку тонкие пленки перовскита формируют при низкотемпературных процессах из растворов, то неизбежно образование поликристаллических пленок с границами зерен (ГЗ). В результате оптоэлектронные свойства изменяются в зависимости от кристалличности перовскита, поскольку кристалличность определяет плотность дефектов материалов. Границы зерен играют роль дефектов кристалла, что изменяет свойства материала.

Во время кристаллизации тонких пленок поверхность перовскита может обрываться на  $PbX_2$  или  $AХ$  или обоими сразу оборванными связями. Электронная зонная структура поверхности может отличаться от структуры в объеме, а тип окончания поверхности может существенно влиять на выравнивание зон с другими молекулярными системами. Оборванная связь  $AХ$  термодинамически стабильна, но при контакте с водой его может заменить  $PbX_2$ . Это связано с тем, что окончание  $AХ$  подвергается быстрой гидратации по сравнению с окончанием  $PbX_2$  из-за сильной связи  $Pb-X$  [113]. Подобные дефектные связи на ГЗ могут индуцировать дополнительное структурное расстройство, такое как оборванная связь, и нехарактерные неправильные связи, такие как катион-катионные и анион-анионные связи.

Поверхность перовскита может содержать несколько типов дефектов, таких как недокоординированные ионы  $Pb^{2+}$ , кластер  $Pb$ , вакансии йода, вакансия органического катиона  $A$  и недокоординированные ионы  $I$  (рисунок 39). Эти поверхностные дефекты могут привести к рекомбинации заряда по безызлучательным каналам и, таким образом, ухудшить работу устройства и привести к быстрой деградации ПСЭ. Инжиниринг интерфейса может быть эффективным методом уменьшения этих непродуктивных дефектов, поскольку ионная природа решетки перовскита обеспечивает молекулярную пассивацию.

Также известно, что отношения  $Pb/I$  на поверхности слоя меньше, чем в заданном стехиометрическом 1:3 соотношении ( $\sim 1:0,7$  и  $1:1,2$  для  $PbI_x$  и  $MAPbI_x$ , что указывает на более высокую плотность йодидных вакансий. Таким образом, доминирующими дефектами на ГЗ названы йодидные вакансии ( $V_I$ ) [114].

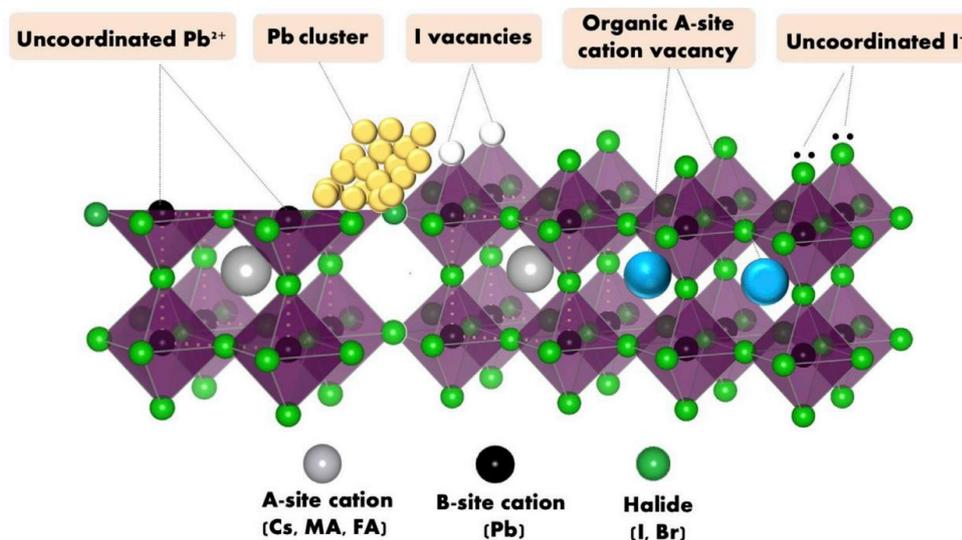


Рисунок 39 – Виды дефектов на поверхности перовскита [115]

Также была обнаружена более высокая атомная концентрация кислорода на границах зерен по сравнению с объемом зерна, как показано на рисунке 40. Содержание кислорода в объеме зерна уменьшалось с увеличением размера зерна. Увеличение концентрации кислорода в границах зерен может быть связано с присутствием вакансии йода. Катионы металла притягивают анионы кислорода, чтобы компенсировать дефицит анионов йодида.

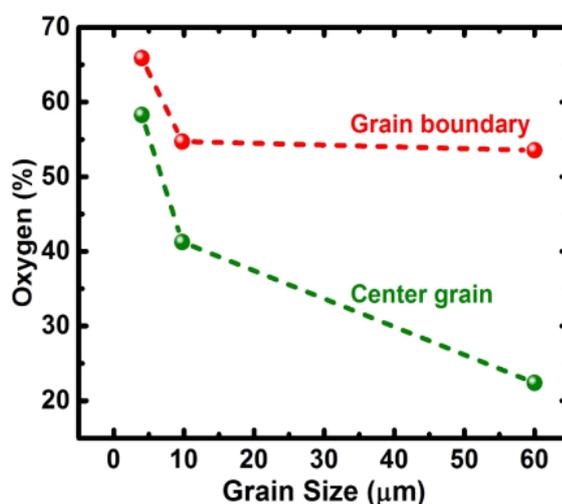


Рисунок 40 – Зависимость содержания кислорода в объеме и на поверхности ГЗ [114]

Присутствие кислорода по предположению Agorgousis и соавт. сдвигает положение энергетического уровня Ферми ближе к зоне проводимости и тем самым формируется глубокий уровень дефекта  $V_I$ , дающий вклад в безызлучательную рекомбинацию. Такие дефекты на поверхности и границах зерен перовскитной пленки служат серьезными

центрами безызлучательной рекомбинации, которые наносят ущерб ее фотовольтаическим характеристикам.

Дефектность в пленке перовскита образуется не только на поверхности слоя, но также и в объеме. Теоретические расчеты показали, что точечные дефекты, такие как вакансии ( $V_{MA}$ ,  $V_{Pb}$  и  $V_I$ ) и междоузлия ( $MA_i$ ,  $Pb_i$  и  $I_i$ ), являются наиболее вероятными дефектами в перовскитах ( $MAPbI_3$ ) из-за их низкой энергии образования. Кроме того, также могут образовываться катионные замены ( $MAPb$  и  $PbMA$ ) и междоузельные замены ( $MAI$ ,  $PbI$ ,  $IMA$  и  $IPb$ ).

Хотя большинство вакансионных дефектов создают мелкие электронные уровни вблизи краев зон, образование глубоких дефектов, таких как междоузельные и антиструктурные дефекты, которые ответственны за центры безызлучательной рекомбинации в слоях перовскита, зависит от I-обедненной или I-богатые области.

Миграция  $Pb^{2+}$ ,  $I$  и  $CH_3NH_3^+$  ( $MA^+$ ) вакансий могут являться одной из причин появления эффекта гистерезиса на ВАХ. Как известно, гистерезис на ВАХ ПСЭ может привести к ошибочной оценке эффективности устройства (переоценке или недооценке показателей). Дефекты накапливаются в интерфейсе между перовскитом и селективными контактами, тем самым затрудняет извлечение заряда в соответствующих селективных контактах и вносит свой вклад в наблюдаемый гистерезис в перовскитовых солнечных батареях [116]. Ионная миграция может создавать ловушки и в конечном итоге привести к накоплению на границе раздела фаз заряда, что усиливает эффект гистерезиса.

Действенными методами борьбы с миграцией ионов, образованием ловушек являются

- 1) использование планарной архитектуры ПСЭ (в мезопористой структуре гистерезис имеет менее выраженное поведение);
- 2) изменение скорости и направления развертки при измерении ВАХ (при быстром сканировании эффект гистерезиса более явный, чем при медленном);
- 3) длительное нахождения под световым освещением (процесс аккумуляции света может уменьшить поверхностное накопление фотогенерируемых носителей заряда на интерфейсах, что в свою очередь эффективно нейтрализует межфазные дефекты и, поэтому увеличивается  $V_{OC}$ );
- 4) пассивация интерфейсов ДТС (ЭТС)/перовскит тонкими прослойками полимеров и других слоев.

## 4.2 Особенности интерфейса дырочно-транспортный слой/перовскит ( $\text{NiO}_x$ )

На 2022 год собрана целая база материалов, применяемых исследователями в качестве транспортных слоев для ПСЭ, включая органические полимеры, оксиды металлов (в основном оксиды переходных металлов), композиты оксидов металлов и наночастицы гетероструктуры оксидов металлов, выбор которого в основном зависит от архитектуры устройства, его энергетических свойств и стоимости.

Среди этих оксидов металлов  $\text{NiO}_x$  является идеальным выбором для поддержания достаточно большой запрещенной зоны ( $> 3,7$  эВ) [117], достаточной прочностью, обеспечивая высокую прозрачность и подходящие и благоприятные уровни энергии для эффективного переноса дырок. К тому же нанесение ДТС не ограничивается всего лишь одним методом. В настоящее время востребован простой метод осаждения  $\text{NiO}_x$ , который предлагает низкую стоимость и высокий выход с коммерческой перспективой для крупномасштабного производства.

Однако использование  $\text{NiO}_x$  ДТС имеет ряд нерешенных вопросов, особенно при исследованиях стабильности ПСЭ с инвертированной структурой. Во-первых, оксид никеля не является стехиометрическим, поэтому электрические и оптические свойства материала зависят от соотношений состава никеля и кислорода. Во-вторых, Ваі и соавт. показали, что слой  $\text{NiO}_x$  имеет слабую адгезию с перовскитным слоем и это может вызывать образование точечных дефектов и ловушек на границе ДТС и перовскита [118]. В-третьих, на интерфейсе  $\text{NiO}_x$ /перовскит может происходить механизм деградации, связанный с образованием  $\text{NiI}_2$  при термическом отжиге [119] (рисунок 41).

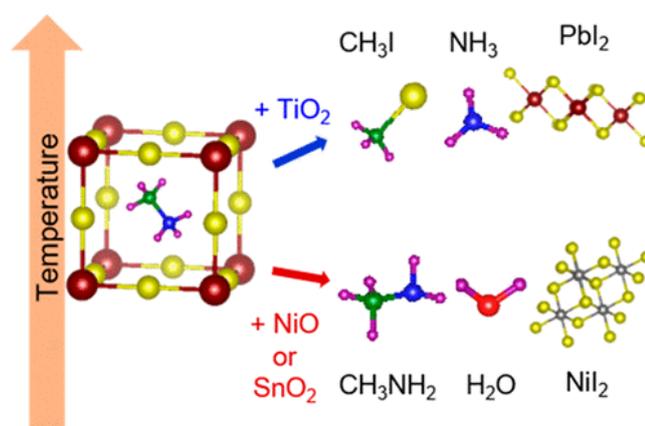
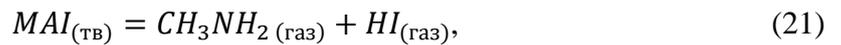


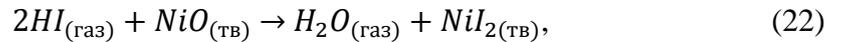
Рисунок 41 – Температурная зависимость деградации кристаллической структуры перовскита с транспортным слоем [119]

Схему разложения можно представить в формулах 21-24.

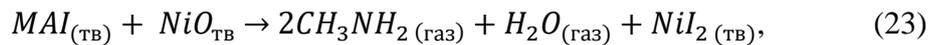
MAI диссоциирует на метиламин и иодистый водород:



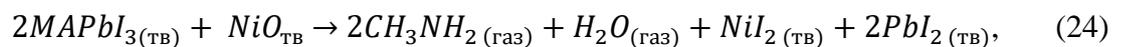
Во-вторых, йодистый водород атакует растворимый в кислоте оксид никеля, образуя водяной пар и иодид никеля (II) (для простоты следует предположить, что содержание кислорода в оксиде никеля  $x = 1$ ):



Складывая, получаем,



Применяя эту схему к реакции пленки перовскита со слоем  $NiO_x$ , получаем реакцию:



Этот процесс запускается большой отрицательной энтальпией реакции  $NiO_x$  с HI, возникающей из-за MAI [120]. Под действием электрического смещения, взаимодействие между  $NiO_x$  и иодом может привести к окислительно-восстановительным реакциям, которые могут объяснить гистерезис ВАХ и повлиять на стабильность границы раздела.

Таким образом, модификация поверхности и введение буферного слоя в  $NiO_x$  ДТС является эффективным способом стабилизации интерфейса с перовскитом и подавления безызлучательной рекомбинации.

Из опубликованных статей можно сделать вывод, что оксид никеля поддается трансформации за счет внедрения допантов или за счет нанесения вспомогательного тонкого слоя между ним и перовскитом. Такой подход позволяет повысить морфологические, электрические характеристики и стабильность устройства на основе оксида никеля, предотвратить образование дефектов на границе раздела  $NiO_x$ /перовскит.

Пассивация – второй метод, который применяют исследователи в намерении улучшить показатели устройств. Пассивирующие материалы могут агрегироваться вокруг зерен перовскита или границы раздела (такие как фуллерены и другие органические молекулы, которые заполняют пустоты между зёрнами перовскита, устраняя миграцию ионов). Полимер полиметилметакрилат (PMMA), полиэтилен оксид (PEO) являются подходящими кандидатами на роль тонкопленочного пассивирующего слоя между перовскитом и ДТС.

### 4.3 Свойства полимера РЕО

РЕО (полиэтилен оксид) – является синтетическим полиэфиром, который имеет широкий диапазон молекулярных масс (рисунок 42). Материалы с  $M_w < 100000$  обычно называют PEG, в то время как полимеры с более высокой молекулярной массой классифицируются как РЕО. Эти полимеры являются амфифильными и растворимыми в воде, а также во многих органических растворителях (например, метилхлориде, этаноле, толуоле, ацетоне и хлороформе). PEG с низкой молекулярной массой ( $M_w < 1000$ ) представляют собой вязкие и бесцветные жидкости, в то время как РЕО с большой молекулярной массой представляют собой воскообразные белые твердые вещества с точкой плавления, пропорциональной их молекулярной массе, равной менее  $67^\circ\text{C}$  [121].

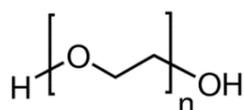


Рисунок 42 – Структурная формула РЕО

Тонкий слой гигроскопичного полимера, полиэтиленоксида, под тонкой пленки перовскита, может сделать солнечные элементы на основе перовскита стабильными во время работы. РЕО химически взаимодействует с ионами свинца на поверхности перовскита, тем самым пассивируя недостаточно координированные дефектные участки и уменьшая плотность состояний ловушек в пленке перовскита. Важно отметить, что устранение дефектов полимером приводит к улучшению фотонапряжения и делает тонкую пленку перовскита стабильной. Нанесение РЕО на границе раздела перовскита также продлевает время жизни носителей, тем самым увеличивая КПД. Эта стратегия в конечном итоге может повысить эксплуатационную стабильность фотоэлектрических устройств, что приведет к увеличению срока службы при непрерывном освещении в условиях окружающей среды.

Оптимизация поверхности фотоактивного слоя путем вставки полимера между перовскитом и транспортным слоем подразумевает предотвращение нежелательных химических реакций под действием УФ-лучей для сохранения длительного срока эксплуатации устройства [122]. W. Tress и соавторы установили, что поглощение света ухудшает работу солнечного элемента во времени, создавая поверхностные дефекты, становящиеся новым источником безызлучательной рекомбинации [123], [124], поэтому улучшение долгосрочной стабильности перовскита требует особого внимания к соседним слоям. Внедрение полимеров в структуру солнечного элемента делает его селективным

полупроводниковым слоем и слоем туннелирования заряда, уменьшая рекомбинацию носителей на границе раздела и защищая перовскит от деградации [125]. Следовательно, реализация тонкой полимерной пленки в качестве промежуточного слоя между перовскитом и селективным транспортным слоем является перспективным решением для повышения выходных характеристик солнечного элемента в целом [126], [127].

#### 4.4 Свойства полимера PMMA

Полиметилметакрилат (PMMA) представляет собой аморфный прозрачный термопластичный полимер (рисунок 43). PMMA имеет показатель преломления 1,49.

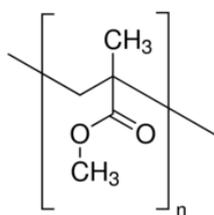


Рисунок 43 – Структурная формула полимера PMMA

Полимеры, которые содержат гидрофобные группы, такие как полистирол (PS), поли (этилентерефталат) (PET), поли (метилметакрилат) (PMMA), тефлон, поли (4-винилпиридин)) (PVP), поливинилиден-трифторэтиленовый сополимер (PVDF-TrFE) и ионные жидкости, могут покрывать поверхность и диффундировать в межзеренные границы тонкой пленки перовскита, где они играют роль защитной полимерной пленки. Они пассивируют поверхностные дефекты, блокируют проникновение в перовскит влаги, позволяя солнечным элементам сохранять более 80 % их первоначальных характеристик после 30 дней хранения в условиях высокой влажности (50 %) [128]. Также PMMA участвует в подавлении эффекта гистерезиса, который появляется при освещении устройств.

#### 4.5 Результаты пассивации интерфейса ДТС/перовскит полимерами

В процессе исследований были измерены параметры ВАХ для 3 типов ячеек в лабораторном масштабе (0,09 см<sup>2</sup>): MAPbI<sub>3</sub> (исходный) без пассивации и с пассивацией ДТС/перовскит на границе раздела, PMMA и PEO с концентрацией 0,1 мг/мл. Результаты ВАХ в условиях 1 Солнца и в темноте представлены на рисунках 44 и 45, таблице 8.

Замечено, ячейка без полимерной прослойки имеет утечку тока  $10^{-3}$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  при обратном смещении, тогда как пассивированные образцы имеют на порядок меньше. Такое поведение можно объяснить меньшими эффектами рекомбинации и потерь энергии, тем самым без потерь эффективности извлечения носителей. Однако характеристика ВАХ показывает более высокое последовательное сопротивление ячеек  $\text{NiO}_x/\text{PEO}$  и  $\text{NiO}_x/\text{PMMA}$ , чем ячейка из исходного  $\text{NiO}_x$ . Это явление приводит к снижению ФЭ % с начальных 82,77 до 80,04 % для элемента  $\text{NiO}_x/\text{PEO}$  и 76,5 % для элемента  $\text{NiO}_x/\text{PMMA}$ . Это может быть связано с 20-минутной УФ-обработкой полимерных слоев перед нанесением перовскита, который используется для активации поверхности и увеличения адгезии пленок. Тем не менее, пассивированные элементы могут увеличивать  $J_{\text{КЗ}}$  и сохранять  $U_{\text{ХХ}}$  по сравнению с исходным исследуемым образцом, несмотря на низкое шунтирующее сопротивление.

В процессе исследования был замечен незначительный гистерезис ячейки с PEO в режиме низкого тока. Исходя из литературных источников, можно предположить, что такая форма кривой связана с процессом зарядки ячеек во время/после обратной развертки [129].

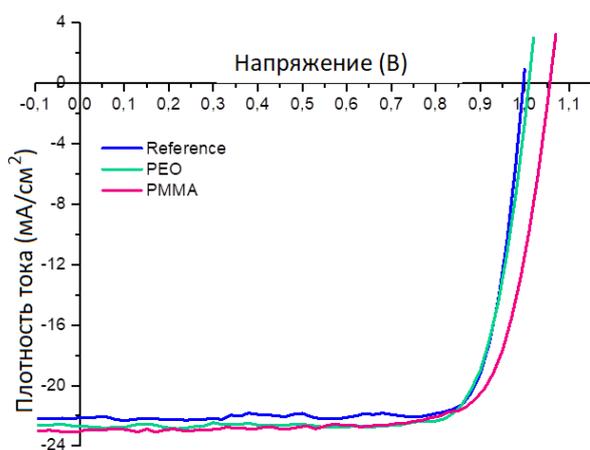


Рисунок 44 – ВАХ устройств с  $S = 0,09 \text{ cm}^2$  (прямое сканирование от  $U_{\text{ХХ}}$  к 0)

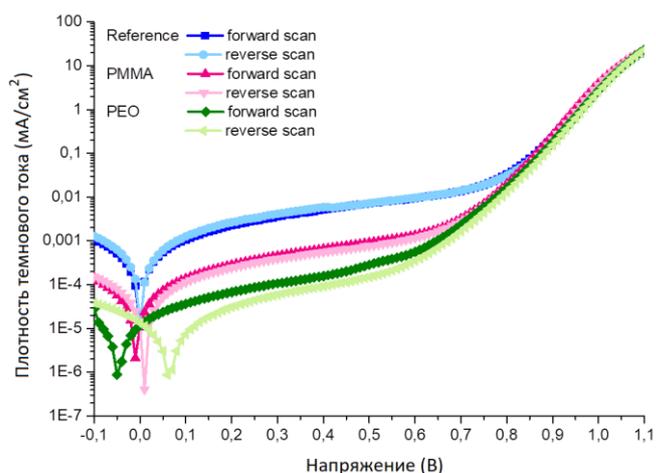


Рисунок 45 – Темновые ВАХ устройств с  $S = 0,09 \text{ cm}^2$

Таблица 8– ВАХ устройств с  $0,09 \text{ cm}^2$  (рисунок 44)

Название	$V_{\text{oc}}$ , В	$J_{\text{sc}}$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	$R_s$ , Ом	$R_{//}$ , Ом	FF, %	PCE, %
Исходный	0,99	22,13	5,61E+1	3,29E+4	82,77	18,27
	0,99	22,13	5,72E+1	1,86E+4	82,68	18,25
PEO	1,01	22,67	5,65E+1	4,93E+3	80,04	18,32

	1,01	22,77	5,65E+1	9,29E+3	79,46	18,28
PMMA	1,05	23,02	5,91E+1	1,06E+4	76,50	18,61
	1,05	22,94	5,81E+1	3,86E+3	74,95	18,17

Концентрация полимеров была определена из экспериментальных данных, в которых ПСЭ были пассивированы полимерами из трех концентраций: минимальной 0,1 мг/мл; 0,5 мг/мл и 2,5 мг/мл (рисунок 46). Как видно из графика наибольшая концентрация полимера создает барьер для носителей заряда, поэтому плотность тока снижается почти в 2 раза по сравнению с образцом с минимальной концентрацией полимера обоих видов.

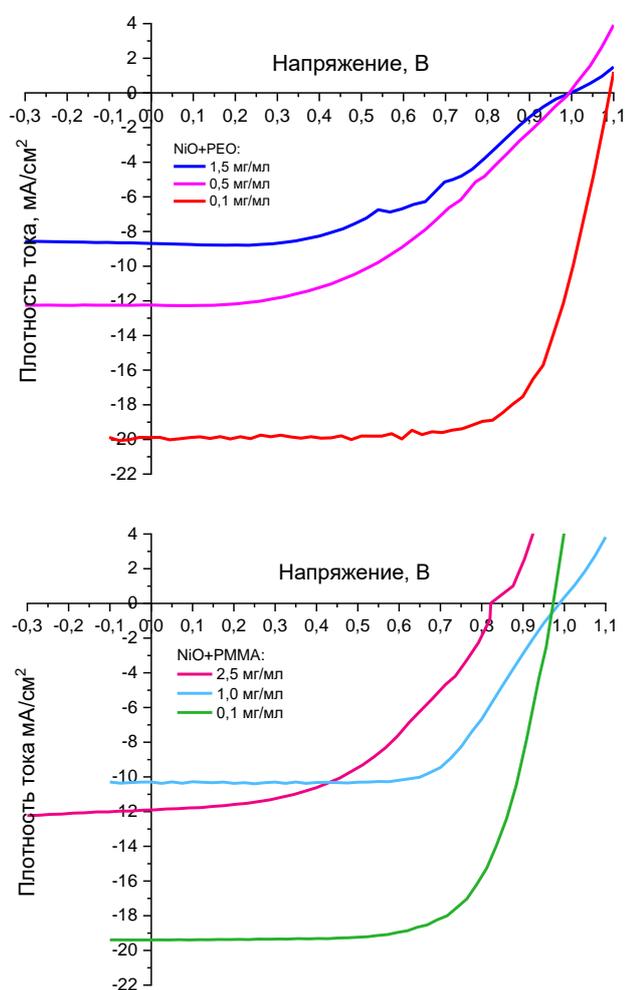


Рисунок 46 – График зависимости ВАХ ПСЭ от концентрации полимера (а) – PEO (б) - PMMA

Для дальнейшей оптимизации полимерного слоя было исследовано влияние растворителей на производительность устройств (рисунок 47, таблица 9).

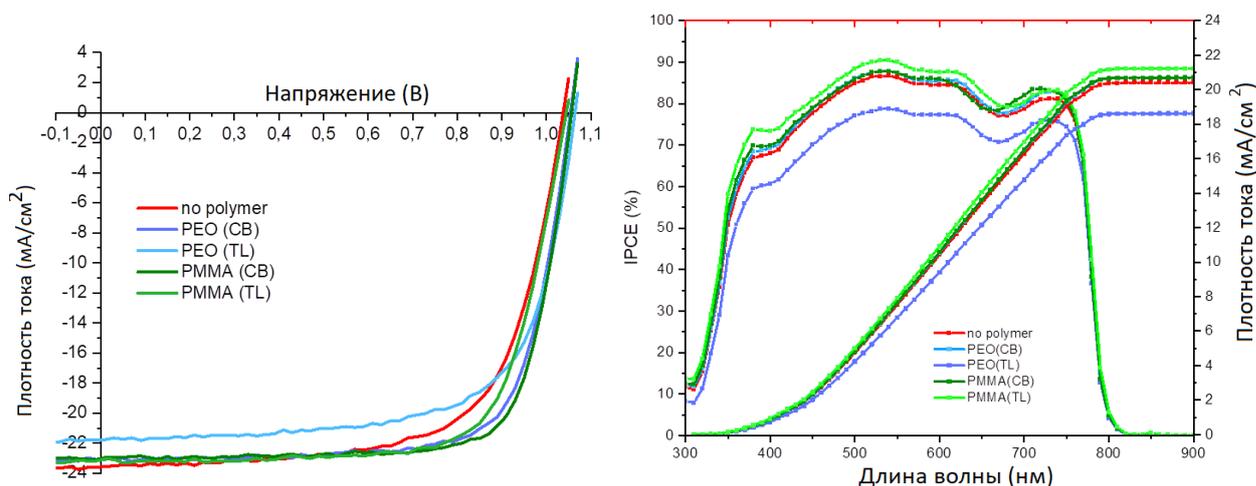


Рисунок 47 – (а) ВАХ ПСЭ, пассивированных полимерами РЕО и РММА, разведенный в растворе с хлорбензолом или в толуоле с концентрацией 0,1 мг/мл каждый (б) – График внешней квантовой эффективности пассивированных устройств

Таблица 8 - ВАХ устройств с 0,09 см² (рисунок 47а)

	$U_{XX}, В$	$J_{K3}, MA/cm^2$	$\Phi3, \%$	$KПД, \%$
Без пассивации	1,04	23,57	66,9	16,37
РЕО (СВ)	1,05	22,77	74,6	17,91
РЕО (ТЛ)	1,06	21,76	68,3	15,82
РММА (СВ)	1,05	23,02	76,5	18,61
РММА (ТЛ)	1,04	23,11	72,83	17,59

Наилучший результат был достигнут за счет пассивации интерфейса ДТС/перовскит полимером РММА с концентрацией 0,1 мг/мл, разведенном в хлорбензоле. Эффективность устройства была равна 18,61 %, что превышает значение эффективности устройства без пассивации.

На рисунке 45 есть одна интересная деталь. Как правило, кривая плотности темнового тока с обратным сканированием (от 1,1 до минус 0,1 В) должна быть ниже, чем линия с прямым сканированием (от минус 0,1 до 1,1 В) из-за взаимодействия между скоростью сканирования и емкостью устройства. Однако устройства, пассивированные полимером, работают точно наоборот, где плотность обратного темнового тока немного выше, чем плотность прямого. Это явление называется «неемкостным гистерезисом» и представлено в работе Гарсиа-Бельмонте [130].

Индекс эффекта гистерезиса (HI) используется для количественной оценки степени гистерезиса, может быть определен по формуле 25 [131]:

$$HI = \frac{J_{RP}(0.8V_{XX}) - J_{FS}(0.8V_{XX})}{J_{RS}(0.8V_{XX})}, \quad (25)$$

где  $J_{RS}$  ( $0,8 U_{XX}$ ) и  $J_{FS}$  ( $0,8 U_{XX}$ ) представляют плотность фототока при 80 %  $U_{XX}$  для обратного и прямого направления сканирования, соответственно. Расчетный НИ для устройства на основе  $C_{60}$  и РСВМ представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Расчитанный НИ индекс для устройств

Активная площадь, $cm^2$	Вид структуры устройств	НИ
0,09	МАРbI <sub>3</sub> -РСВМ	0,0002
0,09	PMMA-МАРbI <sub>3</sub> -РСВМ	0,0035
1,00	МАРbI <sub>3</sub> -РСВМ	0,0118
1,00	PMMA-МАРbI <sub>3</sub> -РСВМ	0,0114
1,00	МАРbI <sub>3</sub> -C <sub>60</sub>	0,0098
1,00	PMMA-МАРbI <sub>3</sub> - C <sub>60</sub>	0,0079
2,30	PMMA-МАРbI <sub>3</sub> - C <sub>60</sub>	0,0644
10,00	PMMA-МАРbI <sub>3</sub> - C <sub>60</sub>	0,1132

Меньшее значение НИ указывает на более эффективное подавление гистерезиса слоя PMMA и взаимодействие PMMA и  $C_{60}$ , в основном связанное с более быстрым извлечением заряда и лучшим эффектом пассивации с обеих сторон перовскитной пленки. Графики гистерезиса представлены на последующих рисунках 48-55.

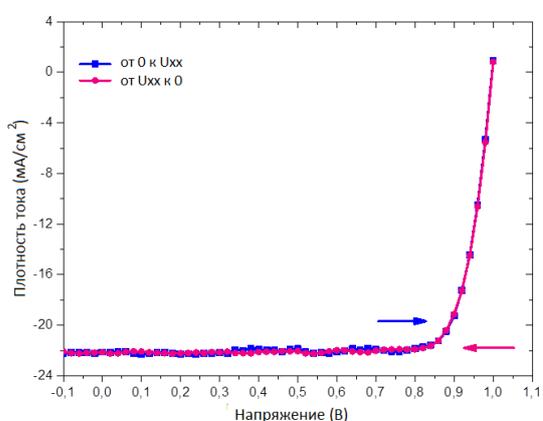


Рисунок 48 – Эффект гистерезиса на ВАХ исходных устройств с  $S=0,09 cm^2$  (РСВМ)

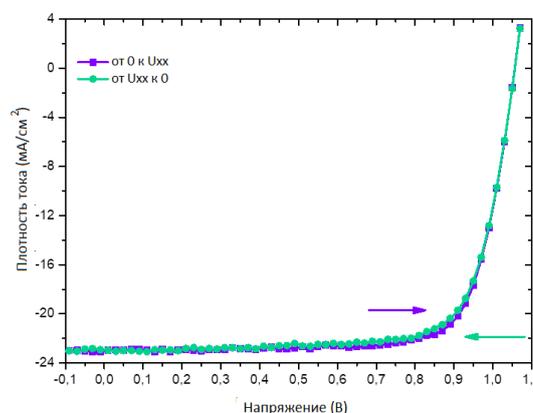


Рисунок 49 – Эффект гистерезиса на ВАХ устройств, после пассивации PMMA с  $S=0,09 cm^2$  (РСВМ)

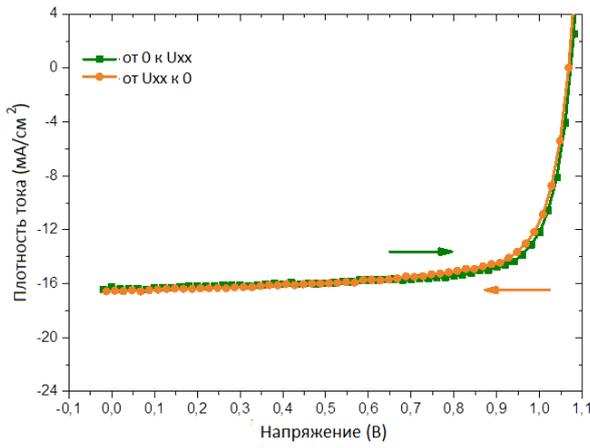


Рисунок 50 – Эффект гистерезиса на ВАХ исходных устройств с  $S=1,00 \text{ см}^2$  (PCBM)

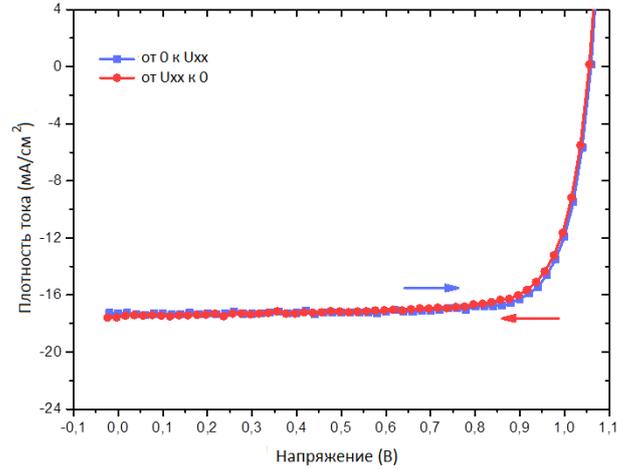


Рисунок 51 – Эффект гистерезиса на ВАХ устройств, после пассивации PMMA с  $S=1,00 \text{ см}^2$  (PCBM)

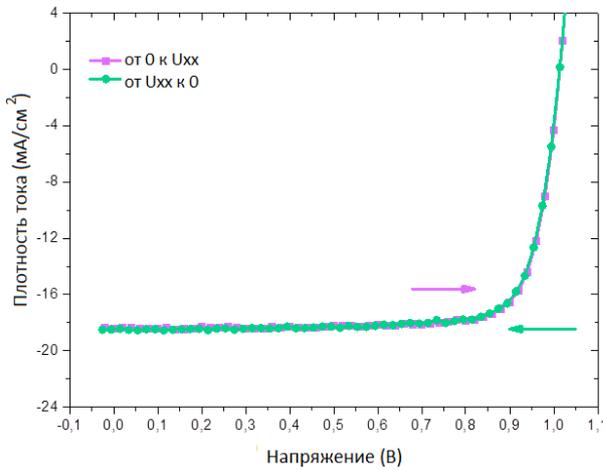


Рисунок 52 – Эффект гистерезиса на ВАХ исходных устройств с  $S=1,00 \text{ см}^2$  ( $C_{60}$ )

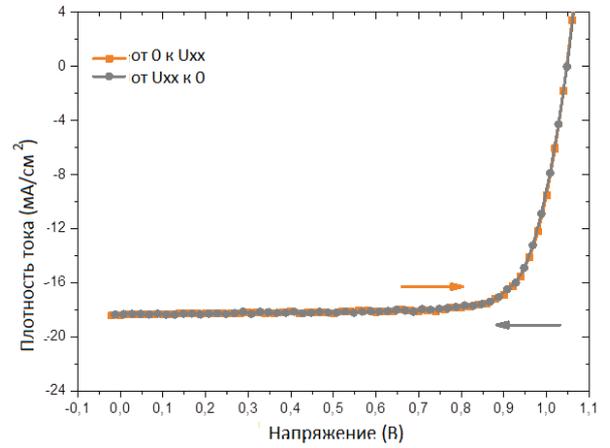


Рисунок 53 – Эффект гистерезиса на ВАХ устройств, после пассивации PMMA с  $S=1,00 \text{ см}^2$  ( $C_{60}$ )

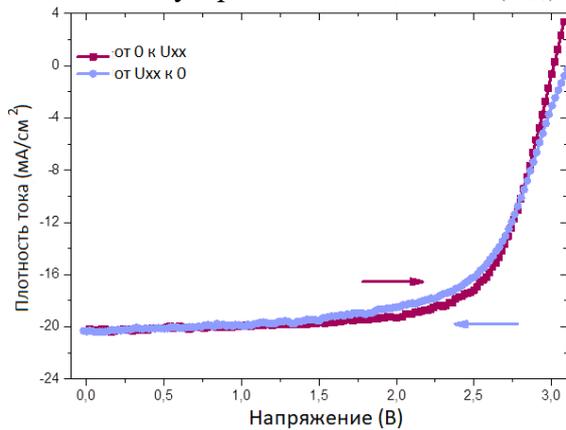


Рисунок 54 – Эффект гистерезиса на ВАХ минимодулей, пассивированных PMMA ( $C_{60}$ )

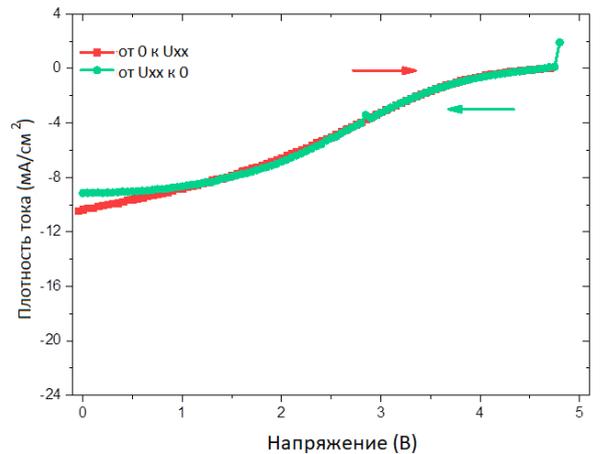


Рисунок 55 – Эффект гистерезиса на ВАХ модулей, после пассивации PMMA ( $C_{60}$ )

Рисунки 48-55 – Исследование эффекта гистерезиса: исходных устройств (левый столбец) и, пассивированных PMMA (правый столбец) устройств

Спектры эффективности преобразования падающих фотонов в ток (IPCE) для всех представленных масштабированных ячеек (модуль от 0,09 до 10 см<sup>2</sup>) на основе неорганического C<sub>60</sub> ЭТЛ и органического РСВМ показаны на рисунке 56. Все лабораторные ячейки демонстрировали широкий спектральный отклик. со значениями IPCE выше 80 % в диапазоне длин волн от 370 до 750 нм, тогда как минимальный модуль и модуль показывают выше 80 и 60 %. Интегрированные плотности тока всех солнечных элементов согласуются с их измеренными значениями J<sub>КЗ</sub> и представлены в таблице 10, показывая ошибку менее 7,1 % по сравнению с погрешностью, зарегистрированной в измерениях ВАХ.

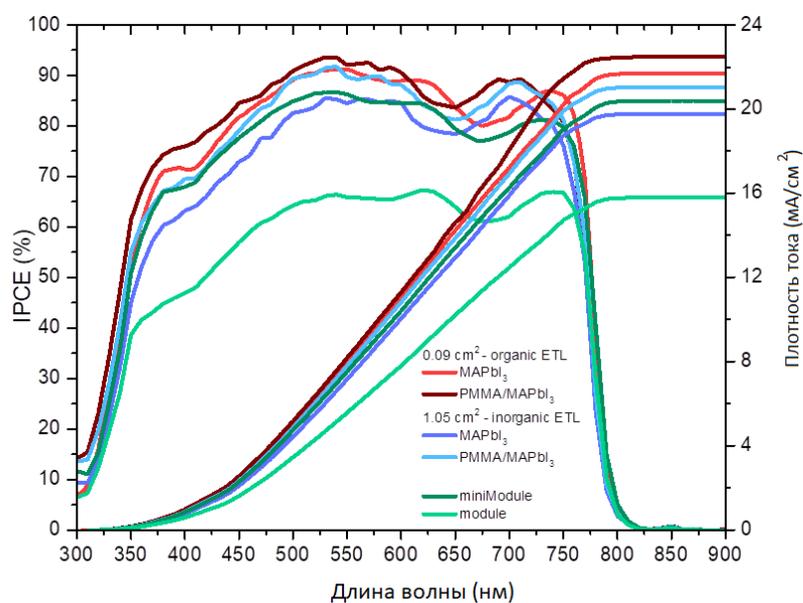


Рисунок 56 – Спектры IPCE наиболее эффективных ячеек на основе C<sub>60</sub> и РСВМ

Таблица 10 – Сравнительный анализ J<sub>КЗ</sub> значений, полученных методом измерения ВАХ (1 Солнце) и IPCE

Активная площадь, см <sup>2</sup>	Вид структуры устройства	J <sub>КЗ</sub> (измеренный под 1 Солнцем)	J <sub>КЗ</sub> (измеренный на IPCE)
0,09	МАРbI <sub>3</sub> -РСВМ	22,13	21,69
0,09	PMMA-МАРbI <sub>3</sub> -РСВМ	23,02	22,49
1,00	МАРbI <sub>3</sub> -РСВМ	16,38	17,78
1,00	PMMA-МАРbI <sub>3</sub> -РСВМ	17,31	19,43
1,00	МАРbI <sub>3</sub> -C <sub>60</sub>	18,39	19,77
1,00	PMMA-МАРbI <sub>3</sub> -C <sub>60</sub>	18,44	21,05
2,30	PMMA-МАРbI <sub>3</sub> -C <sub>60</sub>	18,96	20,39
10,00	PMMA-МАРbI <sub>3</sub> -C <sub>60</sub>	13,27	15,79

Результирующий IPCE показывает общее падение квантовой эффективности с увеличением активной области. Однако устройства, пассивированные PMMA, демонстрируют лучший спектр IPCE и интегральную плотность тока по сравнению с исходными значениями того же размера. Это связано с тем, что полимер нейтрализовал на поверхности оксида никеля дефектные состояния, улучшил адгезию с полимером. Для более низкой длины волны очевидно, что полимер PMMA способствует интенсивному поглощению в области от 350 до 400 нм, что внесло вклад в повышение плотности тока.

Для подтверждения высоких значений плотности тока и рекомбинационных потерях в устройствах были также проведены исследования по качеству переноса носителей заряда – переходных характеристик по току.

Как и в предыдущей главе 3, здесь были проведены исследования переходных характеристик по току и напряжению до и после пассивации устройств с активной площадью  $0,09 \text{ см}^2$ . Графики зависимости временного спада напряжения и фототока представлены на рисунках 57 и 58. Измерения проводились на системе ARKEO через стальную маску с окном  $0,06 \text{ см}^2$  в условиях холостого хода (TPV) и короткого замыкания (TRC). Было детектировано, что динамика заряда у пассивированных образцов и исходного значительно различаются. Следует предположить, что полимеры усовершенствовали поверхность, чем снизили количество центров рекомбинации на границе раздела  $\text{NiO}_x$ /перовскит. На графике спада фототока после светового возбуждения зафиксировано, что улучшилась способность экстракции носителей, что говорит о хорошем контакте между  $\text{NiO}_x$  и перовскитом и, главное, сокращается время извлечения, что положительно сказывается на минимизации эффекта гистерезиса в устройстве (если таковой присутствует).

На рисунке 59 представлена зависимость динамики рекомбинации как функции от напряжения холостого хода после светового возбуждения. Было зафиксировано, что время рекомбинации увеличилось на устройствах с PMMA и PEO, что вероятно из-за улучшенного контакта между  $\text{NiO}_x$  и перовскитом и пассивации поверхностных дефектов. Однако тренд PEO медленнее, чем исходный образец. Понимание этого процесса становится решающим для солнечных элементов, поскольку эти материалы подвергаются безызлучательной рекомбинации, которая снижает достаточную эффективность генерации и сбора носителей заряда и в целом производительность и стабильность. Производный график извлечения заряда (рисунок 60) также экспериментально подтвердил, что пассивированные устройства имеют приоритет при сборе заряда по сравнению с исходным перовскитным элементом.

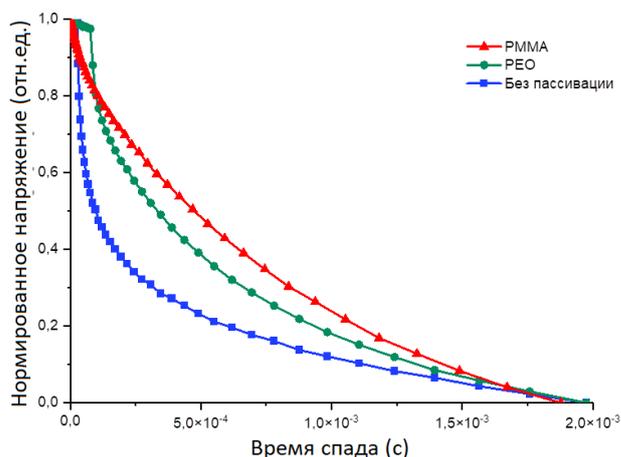


Рисунок 57 – Спад переходного фотонапряжения ( $S=0,09 \text{ см}^2$ ) ( $V_{4,00}$ )

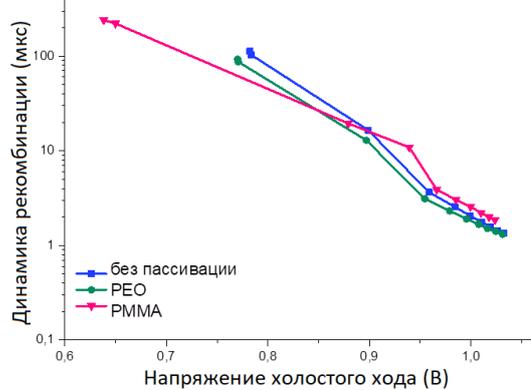


Рисунок 59 – Переходное фотонапряжение от напряжения холостого хода ( $S=0,09 \text{ см}^2$ )

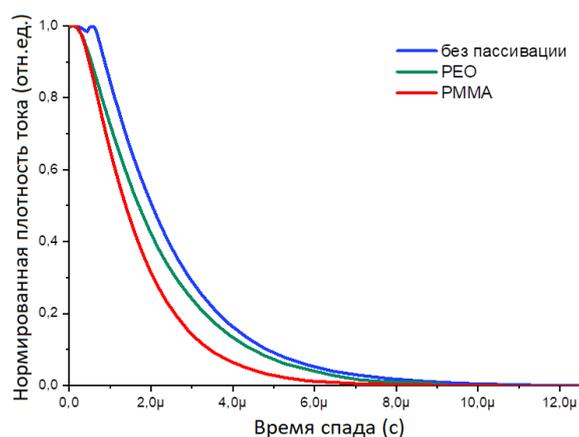


Рисунок 58 – Спад переходного фототока (TPC) ( $S=0,09 \text{ см}^2$ )

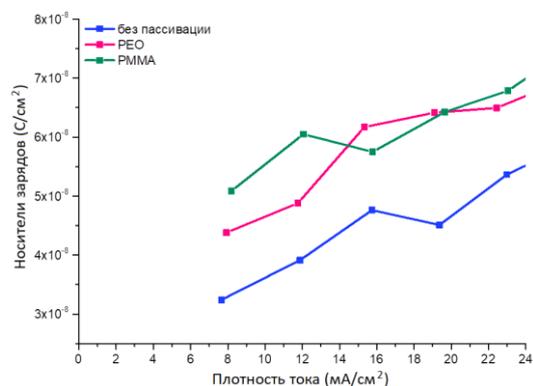


Рисунок 60 – График зависимости извлечения зарядов от плотности тока ( $S=0,09 \text{ см}^2$ )

Солнечные элементы пассивацией демонстрируют стабильно улучшенный показатель эффективности преобразования света в электричество за счет модификации интерфейса ДТС/перовскит пассивирующими тонкими слоями на основе полимеров.

В связи с успешным интегрированием полимера в структуру перовскитного солнечного элемента было решено протестировать его свойства на устройствах с увеличенной активной площадью для исследования электродинамических характеристик носителей заряда.

В таблице 11 собрана полная статистика ВАХ полученных устройств в рамках проведения проекта. Лабораторные образцы ( $0,09 \text{ см}^2$ ) были изготовлены в конфигурации ИТО/ $\text{NiO}_x$ /полимер/ $\text{MAPbI}_3$ /(полимер)/PCBM/BCP/Au или Cu. Ячейки размером  $1 \text{ см}^2$  были изготовлены в той же конфигурации, но ЭТЛ был заменен термически напыленной тонкой пленкой  $\text{C}_{60}$  толщиной 40 нм и BCP 8 нм. Как показано в таблице 11 и на рисунке 61,  $\text{C}_{60}$  улучшает  $J_{K3}$  и поддерживает тот же уровень ФЗ, но снижает параметр  $U_{ХХ}$ .

Однако, в любом исходе неорганический ЭТЛ обеспечивает улучшенные электрические характеристики, чем органический ЭТЛ для устройств, нанесенный жидкостным методом.

Таблица 11 – ВАХ солнечных элементов

Активная площадь	Название	Jsc. мА/см <sup>2</sup> (Лучший/Средн)	Voc. В (Лучший/Средн)	Фактор Заполнения. % (Лучший/Средн)	Эффективность. % (Лучший/Средн)
0,09 см <sup>2</sup> (на РСВМ)	Исходный-МАРІ	<b>22,13</b> (21,35±0,75)	<b>0,99</b> (1,01±0,01)	<b>82,77</b> (80,67±2,62)	<b>18,27</b> (17,12±0,66)
	Исходный (NiO + СВ)	<b>21,87</b> (21,42±0,48)	<b>1,04</b> (1,04±0,01)	<b>72,22</b> (68,96±3,12)	<b>17,26</b> (16,71±0,45)
	PMMA (на NiO <sub>x</sub> )	<b>23,02</b> (21,61±1,20)	<b>1,056</b> (1,03±0,023)	<b>76,50</b> (74,86±4,29)	<b>18,61</b> (17,49±0,46)
	PMMA (на МАРІ) 0,001мг/мл	<b>21,60</b> (21,30±0,32)	<b>1,00</b> (0,99±0,01)	<b>71,37</b> (69,76±1,26)	<b>15,430</b> (14,70±0,48)
1 см <sup>2</sup>	Исход.-МАРІ + РСВМ	<b>16,38</b> (16,37±0,44)	<b>1,07</b> (1,06± 0,01)	<b>77,02</b> (70,19±5,65)	<b>13,48</b> (12,27±0,89)
	PMMA (на NiO <sub>x</sub> ) + РСВМ	<b>17,31</b> (17,52±1,26)	<b>1,05</b> (1,05± 0,01)	<b>80,32</b> (76,59±4,99)	<b>14,65</b> (13,99±0,89)
	Исход-МАРІ + C <sub>60</sub>	<b>18,39</b> (18,01±1,05)	<b>1,01</b> (1,01±0,01)	<b>80,28</b> (75,38±5,05)	<b>14,97</b> (13,75±0,79)
	PMMA (на NiO <sub>x</sub> ) + C <sub>60</sub>	<b>18,44</b> (18,38±0,81)	<b>1,05</b> (1,03±0,01)	<b>78,88</b> (73,85±6,84)	<b>15,21</b> (13,93±1,07)
2,3 см <sup>2</sup>	PMMA (на NiO <sub>x</sub> ) + C <sub>60</sub>	<b>18,96</b> (18,25±1,56)	<b>3,01</b> (3,06±0,06)	<b>75,63</b> (68,26±4,36)	<b>14,37</b> (13,31±0,79)
10 см <sup>2</sup>	PMMA (на NiO <sub>x</sub> ) + C <sub>60</sub>	<b>13,27</b> (13,36±1,21)	<b>4,700</b> (4,90±0,13)	<b>64,14</b> (46,88±9,47)	<b>8,01</b> (6,09±1,01)

Одна из целей заключалась в увеличении размеров маленьких ячеек с 0,09 до модулей 10 см<sup>2</sup>, при сохранении рабочих характеристик и стабильности. Для данного этапа были выбраны неорганический C<sub>60</sub> с последующей пассивацией PMMA, для защиты от деформации между NiO<sub>x</sub> и перовскитом. На рисунке 61 показаны диаграммы выходных характеристик солнечных элементов до и после пассивации полимером.

ВАХ устройств измерялись при стандартном освещении (AM 1,5G при комнатной температуре) и с персонализированной маской на каждой ячейке. Как видно на рисунке 61, формирование большей активной площади (от 0,09 до 1 см<sup>2</sup>) приводит к снижению плотности тока на 4,7 мА/см<sup>2</sup> для исходных образцов (где ЭТЛ – РСВМ) и на 2,4 мА/см<sup>2</sup> для исходного образца (на основе C<sub>60</sub> ЭТЛ) из-за большего количества дефектов в полученной пленке РСВМ. Мини-модули представляют собой 3 последовательно соединенных ячейки на 1 подложке с разделенной активной площадью 0,77 см<sup>2</sup> каждая (общая площадь равна 2,3 см<sup>2</sup>). Такая архитектура позволяет избежать образования

центров рекомбинации для носителей из-за наличия дефектов в пленке и обеспечивает высокие параметры ПСЭ.

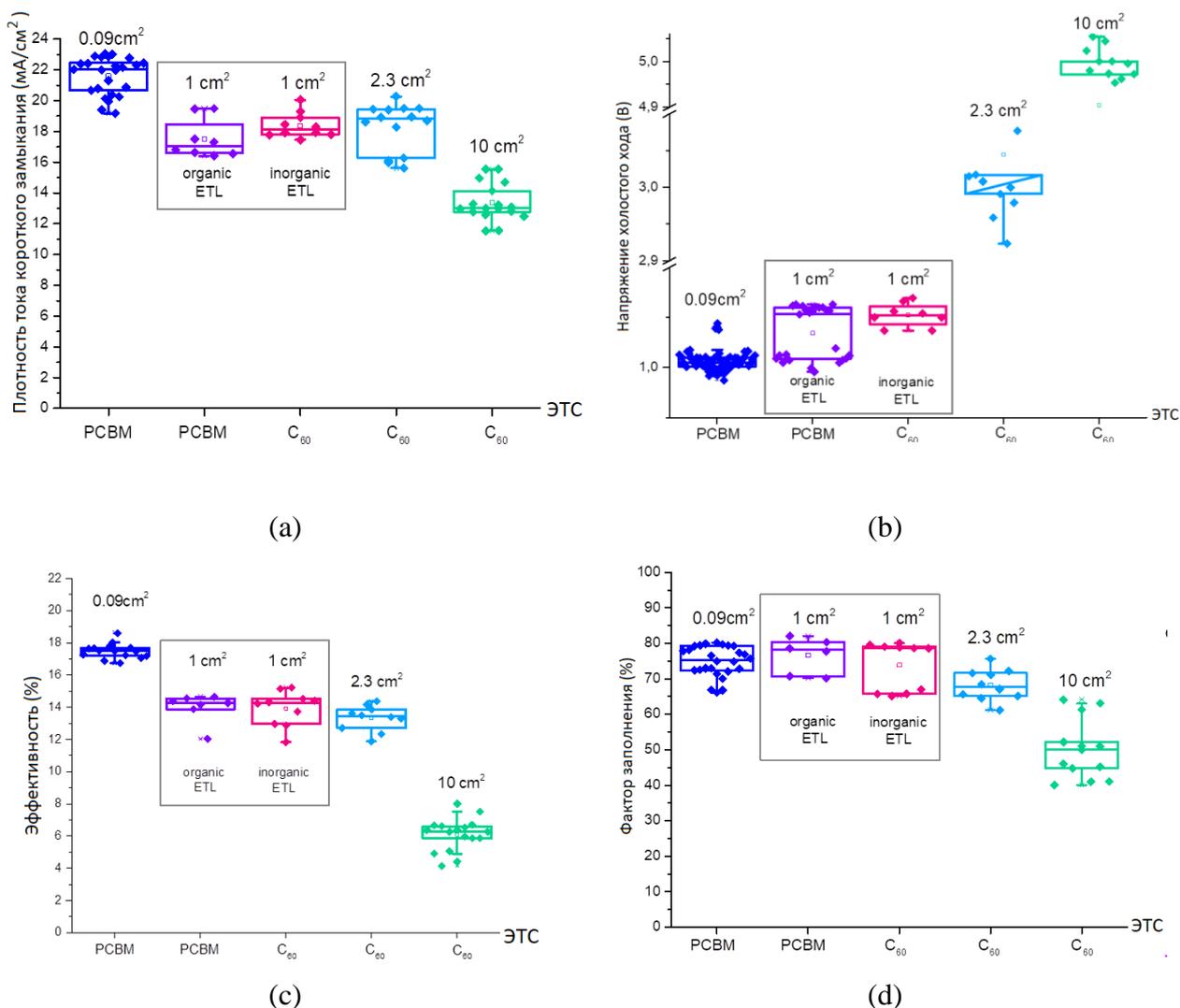


Рисунок 61 – Плотность тока короткого замыкания, напряжение холостого хода, эффективность и фактор заполнения устройств, выполненные с различными транспортными материалами и пассивацией с РММА и с увеличенной активной площадью (ITO/NiOx/PMMA/MAPbI<sub>3</sub>/PCBM-BCP (раствор) или C<sub>60</sub>-BCP (терм.испарение)/Cu)

В работе было решено исследовать два противоположных материала для переноса электронов – органический РСВМ и неорганический С<sub>60</sub> – чтобы оценить влияние на стабильность интерфейса перовскит/ЭТЛ. Был измерен параметр эффективность (PCE) для каждой представленной солнечной ячейки (от самого маленького до большого модуля), пассивированной полимером РММА (ДТС/полимер/перовскит). Для ячейки лабораторного масштаба (0,09 см<sup>2</sup>) – 18,61 %, 1 см<sup>2</sup> – 14,65 % (на основе органического ЭТЛ) и 15,21 % (для образцов с неорганическим ЭТЛ), 2,3 см<sup>2</sup> – 14,37 % и для модуля 10 см<sup>2</sup> – 8,01 %.

Также была оценена роль РММА на интерфейс со стороны  $\text{MAPbI}_3$  и РСВМ. Поэтому были изготовлены устройства с пассивацией перовскит/ЭТЛ. Концентрация раствора РММА была в 100 раз ниже, чем при пассивации границы раздела ДТС/перовскит. Реализация следующего слоя привела к падению таких параметров, как напряжение холостого хода и коэффициент заполнения, что указывает на несовместимость соответствующих уровней энергии.

По результатам предыдущего раздела мы увеличили активную площадь устройств с  $0,09$  до  $1 \text{ см}^2$ . Как упоминалось ранее, наиболее дальновидным было бы использование неорганического ЭТЛ. Тем не менее, был проведен дополнительный эксперимент и были изучены элементы на основе РСВМ и  $\text{C}_{60}$  с активной площадью каждого образца  $1 \text{ см}^2$  (рисунок 62).

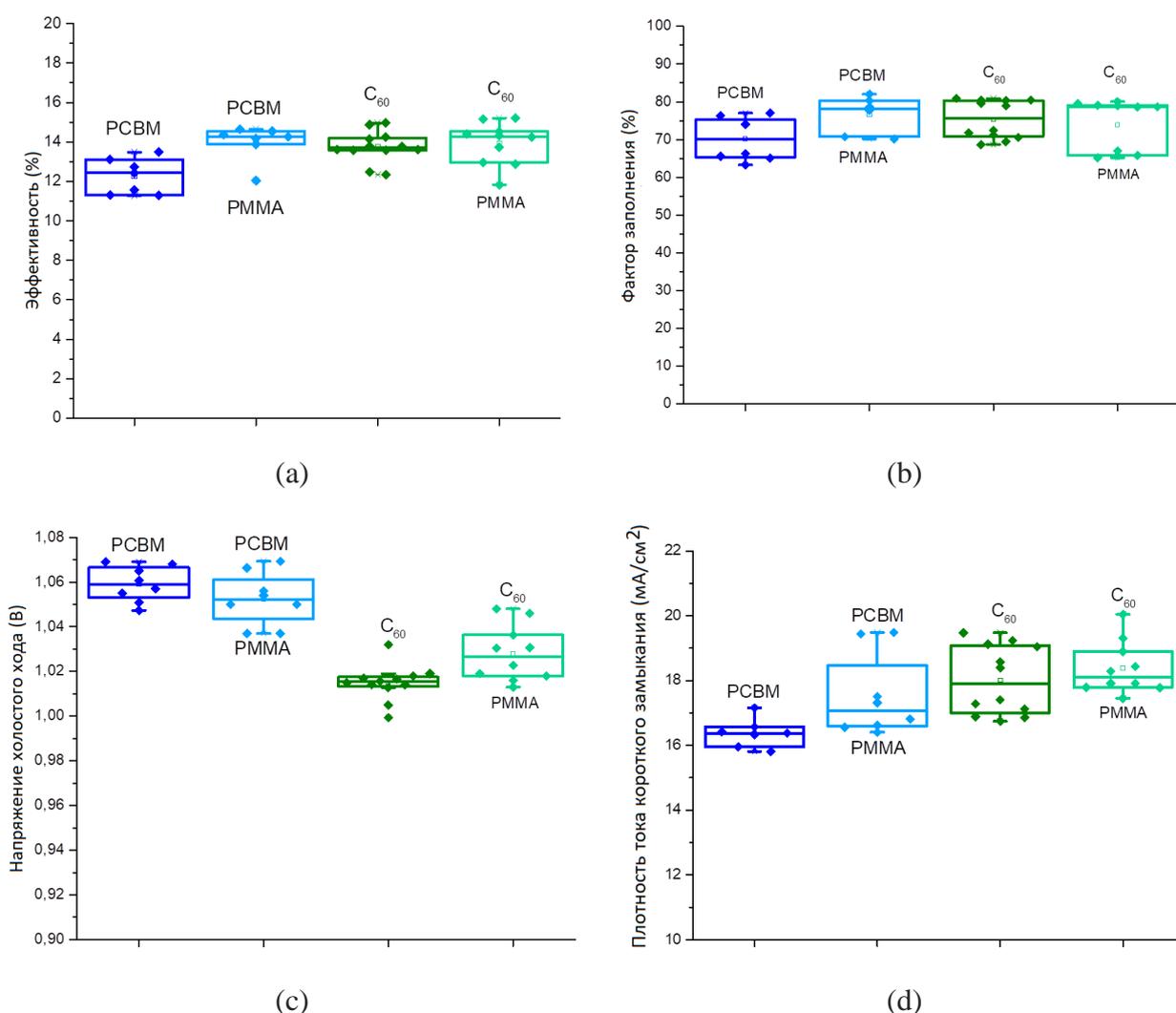


Рисунок 62 – Диаграммы эффективности, фактора заполнения, напряжения холостого хода и плотности тока короткого замыкания для устройств  $\text{MAPbI}_3$  с пассивацией РММА различными вариациями ETL ( $\text{ITO}/\text{NiOx}/\text{PMMA}/\text{MAPbI}_3/\text{PCBM-BCP}$  (раствор) или  $\text{C}_{60}\text{-BCP}$  (терм.испарение)/Cu) на  $1 \text{ см}^2$  площади

В результате, как показал тест,  $C_{60}$  является более компактным слоем, чем РСВМ, так как в нем нет массивных боковых цепей [132]. И для сравнения,  $C_{60}$  может быть нанесен методом вакуумного термического напыления, который больше подходит для солнечных элементов увеличенного размера из-за плоского формирования пленки по всей подложке и безупречного контроля толщины. Также был улучшен перенос носителей зарядов, что подтверждается увеличенной плотностью тока короткого замыкания.

Было доказано, что совместная работа полимерной пассивации границы раздела ДТС/перовскит и применения неорганического ЭТЛ, приводит к повышению эффективности. Эта концепция была использована для изготовления широкомасштабных перовскитных солнечных модулей в планарной р-і-п структуре (рисунок 63).

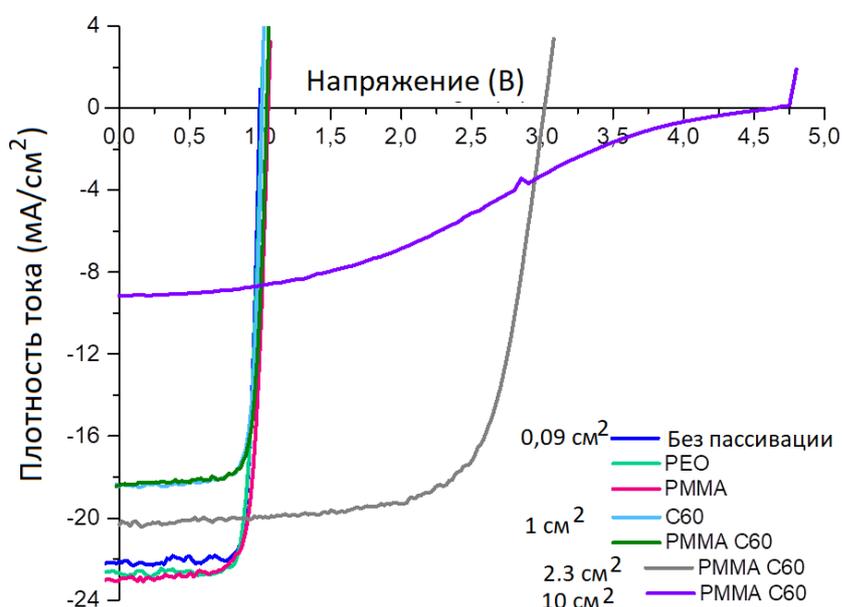


Рисунок 63 – Вольт-амперные характеристики солнечных элементов с активной площадью 0,09 см<sup>2</sup>, 1 см<sup>2</sup> и также минимодулей и модулей

## Вывод к главе 4

В главе 4 основной фокус работ был спроектирован вокруг пассивации полимерными прослойками (PEO и PMMA) p-i-n ПСЭ в планарной конфигурации с между перовскитом и слоем, транспортирующим дырки ( $\text{NiO}_x$ ).

В разделе были рассмотрены виды дефектов в перовските в объеме и на поверхности. Рассмотрены методы борьбы с миграцией ионов, образованием ловушек, описана роль пассивации. Приведены особенности интерфейса дырочно-транспортный слой/пероскит ( $\text{NiO}_x$ ) и важность модификации поверхности для подавления безызлучательной рекомбинации. Такой подход позволяет повысить морфологические, электрические характеристики и стабильность устройства на основе оксида никеля, предотвратить образование дефектов на границе раздела  $\text{NiO}_x$ /перовскит. Были рассмотрены основные параметры и характеристики полимеров PMMA и PEO.

Были проведены сравнительные тесты производительности устройств, изготовленных на различных концентрациях полимерных прослоек и растворителей, чтобы определить влияние толщины на плотность носителей. На основании ВАХ устройств наилучшей концентрацией для обоих полимеров был выбран 0,1 мг/мл, разведенного в хлорбензоле.

Эффект включения полимера в конфигурацию ITO/ $\text{NiO}_x$ /CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/VSP/Au между перовскитом и материалом для переноса дырок ( $\text{NiO}_x$ ) положительно влияет на стабильность и производительность устройства в целом. В результате перовскитный солнечный элемент с прослойкой из PEO продемонстрировал многообещающую эффективность преобразования энергии 18,32 % и 18,61 % с PMMA, что выше первоначального значения 17,89 % без применения полимера. Фотоэлектрические измерения (MPPT, TPV, извлечение заряда, темное ВАХ, IPCE) подтверждают, что пассивация полимера приводит к более низкой концентрации дефектов на границе раздела, что соответствует более высоким значениям параметров и более низкой динамике деградации. Оба типа устройств имеют безгистерезисное поведение, что связано с устранением межфазных дефектов.

В связи с успешным применением полимера в качестве тонкого защитного барьера против деградации слоя и увеличения адгезии между перовскитом и ДТС на устройствах с активной площадью 0,09 см<sup>2</sup>, было решено увеличить устройство и исследовать роль пассивирующей прослойки. Устройство было увеличено до размеров 1 см<sup>2</sup>, 2.3 см<sup>2</sup> и 10 см<sup>2</sup>. В таблице 11 собрана полная статистика ВАХ полученных устройств в рамках проведения проекта. Как показано в таблице 11 и на рисунке 61, C<sub>60</sub> улучшает ЖКЗ и

поддерживает тот же уровень ФЗ, но снижает параметр  $U_{\text{ХХ}}$ . Однако, в любом исходе неорганический ЭТЛ обеспечивает улучшенные электрические характеристики, чем органический ЭТЛ для устройств, нанесенный жидкостным методом.

Было замечено, что эффективность солнечного элемента увеличивается, если с пассивацией ДТС полимерами использовать неорганический ЭТС вместо органического. Результаты приведены на рисунках 61 и 62, где показано, что достигается двухсторонняя защита перовскита от деградации.

## Глава 5 Стабилизация работы перовскитного солнечного элемента

По мере увеличения эффективности и повышения коммерческого интереса к ПСЭ больше усилий было направлено на поддержание их стабильности на исходном уровне в течение эксплуатации.

Существует несколько способов предотвратить деградацию устройства: модифицируя внутренне или внешне солнечный элемент. Под внутренними изменениями подразумевается

1) изменение состава перовскита, включающего хлоросодержащие соли перовскита, а также применение трех- четырехкатионного состава (раздел 1.4.2);

2) введение активных допантов в состав перовскитного раствора, отличных от солей перовскита;

3) модификация интерфейсов транспортный слой/перовскит тонкими пленками (полимеры, саморегулирующие слои) (глава 4);

4) использование неорганических транспортных слоев, не подверженных фотостарению и влиянию высокой влажности или пагубным взаимодействием с перовскитом;

5) использование дополнительных защитных конструкций, таких как инкапсуляция покровными стеклами и эпоксидной смолой.

В данной работе для повышения стабильности ПСЭ применялись несколько стратегий: двухстадийный метод нанесения перовскитного слоя на воздухе, пассивация транспортного слоя полимерами, инкапсуляция солнечного элемента покровными защитными каркасами, направленные на устранение воздействия внешних воздействий.

Успешная герметизация полимерными смолами и покровными стеклами определенно имеет свои преимущества и недостатки. Преимуществом является герметизация устройства от внешних воздействий, таких как влажность и механические повреждения. Однако со временем эпоксидная смола имеет тенденцию к старению и охрупчиванию, за счет чего влага попадает в солнечный элемент и перовскит деградирует, также увеличивается вес солнечного элемента, ухудшается теплоотвод. К тому же эпоксидная смола при прямом воздействии на функциональные слои разъедает перовскит тем самым уничтожая устройство, поэтому предварительно его следует заинкапсулировать проводящим термоскотчем. Температура является еще одной из основных причин деградации, которая в дополнение к увеличению скорости реакции разложения материалов будет способствовать кристаллическому фазовому переходу перовскитов. Более подробно тема рассмотрена в разделе 1.2

Более рациональным методом стабилизации работы устройств является изменение процессов деградации материалов внутри солнечного элемента методами допирования перовскита либо пассивации гетеропереходов тонкими слоями. Первый способ стабилизирует кристаллическую решетку перовскита, изменяет электро-динамические свойства и влияет на оптические характеристики. Второй метод изолирует процесс миграции ионов галогенов из перовскита в транспортные слои, предотвращая гистерезис и снижение эффективности, также создает сбалансированные энергетические переходы для амбиполярного переноса носителей заряда на электроды без потерь на рекомбинацию на ловушках.

Измерение стабильности работы солнечного элемента методом циклического измерения вольтамперных характеристик и построения КПД(время) проводилось на воздухе после инкапсуляции. Устройства были помещены под солнечный симулятор для имитации воздействия солнечного света и подвержены температурному нагреву (50-60 °С) для реализации правдоподобных условий работы. Мощность падающего излучения составляла 100 мВт/см<sup>2</sup>. При измерении стабильности протокол ISOS не был применен.

На рисунке 64 приведена измеренная зависимость эффективности от времени солнечный элементов с активной площадью 0,09 см<sup>2</sup> до и после пассивации полимерными прослойками на границе ДТС/перовскит.

Стабильность устройств, с 0,1 мг/мл РММА, превосходит стабильность 0,1 мг/мл РЕО и исходных образцов, поддерживая 96,2 % своего начального значения РСЕ через 70 дней, в то время как 0,1 мг/мл РЕО и начальные устройства сохраняют только 92,5 и 92 % от их начального КПД, соответственно, что указывает на то, что РММА может эффективно устранять дефекты устройства и сохранять стабильность в течение длительного времени.

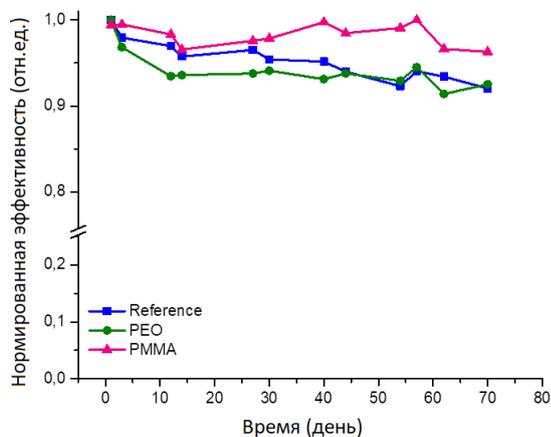
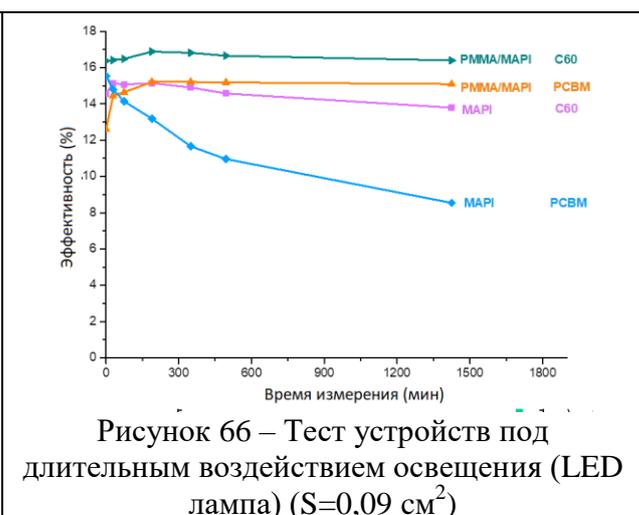
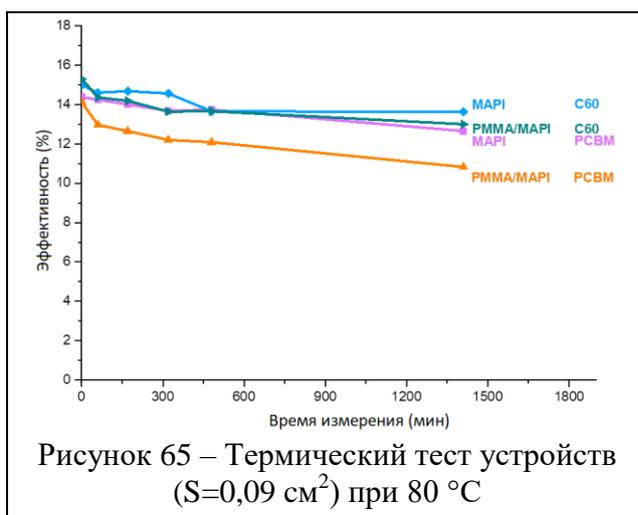


Рисунок 64 – График изменения эффективности устройств ( $S=0,09 \text{ см}^2$ ) в процессе исследования стабильности

Когда солнечные панели работают в реальных условиях, температура защитного каркаса и элемента может достигать 80 градусов из-за постоянного солнечного света. Эффект нагрева и длительное облучение влияют на стабильность перовскитного материала и приводят к быстрому термическому разложению и сокращают время работы, вызывая разрушение под воздействием света и тепла. Поэтому образцы были подвергнуты индивидуальному воздействию света и тепла в течение длительных периодов времени, чтобы количественно проверить влияние данных факторов (рисунки 65 и 66).



Под воздействием света перовскитные солнечные элементы без пассивации деградируют в течение нескольких часов из-за химического разложения слоя фотопоглотителя  $\text{MAPbI}_3$ , в то время как пассивированные устройства остаются стабильными на протяжении протяженного времени нахождения под лампой, и их эффективность достигает своего пика. Замедление деградации за счет пассивирования интерфейса – это один из способов сохранить исходные характеристики. Кроме того, стабилизация второго интерфейса (заменить органический ЭТС на неорганический) демонстрирует, что фотостабильность устройств также критически зависит от обоих слоев переноса заряда.

Существует множество работ, подтверждающих, что высокие термопреобразователи привели к снижению соотношений I/Pb, N/Pb, что свидетельствует о разложении перовскитовой пленки на  $\text{PbI}_2$ . Как видно на рисунке 67, пассивированные устройства из PMMA показали недостаточную термическую стабильность при испытании на высокотемпературную нагрузку и потеряли исходное положение КПД. В то же время пассивированные и контрольные ячейки, изготовленные с неорганическим ЭТС, имели лучшую термостабильность.

Зависимость интенсивности света от напряжения холостого хода, плотности тока короткого замыкания, производительности 0,09 см<sup>2</sup> (а) исходная ячейка (б) ячейка, пассивированная РММА и (в) ячейка, пассивированная РЕО, представлена на рисунке 67.

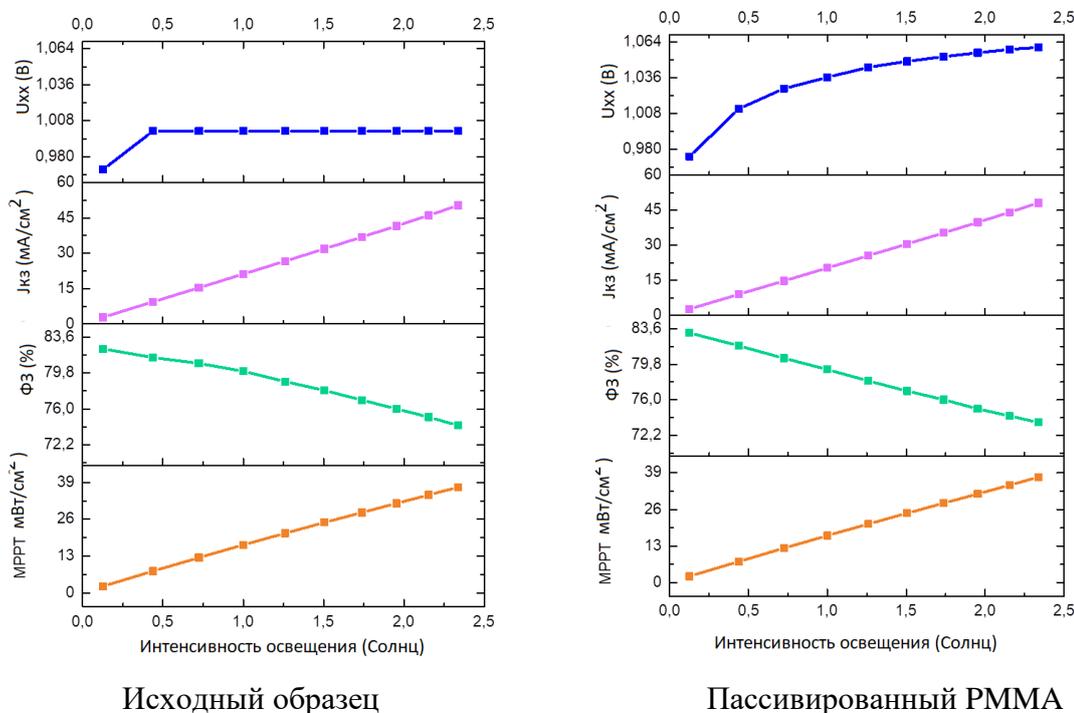


Рисунок 67 – Зависимость  $V_{oc}$  (а),  $J_{sc}$ (б),  $FF$ (с),  $MPPT$ (д) от интенсивности падающего излучения

И плотность тока короткого замыкания  $J_{кз}$ , и напряжение холостого хода  $U_{хх}$  возрастали с увеличением интенсивности света от 0,01 до 2,5 Солнца. Это наблюдение указывает на то, что переходный путь рекомбинации заряда должен быть создан из-за индуцированной светом генерации носителей заряда. Это, в свою очередь, указывает на то, что реакция рекомбинации зарядов ускоряется при более высокой интенсивности света. Таким образом,  $FF$  уменьшается при более высокой интенсивности света.

Значения  $U_{хх}$ , полученные для ПСЭ, имеют нелинейную зависимость от интенсивности света.  $U_{хх}$  монотонно увеличивается с логарифмической интенсивностью света, указывая на то, что в этих устройствах преобладает рекомбинация Шокли – Рида – Холла с помощью дефектов (ловушек). Плотность тока короткого замыкания  $J_{кз}$ , и напряжение холостого хода  $U_{хх}$  возрастали с увеличением интенсивности света от 0,01 до 2,5 Солнц. При низкой интенсивности света на  $U_{хх}$  влияет ток утечки, что показано на графике 67. Для устройств без пассивации дальнейшее увеличение показателя напряжения ограничено, что связано с увеличением рекомбинации зарядов на интерфейсе дырочно-транспортный слой/перовскит, снижающим вклад индуцированных светом носителей

заряда. Это, в свою очередь, указывает на то, что при более высокой интенсивности света возрастает рекомбинационный вклад в работу солнечного элемента. Таким образом, ФЭ уменьшается при более высокой интенсивности света.

В свою очередь неорганический тонкий слой иодида меди также пассивирует дефекты на поверхности, предотвращая разложение перовскита и снижения КПД устройства, демонстрируя превосходную стабильность (рисунок 68). Этот эффект также может быть связан с химическим взаимодействием CuI на границе NiO<sub>x</sub> и перовскита.

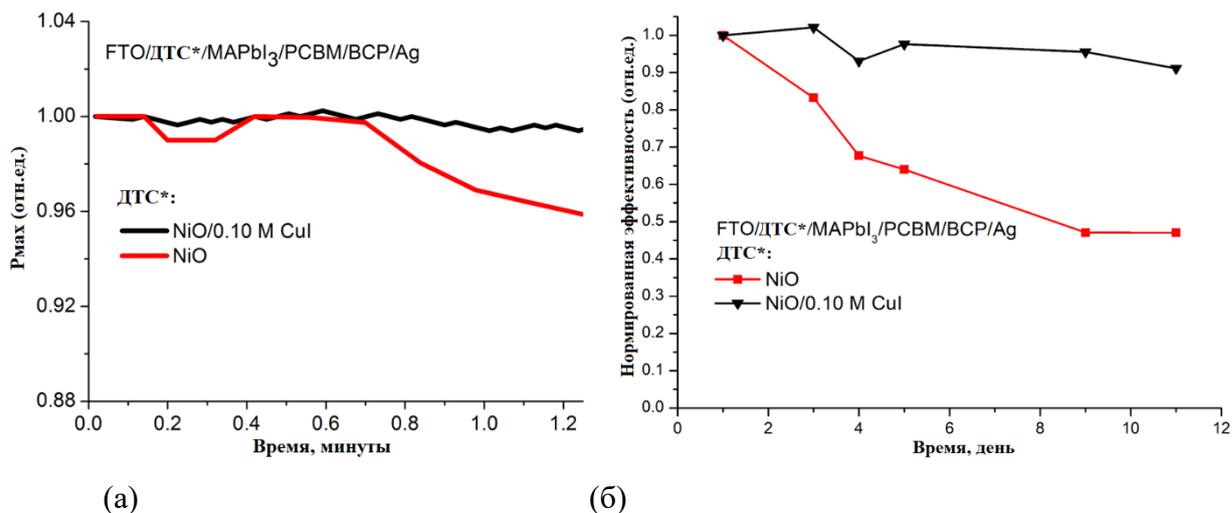


Рисунок 68 – (а) МРРТ график зависимости мощности (ТММ) от времени исследования эталонных устройств без пассивации и с пассивацией прослойкой CuI (б) Изменение эффективности ПСЭ со временем под непрерывным освещением

Были измерены неинкапсулированные ПСЭ без пассивации CuI и с ее применением при освещении интенсивностью в 1 Солнце, отслеживая точку максимальной мощности. Результаты, представленные на рисунке 68(а) и (б), демонстрируют, что для обоих условий нагрузки двойной ДТС NiO<sub>x</sub>/CuI улучшает стабильность ПСЭ по сравнению с одним слоем.

## Вывод к главе 5

В данной работе для повышения стабильности ПСЭ были применены стратегии: двухстадийный метод нанесения перовскитного слоя на воздухе, пассивация транспортного слоя полимерами, неорганическим иодидом меди, инкапсуляция солнечного элемента покровными защитными каркасами, направленные на устранение воздействия внешних воздействий.

На протяжении 70 дней устройства показали изменение стабильности. Была выявлена закономерность, что пассивированные 0,1 мг/мл РММА устройства поддерживали 96,2 % своего начального значения КПД, в то время как 0,1 мг/мл РЕО и начальные устройства сохраняют только 92,5 и 92 % от их начального КПД, соответственно.

Исследованные образцы также были подвергнуты воздействию света и тепла, которые показали преимущество пассивированных образцов, сохраняя показатель эффективности и медленнее деградируя.

Зависимость интенсивности света от напряжения холостого хода показала, что при более высокой интенсивности света возрастает рекомбинационный вклад в работу солнечного элемента. Вот причина уменьшения ФЗ устройств при более высокой интенсивности света.

Неорганический тонкий слой CuI также пассивирует дефекты на поверхности, предотвращая разложение перовскита и снижения КПД устройства. Результат отслеживания максимальной мощности показывает удовлетворительную светостойкость пассивированных образцов в сравнении с исходными.

## Заключение

1. Разработана технология двухстадийного нанесения перовскита с однокатионным и мультикатионным составами на воздухе для создания p-i-n планарных солнечных элементов на основе NiOx транспортного слоя с эффективностью (14 % для MAPbI<sub>3</sub>, 15,6 % для мультикатионного).

2. Разработана технология нанесения пассивирующей прослойки на основе полиметилметакрилата (PMMA) и полиэтиленоксида (PEO) на интерфейсе NiOx/перовскит для лучшей эффективности устройств и снижения уровня рекомбинации на интерфейсе ДТС/перовскит. Были достигнуты эффективности, равные 18,6 % и 18,3 % на подложках с активной площадью равной 0,09 см<sup>2</sup>, и эффективности на пассивированных PMMA устройствах с увеличенной активной площадью: 15,2 % (S = 1 см<sup>2</sup>), 14,4 % (S = 2,3 см<sup>2</sup>) и 8 % (S = 10 см<sup>2</sup>).

3. Подтверждены технологические возможности масштабирования перовскитных солнечных элементов с тонкопленочными прослойками органических диэлектриков при изготовлении модулей путем последовательного соединения 5 подъячеек площадью 2 см<sup>2</sup> (5×40 мм<sup>2</sup>).

4. Фотовольтаические измерения (точки максимальной мощности, переходные измерения по напряжению, экстракция заряда, темновой ВАХ, внутренней квантовой эффективности) подтвердили, что пассивация полимерами приводит к меньшей концентрации дефектов на границе раздела, что соответствует более высоким значениям параметров и меньшей динамике деградации.

5. Стабильность работы пассивированных устройств выросла в 14 раз (потеря 20 % от начальной эффективности случилась через 140 часов) по сравнению с исходным образцом (10 часов).

## Список использованной литературы

- [1] M. Giannouli, “Current Status of Emerging PV Technologies: A Comparative Study of Dye-Sensitized, Organic, and Perovskite Solar Cells,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2021, no. i, 2021.
- [2] J. Guo and J. Min, “A Cost Analysis of Fully Solution-Processed ITO-Free Organic Solar Modules,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 3, pp. 1–9, 2019.
- [3] N. Mariotti *et al.*, “Recent advances in eco-friendly and cost-effective materials towards sustainable dye-sensitized solar cells,” *Green Chem.*, vol. 22, no. 21, pp. 7168–7218, 2020.
- [4] N. G. Park, “Research Direction toward Scalable, Stable, and High Efficiency Perovskite Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 13, pp. 1–14, 2020.
- [5] M. Grätzel, “Dye-sensitized solar cells,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, no. 2, pp. 145–153, 2003.
- [6] National Renewable Energy Laboratory (NREL), “Best Research-Cell Efficiencies: Emerging Photovoltaics 2021.” [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. [Accessed: 18-Mar-2022].
- [7] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, “Solar cell efficiency tables (version 59),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 30, no. 1, pp. 3–12, 2022.
- [8] S. A. Kulkarni, T. Baikie, P. P. Boix, N. Yantara, N. Mathews, and S. Mhaisalkar, “Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 24, pp. 9221–9225, 2014.
- [9] T. C. J. Yang, P. Fiala, Q. Jeangros, and C. Ballif, “High-Bandgap Perovskite Materials for Multijunction Solar Cells,” *Joule*. 2018.
- [10] S. De Wolf *et al.*, “Organometallic halide perovskites: Sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 1035–1039, 2014.
- [11] Y. Li *et al.*, “A review on morphology engineering for highly efficient and stable hybrid perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 27, pp. 12842–12875, 2018.
- [12] B. Wu *et al.*, “Long Minority-Carrier Diffusion Length and Low Surface-Recombination Velocity in Inorganic Lead-Free CsSnI<sub>3</sub> Perovskite Crystal for Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 7, 2017.
- [13] Z. Guo, N. Zhou, O. F. Williams, J. Hu, W. You, and A. M. Moran, “Imaging Carrier Diffusion in Perovskites with a Diffractive Optic-Based Transient Absorption

- Microscope,” *J. Phys. Chem. C*, 2018.
- [14] T. S. Sherkar *et al.*, “Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions,” *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 5, pp. 1214–1222, 2017.
- [15] Q. Zhou *et al.*, “Understanding Temperature-Dependent Charge Extraction and Trapping in Perovskite Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 22, pp. 1–10, 2020.
- [16] X. Chen, H. Lu, Y. Yang, and M. C. Beard, “Excitonic Effects in Methylammonium Lead Halide Perovskites,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 10, pp. 2595–2603, 2018.
- [17] M. Baranowski and P. Plochocka, “Excitons in Metal-Halide Perovskites,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 26, 2020.
- [18] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, and H. Sugimoto, “Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 9, no. 6, pp. 1863–1867, 2019.
- [19] K. Yoshikawa *et al.*, “Exceeding conversion efficiency of 26% by heterojunction interdigitated back contact solar cell with thin film Si technology,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 173, no. April, pp. 37–42, 2017.
- [20] I. Ermanova *et al.*, “Crystal Engineering Approach for Fabrication of Inverted Perovskite Solar Cell in Ambient Conditions,” *Energies*, vol. 14, no. 6, p. 1751, Mar. 2021.
- [21] T. S. Le *et al.*, “All-Slot-Die-Coated Inverted Perovskite Solar Cells in Ambient Conditions with Chlorine Additives,” *Sol. RRL*, vol. 6, no. 2, pp. 1–11, 2022.
- [22] T. Wu *et al.*, “The Main Progress of Perovskite Solar Cells in 2020–2021,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–18, 2021.
- [23] I. Levine *et al.*, “Temperature-dependent Hysteresis in MAPbI<sub>3</sub> Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, 2016.
- [24] E. L. Unger *et al.*, “Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, 2014.
- [25] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee, and H. J. Snaith, “Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO<sub>2</sub> with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells,” *Nat. Commun.*, 2013.
- [26] H. Sohrabpoor, G. Puccetti, and N. E. Gorji, “UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 55, pp. 49328–49334, 2016.
- [27] Z. Liu, L. Wang, C. Xu, X. Xie, and Y. Zhang, “Hole-Transport-Underlayer-Induced Crystallization Management of Two-Dimensional Perovskites for High-Performance Inverted Solar Cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, no. 10, pp. 10574–10583, 2021.
- [28] D. Di Girolamo *et al.*, “Stability and Dark Hysteresis Correlate in NiO-Based Perovskite

- Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, 2019.
- [29] S. Ye, Z. Liu, Z. Bian, and C. Huang, “Oxide Hole Transport Materials in Inverted Planar Perovskite Solar Cells,” *Futur. Semicond. Oxides Next-Generation Sol. Cells*, pp. 117–158, Jan. 2018.
- [30] F. Shan *et al.*, “High-mobility p-type NiOx thin-film transistors processed at low temperatures with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> high-k dielectric,” *J. Mater. Chem. C*, 2016.
- [31] J. Hugel and C. Carabatos, “Band structure and optical properties of NiO. I. Band structure calculations,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 16, no. 35, pp. 6713–6721, Dec. 1983.
- [32] D. S. Saranin *et al.*, “Tris(ethylene diamine) nickel acetate as a promising precursor for hole transport layer in planar structured perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 23, 2018.
- [33] J. Cao *et al.*, “Low-temperature solution-processed NiO: X films for air-stable perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, 2017.
- [34] D. S. Saranin *et al.*, “Tris(ethylene diamine) nickel acetate as a promising precursor for hole transport layer in planar structured perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. C*, 2018.
- [35] Y. Du *et al.*, “Polymeric Surface Modification of NiOx-Based Inverted Planar Perovskite Solar Cells with Enhanced Performance,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 12, pp. 16806–16812, 2018.
- [36] J. Schmidt *et al.*, “Advances in the surface passivation of silicon solar cells,” in *Energy Procedia*, 2012.
- [37] L. Zhou, B. Bo, X. Yan, C. Wang, Y. Chi, and X. Yang, “Brief review of surface passivation on III-V semiconductor,” *Crystals*. 2018.
- [38] N. Yaghoobi Nia, M. Zendejdel, L. Cinà, F. Matteocci, and A. Di Carlo, “A crystal engineering approach for scalable perovskite solar cells and module fabrication: A full out of glove box procedure,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 2, pp. 659–671, 2018.
- [39] L. Hu *et al.*, “Sequential Deposition of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> on Planar NiO Film for Efficient Planar Perovskite Solar Cells,” *ACS Photonics*, 2014.
- [40] M. N. Asmat Nawaz, Ali Koray Erdinc, Burak Gultekin, Muhammad Tayyib, Ceylan Zafer, Kaiying Wang, “Morphology Study of Inverted Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells in Sequential Deposition,” vol. 10, no. 7, pp. 957–961, 2016.
- [41] K. Liang, D. B. Mitzi, and M. T. Prikas, “Synthesis and Characterization of Organic–Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique,” *Chem. Mater.*, vol. 4756, no. 8, pp. 403–411, 2013.
- [42] J. Burschka *et al.*, “Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-

- sensitized solar cells,” *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316–319, 2013.
- [43] S. Navazani, N. Yaghoobi Nia, M. Zendehtdel, A. Shokuhfar, and A. Di Carlo, “Fabrication of high efficiency, low-temperature planar perovskite solar cells via scalable double-step crystal engineering deposition method fully out of glove box,” *Sol. Energy*, vol. 206, no. May, pp. 181–187, 2020.
- [44] M. Khazaei *et al.*, “A Versatile Thin-Film Deposition Method for Multidimensional Semiconducting Bismuth Halides,” *Chem. Mater.*, vol. 30, pp. 3538–3544, 2018.
- [45] S. Razza, S. Castro-Hermosa, A. Di Carlo, and T. M. Brown, “Research Update: Large-area deposition, coating, printing, and processing techniques for the upscaling of perovskite solar cell technology,” *APL Mater.*, vol. 4, no. 9, 2016.
- [46] G. Kieslich, S. Sun, and A. K. Cheetham, “An extended Tolerance Factor approach for organic-inorganic perovskites,” *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 3430–3433, 2015.
- [47] P. Hartman and H. K. Chan, “Application of the Periodic Bond Chain (PBC) Theory and Attachment Energy Consideration to Derive the Crystal Morphology of Hexamethylmelamine,” *Pharm. Res. An Off. J. Am. Assoc. Pharm. Sci.*, vol. 10, no. 7, pp. 1052–1058, 1993.
- [48] E. L. Lim, C. C. Yap, M. H. H. Jumali, M. A. M. Teridi, and C. H. Teh, “A Mini Review: Can Graphene Be a Novel Material for Perovskite Solar Cell Applications?,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 10, no. 2, 2018.
- [49] Z. Zhu *et al.*, “Metal halide perovskites: stability and sensing-ability,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 38, pp. 10121–10137, 2018.
- [50] C. J. Yu, “Advances in modelling and simulation of halide perovskites for solar cell applications,” *JPhys Energy*, vol. 1, no. 2, 2019.
- [51] S. Brittman, G. W. P. Adhyaksa, and E. C. Garnett, “The expanding world of hybrid perovskites: Materials properties and emerging applications,” *MRS Commun.*, vol. 5, no. 1, pp. 7–26, 2015.
- [52] S. Jin, “Can We Find the Perfect A-Cations for Halide Perovskites?,” *ACS Energy Lett.*, vol. 6, no. 9, pp. 3386–3389, 2021.
- [53] K. Wu *et al.*, “Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 41, pp. 22476–22481, 2014.
- [54] R. L. Milot, G. E. Eperon, H. J. Snaith, M. B. Johnston, and L. M. Herz, “Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Thin Films,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 39, pp. 6218–6227, 2015.
- [55] S. Rana, K. Awasthi, S. S. Bhosale, E. W. G. Diau, and N. Ohta, “Temperature-Dependent

- Electroabsorption and Electrophotoluminescence and Exciton Binding Energy in MAPbBr<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dots,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 32, pp. 19927–19937, 2019.
- [56] S. Tao *et al.*, “Absolute energy level positions in tin- and lead-based halide perovskites,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–10, 2019.
- [57] N. G. Park, “Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology,” *Mater. Today*, vol. 18, no. 2, pp. 65–72, 2015.
- [58] M. Shirayama *et al.*, “Optical Transitions in Hybrid Perovskite Solar Cells: Ellipsometry, Density Functional Theory, and Quantum Efficiency Analyses for CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. Appl.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–25, 2016.
- [59] H. Fujiwara, M. Kato, M. Tamakoshi, T. Miyadera, and M. Chikamatsu, “Optical Characteristics and Operational Principles of Hybrid Perovskite Solar Cells,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 215, no. 12, pp. 1–10, 2018.
- [60] C. Wu *et al.*, “Volatile solution: the way toward scalable fabrication of perovskite solar cells?,” *Matter*, vol. 4, no. 3, pp. 775–793, 2021.
- [61] J. Stevenson *et al.*, “Mayer Bond Order as a Metric of Complexation Effectiveness in Lead Halide Perovskite Solutions,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 6, pp. 2435–2444, 2017.
- [62] X. Cao *et al.*, “A Review of the Role of Solvents in Formation of High-Quality Solution-Processed Perovskite Films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 8, pp. 7639–7654, 2019.
- [63] J. C. Hamill, J. Schwartz, and Y. L. Loo, “Influence of Solvent Coordination on Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Formation,” *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 92–97, 2018.
- [64] S. Zhu *et al.*, “Solvent Engineering to Balance Light Absorbance and Transmittance in Perovskite for Tandem Solar Cells,” *Sol. RRL*, vol. 2, no. 11, pp. 1–7, 2018.
- [65] A. D. Taylor *et al.*, “A general approach to high-efficiency perovskite solar cells by any antisolvent,” *Nat. Commun.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–11, 2021.
- [66] W. A. Dunlap-Shohl, Y. Zhou, N. P. Padture, and D. B. Mitzi, “Synthetic Approaches for Halide Perovskite Thin Films,” *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 5, pp. 3193–3295, 2019.
- [67] Y. Li *et al.*, “Ultra-high open-circuit voltage of perovskite solar cells induced by nucleation thermodynamics on rough substrates,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. April, pp. 1–10, 2017.
- [68] L. Ke and L. Ding, “Perovskite crystallization,” *J. Semicond.*, vol. 42, no. 8, 2021.
- [69] C. Bi, Q. Wang, Y. Shao, Y. Yuan, Z. Xiao, and J. Huang, “Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells,” *Nat.*

- Commun.*, vol. 6, pp. 1–7, 2015.
- [70] J. Wang *et al.*, “Controlling the Crystallization Kinetics of Lead-Free Tin Halide Perovskites for High Performance Green Photovoltaics,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 39, pp. 1–18, 2021.
- [71] S. Sánchez, L. Pfeifer, N. Vlachopoulos, and A. Hagfeldt, “Rapid hybrid perovskite film crystallization from solution,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 50, no. 12, pp. 7108–7131, 2021.
- [72] A. A. Zhumekenov *et al.*, “The Role of Surface Tension in the Crystallization of Metal Halide Perovskites,” *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 8, pp. 1782–1788, 2017.
- [73] Z. Chu *et al.*, “Impact of grain boundaries on efficiency and stability of organic-inorganic trihalide perovskites,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [74] B. Bahrami *et al.*, “Nanoscale control of grain boundary potential barrier, dopant density and filled trap state density for higher efficiency perovskite solar cells,” *InfoMat*, vol. 2, no. 2, pp. 409–423, 2020.
- [75] B. Yang *et al.*, “Perovskite Solar Cells with Near 100% Internal Quantum Efficiency Based on Large Single Crystalline Grains and Vertical Bulk Heterojunctions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 29, pp. 9210–9213, 2015.
- [76] G. Xing *et al.*, “Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>,” *Science (80-. )*, vol. 342, no. 6156, pp. 344–347, 2013.
- [77] S. D. Stranks *et al.*, “Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber,” *Science (80-. )*, vol. 342, no. 6156, pp. 341–344, 2013.
- [78] Y. Lin *et al.*, “Perovskite solar cells with embedded homojunction via nonuniform metal ion doping,” *Cell Reports Phys. Sci.*, vol. 2, no. 5, p. 100415, 2021.
- [79] M. Abdi-Jalebi *et al.*, “Dedoping of Lead Halide Perovskites Incorporating Monovalent Cations,” *ACS Nano*, vol. 12, no. 7, pp. 7301–7311, 2018.
- [80] S. H. Turren-Cruz *et al.*, “Enhanced charge carrier mobility and lifetime suppress hysteresis and improve efficiency in planar perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 78–86, 2018.
- [81] C. Chen *et al.*, “CaI<sub>2</sub>: A more effective passivator of perovskite films than PbI<sub>2</sub> for high efficiency and long-term stability of perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 17, pp. 7903–7912, 2018.
- [82] J. T. W. Wang *et al.*, “Efficient perovskite solar cells by metal ion doping,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 9, pp. 2892–2901, 2016.
- [83] B. S. Tosun and H. W. Hillhouse, “Enhanced Carrier Lifetimes of Pure Iodide Hybrid Perovskite via Vapor-Equilibrated Re-Growth (VERG),” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no.

- 13, pp. 2503–2508, 2015.
- [84] C. G. Bischak, E. M. Sanehira, J. T. Precht, J. M. Luther, and N. S. Ginsberg, “Heterogeneous Charge Carrier Dynamics in Organic-Inorganic Hybrid Materials: Nanoscale Lateral and Depth-Dependent Variation of Recombination Rates in Methylammonium Lead Halide Perovskite Thin Films,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 7, pp. 4799–4807, 2015.
- [85] Z. Xiao, Q. Dong, C. Bi, Y. Shao, Y. Yuan, and J. Huang, “Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 37, pp. 6503–6509, 2014.
- [86] R. Long, J. Liu, and O. V. Prezhdo, “Unravelling the Effects of Grain Boundary and Chemical Doping on Electron-Hole Recombination in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite by Time-Domain Atomistic Simulation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 11, pp. 3884–3890, 2016.
- [87] H. Nazem, H. P. Dizaj, and N. E. Gorji, “Modeling of  $J_{sc}$  and  $V_{oc}$  versus the grain size in CdTe, CZTS and Perovskite thin film solar cells,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 128, no. February, pp. 421–427, 2019.
- [88] W. Nie *et al.*, “High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains,” *Science (80-. )*, vol. 347, no. 6221, pp. 522–525, 2015.
- [89] M. Saliba *et al.*, “How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures,” *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 13, pp. 4193–4201, 2018.
- [90] M. Jošt *et al.*, “Textured interfaces in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells: Advanced light management for improved efficiency and energy yield,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 12, pp. 3511–3523, 2018.
- [91] P. Q. Optical, “Calibrating photovoltaic cells,” *Photonics Solut. Des. Eng.*, no. March, 2013.
- [92] D. Glowienka and Y. Galagan, “Light Intensity Analysis of Photovoltaic Parameters for Perovskite Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 34, no. 2, 2022.
- [93] H. Köbler *et al.*, “High-Throughput Aging System for Parallel Maximum Power Point Tracking of Perovskite Solar Cells,” *Energy Technol.*, vol. 10, no. 6, 2022.
- [94] M. Abbas, L. Zeng, F. Guo, M. Rauf, X. C. Yuan, and B. Cai, “A critical review on crystal growth techniques for scalable deposition of photovoltaic perovskite thin films,” *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 21, pp. 1–42, 2020.
- [95] C. Liu, Y. B. Cheng, and Z. Ge, “Understanding of perovskite crystal growth and film formation in scalable deposition processes,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, no. 6, pp. 1653–

- 1687, 2020.
- [96] J. Sun, F. Li, J. Yuan, and W. Ma, “Advances in Metal Halide Perovskite Film Preparation: The Role of Anti-Solvent Treatment,” *Small Methods*, vol. 5, no. 5, pp. 1–17, 2021.
- [97] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, 2009.
- [98] T. Bu *et al.*, “Dynamic Antisolvent Engineering for Spin Coating of  $10 \times 10$  cm<sup>2</sup> Perovskite Solar Module Approaching 18%,” *Sol. RRL*, vol. 4, no. 2, pp. 1–5, 2020.
- [99] H. Wei, Y. Tang, B. Feng, and H. You, “Importance of PbI<sub>2</sub> morphology in two-step deposition of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> for high-performance perovskite solar cells,” *Chinese Phys. B*, vol. 26, no. 12, 2017.
- [100] T. Zhang, M. Yang, Y. Zhao, and K. Zhu, “Controllable Sequential Deposition of Planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Films via Adjustable Volume Expansion,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 3959–3963, 2015.
- [101] Y. Chen *et al.*, “Mechanism of PbI<sub>2</sub> in Situ Passivated Perovskite Films for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 47, pp. 44101–44108, 2019.
- [102] Y. Y. Kim *et al.*, “Fast two-step deposition of perovskite via mediator extraction treatment for large-area, high-performance perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 26, pp. 12447–12454, 2018.
- [103] S. J. Lee, J. H. Heo, and S. H. Im, “Large-Scale Synthesis of Uniform PbI<sub>2</sub>(DMSO) Complex Powder by Solvent Extraction Method for Efficient Metal Halide Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 7, pp. 8233–8239, 2020.
- [104] J.-W. Lee and N.-G. Park, “Two-step deposition method for high-efficiency perovskite solar cells,” *MRS Bull.*, vol. 40, no. August, p. 654, 2015.
- [105] D. G. Lee *et al.*, “High Efficiency Perovskite Solar Cells Exceeding 22% via a Photo-Assisted Two-Step Sequential Deposition,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 9, pp. 1–7, 2021.
- [106] M. Firdaus *et al.*, “Superiority of two-step deposition over one-step deposition for perovskite solar cells processed in high humidity atmosphere,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 118, no. April, p. 111288, 2021.
- [107] Y. Xu *et al.*, “The Effect of Humidity upon the Crystallization Process of Two-Step Spin-Coated Organic – Inorganic Perovskites,” pp. 112–118, 2016.
- [108] F. Wang *et al.*, “Manipulation of Crystallization Kinetics for Perovskite Photovoltaics

- Prepared Using Two-Step Method,” *Crystals*, vol. 12, no. 6, p. 815, 2022.
- [109] M. Perovskite, S. Tandem, and S. Cells, “Author ’ s Accepted Manuscript Monolithic Perovskite / Si Tandem Solar Cells Exceeding 22 % Efficiency via Optimizing Top Cell Absorber,” *Nano Energy*, 2018.
- [110] J. Wang, V. Zardetto, K. Datta, D. Zhang, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, “16.8% Monolithic all-perovskite triple-junction solar cells via a universal two-step solution process,” *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–10, 2020.
- [111] W. E. I. Sha, X. Ren, L. Chen, and W. C. H. Choy, “The efficiency limit of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 22, pp. 1–14, 2015.
- [112] M. Soldera, A. Koffman-Frischknecht, and K. Taretto, “Optical and electrical optimization of all-perovskite pin type junction tandem solar cells,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 31, 2020.
- [113] J. Ye, M. M. Byranvand, C. O. Martínez, R. L. Z. Hoye, M. Saliba, and L. Polavarapu, “Defect Passivation in Lead-Halide Perovskite Nanocrystals and Thin Films: Toward Efficient LEDs and Solar Cells,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 60, no. 40, pp. 21636–21660, 2021.
- [114] A. Al Mamun, “Effect of Grain Size and Interface Engineering on the Photovoltaic Performance and Stability of Perovskite Solar Cells,” *ProQuest Diss. Theses*, p. 139, 2019.
- [115] H. Lu, A. Krishna, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and A. Hagfeldt, “Compositional and Interface Engineering of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskite Solar Cells,” *iScience*, vol. 23, no. 8, 2020.
- [116] J. M. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert, and F. De Angelis, “Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 7, pp. 2118–2127, 2015.
- [117] G. Boschloo and A. Hagfeldt, “Spectroelectrochemistry of nanostructured NiO,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 15, pp. 3039–3044, 2001.
- [118] Y. Bai *et al.*, “Effects of a Molecular Monolayer Modification of NiO Nanocrystal Layer Surfaces on Perovskite Crystallization and Interface Contact toward Faster Hole Extraction and Higher Photovoltaic Performance,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 17, pp. 2950–2958, 2016.
- [119] S. Thampy, B. Zhang, K. H. Hong, K. Cho, and J. W. P. Hsu, “Altered Stability and Degradation Pathway of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in Contact with Metal Oxide,” *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 4, pp. 1147–1152, 2020.
- [120] W. A. Dunlap-Shohl, T. Li, and D. B. Mitzi, “Interfacial Effects during Rapid Lamination

- within MAPbI<sub>3</sub> Thin Films and Solar Cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 7, pp. 5083–5093, 2019.
- [121] Merck, “Poly(ethylene glycol) and Poly(ethylene oxide).” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=20204110>. [Accessed: 22-Dec-2019].
- [122] T. Leijtens *et al.*, “Carrier trapping and recombination: The role of defect physics in enhancing the open circuit voltage of metal halide perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, 2016.
- [123] D. Bryant *et al.*, “Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, 2016.
- [124] W. Tress *et al.*, “Interpretation and evolution of open-circuit voltage, recombination, ideality factor and subgap defect states during reversible light-soaking and irreversible degradation of perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, 2018.
- [125] W. Deng, X. Liang, P. S. Kubiak, and P. J. Cameron, “Molecular Interlayers in Hybrid Perovskite Solar Cells,” *Advanced Energy Materials*. 2018.
- [126] Y. Zhao *et al.*, “A polymer scaffold for self-healing perovskite solar cells,” *Nat. Commun.*, 2016.
- [127] L. Zuo *et al.*, “Polymer-modified halide perovskite films for efficient and stable planar heterojunction solar cells,” *Sci. Adv.*, 2017.
- [128] I. Hwang, I. Jeong, J. Lee, M. J. Ko, and K. Yong, “Enhancing Stability of Perovskite Solar Cells to Moisture by the Facile Hydrophobic Passivation,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015.
- [129] K. Tvingstedt *et al.*, “Removing Leakage and Surface Recombination in Planar Perovskite Solar Cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. 424–430, 2017.
- [130] G. Garcia-Belmonte and J. Bisquert, “Distinction between Capacitive and Noncapacitive Hysteretic Currents in Operation and Degradation of Perovskite Solar Cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 1, no. 4, pp. 683–688, 2016.
- [131] X. Liu *et al.*, “Novel efficient C60-based inverted perovskite solar cells with negligible hysteresis,” *Electrochim. Acta*, vol. 288, pp. 115–125, 2018.
- [132] H. Yoon, S. M. Kang, J. K. Lee, and M. Choi, “Hysteresis-free low-temperature-processed planar perovskite solar cells with 19.1% efficiency,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 7, pp. 2262–2266, 2016.