

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Ерманова Инга Олеговна

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ 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)

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
Профессор, PhD
Альдо Ди Карло

Москва, 2023

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Металлоорганические перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) представляют собой отдельный класс тонкопленочных фотопреобразователей, технология которых интенсивно развивалась, начиная с 2009 года [1].

Высокий потенциал перовскитных солнечных элементов основан на полупроводниковых свойствах материала и особенности технологии изготовления устройств: перестраиваемая ширина запрещенной зоны (от 1,24 до 3,53 эВ) [2], [3], высокий коэффициент поглощения ($\alpha = 5 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ при 700 нм) [4], длина диффузии носителей микронного диапазона [5], амбиполярный перенос носителей заряда [6], [7], низкая плотность ловушек ($8,6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$) [8],[9] и слабая энергия связи экситона ($\approx 10 - 15 \text{ мэВ}$ для MAPbI_3 и MAPbBr_3) [10],[11]. Также фотоактивный и зарядо-транспортные слои могут быть нанесены с использованием низкотемпературных жидкостных методов нанесения растворов прекурсоров [12], [13], что сокращает затраты при изготовлении прототипов и снижает ценовой диапазон себестоимости. На начало 2022 г. максимальный коэффициент эффективности преобразования света в электроэнергию (КПД) однокаскадного фотопреобразователя на основе мультикатионного перовскита достиг 25,5 % [14], превысив рекордную эффективность Cu(In,Ga)Se_2 солнечных элементов [15] и приблизившись к КПД солнечных элементов на основе кристаллического кремния [16].

Дальнейшее повышение эффективности работы ПСЭ требует не только воздействия на внутренние процессы в фотопоглощающем слое (адаптация химического состава под требуемую функциональность СЭ, вариативность методов нанесений), но также и проведения манипуляций на интерфейсах с перовскитом, так как различие постоянных решеток на границе раздела перовскит/транспортный слой формирует дефекты, создает энергетические барьеры, что приводит к накоплению заряда и рекомбинации. Контроль процессов генерации носителей зарядов и их экстракции на интерфейсах требует особого внимания, чтобы минимизировать потери и повысить производительность и стабильность работы устройства.

Архитектура перовскитного солнечного элемента имеет две вариации: n-i-p (прямая) и p-i-n (инвертированная), где перовскитный фотоактивный слой (i) располагается между электрон-транспортным слоем (ЭТС) n-типа и дырочно-транспортным слоем p-типа (ДТС). Различие двух видов архитектур заключается в очередности нанесения слоев: в n-i-p перовскит наносят на ЭТС, а в p-i-n – на ДТС. Последовательность нанесения слоев, с одной

стороны, ограничивает выбор материалов транспортных слоев. Ограничение накладывается на каждый последующий наносимый слой по термическому признаку: отжиг последующего слоя должен быть не выше предыдущего, чтобы не повредить морфологию пленки. С другой стороны регулируют процесс переноса носителей зарядов тщательным подбором энергетических уровней между высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) донора и низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) акцептора, что определяет значения напряжения холостого хода и плотности тока короткого замыкания [17].

Из открытой базы данных национальной исследовательской лаборатории по изучению возобновляемой энергетики (NREL), которая также занимается сертифицированием солнечных элементов и регистрацией их показателей максимального КПД, известно, что на конец 2022 года максимальное значение КПД перовскитных однокаскадных солнечных элементов было зафиксировано на устройствах мезоскопической n-i-p конфигурацией [14]. Однако данная предлагаемая архитектура имеет недостатки, которые ограничивают возможности промышленного производства, такие как (а) присутствие эффекта гистерезиса на вольт-амперных характеристиках (ВАХ), возникающего из-за движения ионов и эффектов рекомбинации на границах слоев [18], [19]; (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 TiO_2 ; и (г) эффект фотостарения в диоксиде титана при ультрафиолетовом (УФ) освещении активирует процессы деградации в перовските [20], [21].

Также следует учитывать свойства поверхности транспортного слоя: гидрофильность и гидрофобность, которые влияют на морфологию слоя перовскита [22]. Гидрофильные поверхности ДТС способствуют образованию большей плотности центров зародышеобразования в пленке перовскита, которые при термическом отжиге 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 улучшает качество пленки, снижая дефектность на поверхности.

В качестве решения озвученных проблем переход к планарной p-i-n конфигурации позволит уменьшить гистерезис [23] и повысить устойчивость к световому воздействию (УФ-А часть) [24]. Данная конфигурация не требует использования мезоскопических слоев, и может быть упрощена за счет нанесения транспортных слоев, доступных из широкого списка материалов. Оксид никеля (NiO_x) — один из перспективных материалов, используемых в качестве неорганического дырочно-транспортного слоя, для p-i-n ПСЭ за счет его выраженных полупроводниковых свойств: относительно высокая подвижность дырок (до $10^1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) [25], оптимальная валентная зона ($< -5,2 \text{ эВ}$) и большая ширина запрещенной зоны ($> 3,4 \text{ эВ}$) [26]. Более того, слой NiO_x может быть нанесен жидкостным методом [27], [28] из доступных прекурсоров [23], [29], 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 NiO_x . Известно, что поверхностная модификация является простым и эффективным способом улучшения контакта и транспорта носителей между перовскитом и транспортным слоем электронов/дырок [30]. Поэтому пассивация тонкими полимерными пленками интерфейса 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 [31], [32].

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 двухстадийного нанесения перовскита. Несмотря на то, что последовательное двухстадийное осаждение перовскита хорошо изучено и описано в литературе для обычно n-i-p структур [33], подобные работы для инвертированных планарных структур с кристаллизацией перовскита на поверхности полупроводника p-типа обсуждались лишь в нескольких публикациях и только для перовскита MAPbI_3 [34], [35]. Метод двухстадийной кристаллизации перовскита, первоначально примененный Liang. [36], а затем Vurschka и соавт. [37] для формирования слоя, обеспечивает высокую кристалличность перовскитных пленок (средний размер зерна более 200 нм), и снижает концентрацию дефектов в объеме и на поверхности слоя [33], [38], [39]. 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 [40].

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

Цель работы – исследование приборных характеристик и процессов жидкофазного получения р-і-п солнечных элементов на основе галогенидных перовскитов с модификацией интерфейса – зарядо-транспортный слой р-типа/фотопоглощающая пленка органическими диэлектриками и полупроводниками для повышения КПД и стабильности работы в эксплуатационных условиях.

Для достижения целей данной работы решались следующие задачи:

1. Исследование влияния морфологии нанокристаллических дырочно-транспортных пленок NiO_x на приборные характеристики р-і-п солнечных элементов, изготовленных по технологическим режимам мультистадийной кристаллизации перовскитных фотопоглощающих слоев.

2. Определение изменений транспортных и фотоэлектрических параметров р-і-п перовскитных солнечных элементов при интеграции пассивирующих прослоек органических изоляторов.

3. Исследование стабильности приборных характеристик в эксплуатационных условиях для р-і-п перовскитных солнечных элементов с использованием органических диэлектриков для модификации транспортных свойств гетероперехода дырочно-транспортный слой NiO_x /перовскитная поглощающая пленка.

4. Определение технологической специфики масштабирования от р-і-п перовскитных солнечных элементов с прослойками органических изоляторов ($0,09 \text{ см}^2$) до фотоустройств с последовательным соединением ячеек площадью $10,00 \text{ см}^2$.

Научная новизна работы

1. Определено, что тройное последовательное нанесение гидрофобного слоя NiO_x ведет к созданию пористого слоя, прототипа (аналога) мезоскопического ДТС, увеличивая площадь интерфейса ДТС/перовскит и, соответственно, количество переносимых носителей зарядов в цепь. Модифицированный пористый NiO_x позволил адаптировать метод

двухстадийной кристаллизации перовскитов ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) и $\text{Cs}_{0,05}\text{MA}_{0,1425}\text{FA}_{0,8075}\text{PbI}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$ (мультикатионный)) в планарной p-i-n конфигурации, что помогло достичь высоких стабильных значений КПД устройств.

2. Определено, что использование метакрилатных, полиэтилен оксидных прослоек органических изоляторов на гетеропереходах $\text{NiO}_x/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (при толщине от 550 до 650 нм) увеличивает время жизни фотоносителей в перовскитных поглощающих слоях и снижает вклад процессов безызлучательной рекомбинации при захвате фотоносителей в p-i-n солнечных элементах.

3. Выявлено, что интеграция высокомолекулярных органических диэлектриков (PMMA, PEO) в p-i-n перовскитных солнечных элементах позволяет снизить обратные токи насыщения; повысить внешнюю квантовую эффективность во всем спектре поглощения для фотопоглощающих слоёв ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), а также повысить КПД устройств до 18,61 % для PMMA и до 18,32 % для PEO пассивированных устройств.

4. Определено, что использование тонких полимерных прослоек PMMA, PEO между дырочно-транспортным слоем NiO_x и перовскитом $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ведет к увеличению стабильности устройства под длительным освещением. В течение 24 часов под LED освещением устройства с PMMA пассивацией увеличили свою эффективность с 16,3 % до 16,5 % за счет эффекта насыщения, в то время как образцы без пассивации потеряли более 50 % от изначальных показателей эффективности за тот же срок.

5. Определена временная динамика процессов рекомбинации носителей заряда методами измерения переходных характеристик по току и напряжению на системе ARKEO от Ciccì Research (Италия).

Объекты и методы исследований

В работе в качестве поглощающего слоя были использованы перовскиты со структурной формулой ABX_3 с химическими формулами $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) и $\text{Cs}_{0,05}\text{MA}_{0,1425}\text{FA}_{0,8075}\text{PbI}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$ (3C), пассивирующая прослойка PMMA на интерфейсе окисел никеля (NiO_x) и перовскит в p-i-n конфигурации со структурой ITO/ NiO_x /перовскит/ C_{60} /VSP/Cu.

В работе были использованы следующие методы исследований:

1) Метод нанесения металлоорганических перовскитов из растворов: центрифугирования (спин-коатинг), в объеме раствора (дип-коатинг);

2) Оптические методы исследований (фотолюминесценция, поглощение)

3) Морфологические методы исследований (сканирующая стилусная профилометрия, сканирующая-электронная микроскопия, атомно-силовая спектроскопия, рентгеноструктурная спектроскопия).

4) Характеристики приборов (вольтамперные кривые в условиях освещения и в темноте, измеренные 2-х зондовым методом, переходные характеристики по току и по напряжению, сбор носителей зарядов, зависимость от интенсивности освещения, квантовая эффективность, стабильность работы под непрерывным освещением).

Практическая значимость работы

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 MAPbI₃, 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 см², и эффективности на пассивированных PMMA устройствах с увеличенной активной площадью: 15,2 % (S = 1 см²), 14,4 % (S = 2,3 см²) и 8 % (S = 10 см²).

3. Подтверждены технологические возможности масштабирования перовскитных солнечных элементов с тонкопленочными прослойками органических диэлектриков при изготовлении модулей путем последовательного соединения 5 подъячеек площадью 2 см² (5×40 мм²).

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).

Основные положения, выносимые на защиту:

– Оптимизированный под планарный p-i-n солнечный элемент двухстадийный метод кристаллизации перовскитного слоя MAPbI_3 и $\text{Cs}_{0,05}\text{MA}_{0,1425}\text{FA}_{0,8075}\text{PbI}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$ (мультикатионный) на воздухе способствует формированию развитой морфологии всей пленки (увеличение размера зерен, толщины слоя), снижению дефектных состояний и повышению тока на ВАХ.

– Пассивация полимерами интерфейса NiOx/перовскит снижает дефектные состояния на поверхности NiOx, тем самым уменьшая рекомбинационный вклад в работу устройства, сохраняя стабильность работы образцов под длительным освещением.

– Пассивация полимерами позволяет масштабировать устройства с p-i-n конфигурацией со структурой ИТО/NiOx/перовскит/ C_{60} /VSP/Cu до мини-модулей (до 10 cm^2) за счет снижения безызлучательной рекомбинации, также увеличить $U_{\text{хх}}$ (последовательное соединение, 5 ячеек) и сохранить высокие значения $J_{\text{кз}}$ и фактора заполнения.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты исследований, выполненные лично автором в лаборатории перспективной солнечной энергетики (ЛПСЭ), НИТУ «МИСИС» и в центре гибридной и органической энергетики (CHOSE, Рим, Италия). Личный вклад автора состоит в постановке целей и задач, непосредственном участии в лабораторных экспериментах, в том числе в разработке методики изготовления образцов, проведении экспериментальных измерений, обработке, анализе и оценке полученных результатов измерений.

Апробация работы

Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на

- 1) 2019г. (Сколково, международная конференция NOPE-2019) – постерный доклад «Fabrication of multi-cation planar PSC via sequential deposition in ambient conditions»;
- 2) 2020г. (онлайн международная конференция PERENHAR от nanoGe) – устный доклад «Insulating interlayer for stabilization of inverted perovskite solar cells»;
- 3) 2021г. (онлайн международная конференция HOPV21) – постерный доклад «Crystal Engineering Approach for Fabrication of Inverted Perovskite Solar Cell in Ambient Conditions»;
- 4) 2021г. (онлайн международная конференция MAPPIC 2021) – устный доклад «Passivating strategy in p-i-n planar perovskite cells for scale-up»;
- 5) 2021г. (онлайн международная конференция SPTEch2021) – «Insulating interlayer for stabilization of inverted perovskite solar cells»;
- 6) 2022г. – (МГУ, международная конференция MAPPIC 2022) – устный доклад «Self-assembled monolayer treatment of charge selective layers and usage as single ETL for p-i-n planar PSSC».

По теме диссертации опубликованы 3 статьи в базах цитирования SCOPUS и WoS, тезисы 6 докладов:

- 1) D. Migunov, K. Eidelman, A. Kozmin, D. Saranin, I. Ermanova, D. Gudkov, A. Alekseev (2019). Atomic Force Microscopy Study of Cross-Sections of Perovskite Layers. Eurasian Chemico-Technological Journal 21, 83–87, doi:10.18321/ectj795;
- 2) Saranin, D., Gostischev, P., Tatarinov, D., Ermanova, I., Mazov, V., Muratov, D., Di Carlo, A. (2019). Copper Iodide Interlayer for Improved Charge Extraction and Stability of Inverted Perovskite Solar Cells. Materials, 12(9), 1406. doi:10.3390/ma12091406;
- 3) Ermanova, I.; Yaghoobi Nia, N.; Lamanna, E.; Di Bartolomeo, E.; Kolesnikov, E.; Luchnikov, L.; Di Carlo (2021). A Crystal Engineering Approach for Fabrication of Inverted Perovskite Solar Cell in Ambient Conditions. Energies, 14, 1751. doi:10.3390/en14061751.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка используемых источников из 132 наименований. Работа изложена на 106 страницах машинописного текста, содержит 68 рисунков, 11 таблиц, 25 формул.

Содержание работы

Во **ВВЕДЕНИИ** сформулированы актуальность темы диссертации, ее степень проработанности и последних достижений, также степени заинтересованности данной тематикой мировых исследовательских групп и производителей в области альтернативной солнечной энергетики. Формулированы основные положения, выносимые на защиту.

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 (рисунок 1).

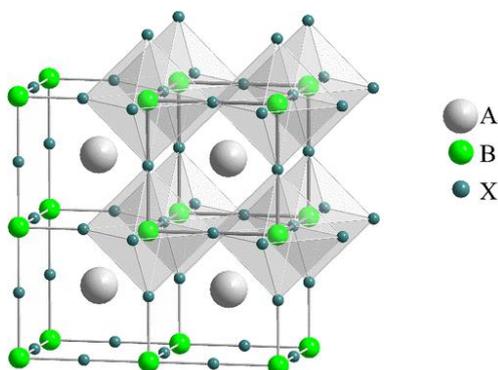


Рисунок 1 – Кристаллическая элементарная ячейка трехмерного металлоорганического перовскита, где А – органический катион, В – катион металла, Х – анион галоген

Рассмотрены особенности оптоэлектронных свойств перовскита в зависимости от широкого выбора компонентов ABX_3 . Проанализированы способы вычисления энергии связи экситона. Рассмотрены различные компонентные составы перовскитов и их влияние на значение ширины запрещенной зоны для увеличения влияния на спектр поглощения. Проанализированы морфологические особенности слоя перовскита (кристалличность, размер зерен, дефектность в объеме и на поверхности) и способы влияния на них (рисунок 2).

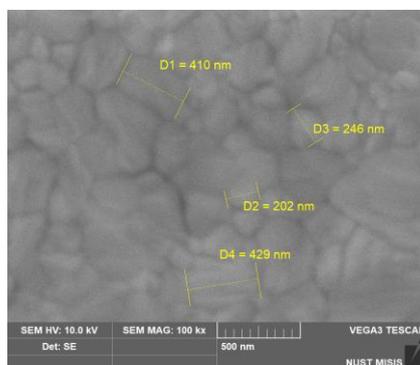


Рисунок 2 – Кристалличность поверхности перовскита $MAPbI_3$ на NiOx-кремний на сканирующем электронном микроскопе

Проанализирован выбор растворителя и антирастворителя для перовскита и их влияние 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.

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. Описаны методики оптических, морфологических исследований пленок перовскита и также устройств (вольт-амперная характеристика, переходные характеристики по току и по напряжению, квантовая эффективность, стабильность), изучаемых в работе.

В **Главе 3** проанализированы методы быстрой и медленной кристаллизации перовскитного слоя. Приведены технологические маршруты изготовления перовскитных солнечных элементов методом спин-коатинг, дип-коатинг (рисунок 3), также остальных

функциональных слоев с включением пассивирующего тонкого промежуточного слоя. Проанализированы основные тонкости выполнения работы.

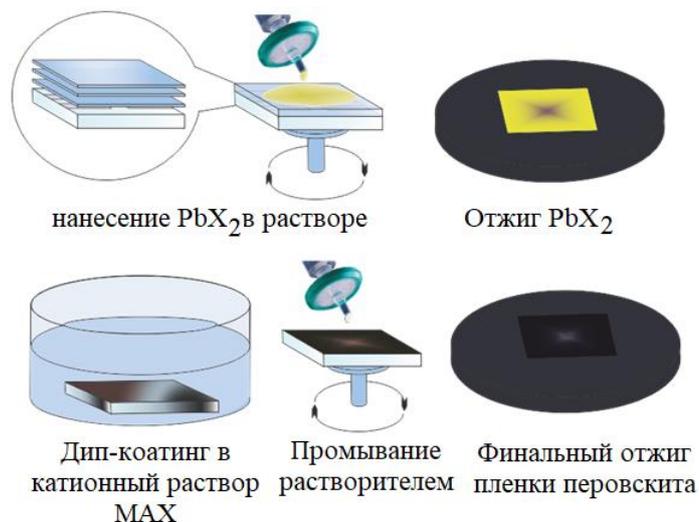


Рисунок 3 – Схематический план двухстадийной кристаллизации перовскита (дип-коатинг) на воздухе [12]

По итогам аналитического обзора литературы сформулированы основные подходы, цели и задачи настоящей диссертационной работы и обоснована её актуальность. Приведены результаты по исследованиям солнечных элементов, разработанных методом двухстадийной кристаллизации фотопоглощающего слоя (однокатионный и мультикатионный перовскит).

По результатам исследований кристаллизации перовскита была выявлена зависимость показателя плотности тока короткого замыкания от времени проведения второго технологического этапа формирования слоя – кристаллизация пленки перовскита в растворе, содержащая катионы органических солей прекурсора. Исследование поверхности на сканирующем электронном микроскопе позволила оценить размеры зерен (от 200 до 400 нм), качество поверхности (плотно-упакованная) и толщину сформированного слоя (550 нм). Высокие значения плотности тока короткого замыкания для однокатионного и мультикатионного ПСЭ были подтверждены измерениями внутренней квантовой эффективности на системе ARKEO от компании Cicci Research (рисунок 4).

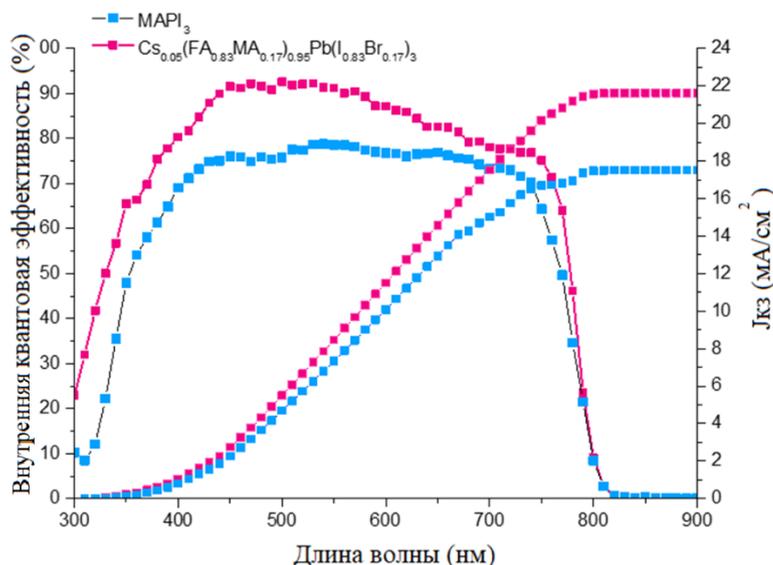


Рисунок 4 – График внутренней квантовой эффективности ПСЭ на основе однокатионного MAPbI_3 (голубой) $\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,95}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ (розовый)

Устройства, изготовленные на воздухе методом двухстадийной кристаллизации пленок перовскита в планарной p-i-n конфигурации, имели высокую эффективность преобразования света, которая значительно превышала эффективность аналогичных устройств других групп [41], [42] (рисунок 5, таблица 1).

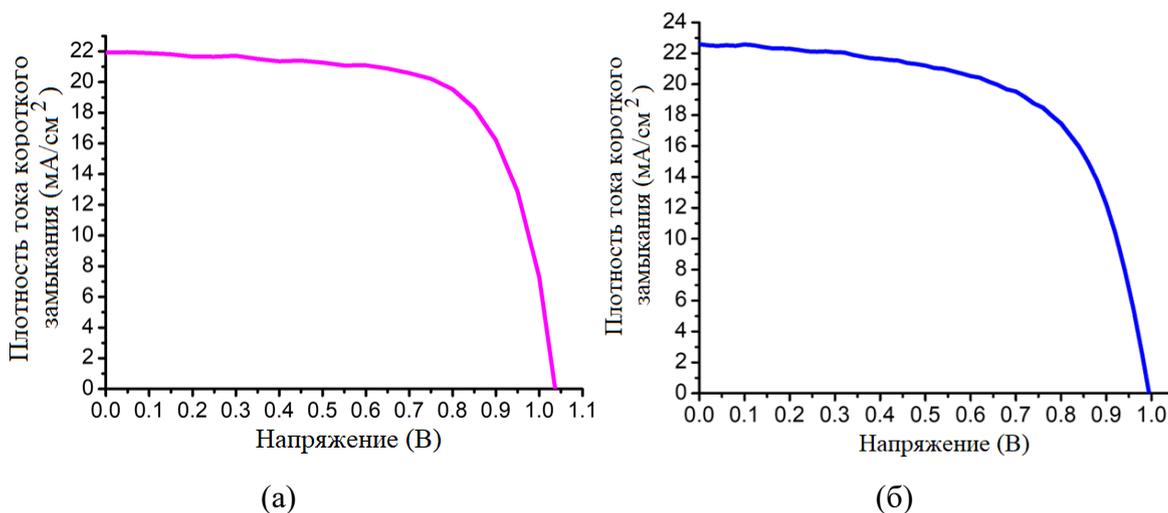


Рисунок 5 – Вольт-амперные характеристики ПСЭ, изготовленных двухстадийным методом нанесения мультикатионного (а) и однокатионного (б) фотоактивного слоя

Таблица 1 – ВАХ солнечных элементов

Вид перовскита	$U_{\text{ХХ}}$, В	$J_{\text{кз}}$, mA/cm^2	Фактор заполнения, %	Эффективность, %
Мультикатионный	1,04 (1,03 ± 0,02)	21,92 (21,78 ± 0,51)	68,75 (67,80 ± 1,53)	15,63 (15,15 ± 0,37)
MAPbI_3	1,00 (1,01 ± 0,02)	22,59 (21,70 ± 0,64)	62,53 (59,65 ± 2,80)	14,05 (13,54 ± 0,45)

Для более детального изучения свойств и поведения ПСЭ были проведены исследования по статистике извлечения заряда и рекомбинации: методы переходного фотонапряжения (TPV) в условиях разомкнутой цепи (U_{XX}) и фототока (TRC). TPV метод основан на определении времени жизни носителей заряда при наблюдении за спадом фотонапряжения. Мультикатионный перовскитный солнечный элемент имеет сниженную рекомбинационную зависимость и 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.

В первой части экспериментальной работы, направленной на модификацию самого перовскита, были достигнуты высокие эффективности преобразования энергии 15,6 % для мультикатионного состава и более 14 % для MAPbI_3 на планарном NiO_x (ДТС) слое.

В **Главе 4** описаны состояния в объеме перовскита и на поверхности, связанные с дефектами, возникающими изначально в процессе формирования слоя или в процессе эксплуатации (фотостарение, разложение на соли прекурсоров под действием влажности), их влияние на характеристики устройства. Приведены особенности интерфейса дырочно-транспортный слой/перовскит (NiO_x) и значимость модификации поверхности для подавления безызлучательной рекомбинации. Такой подход позволяет улучшить морфологию, электрические характеристики и стабильность устройства на основе оксида никеля, предотвратить образование дефектов на границе раздела NiO_x /перовскит. Были описаны химические и физические свойства полимеров полиметилметакрилат (PMMA) и полиэтиленоксида (PEO), их функции в устройствах, а также ограничения и требования.

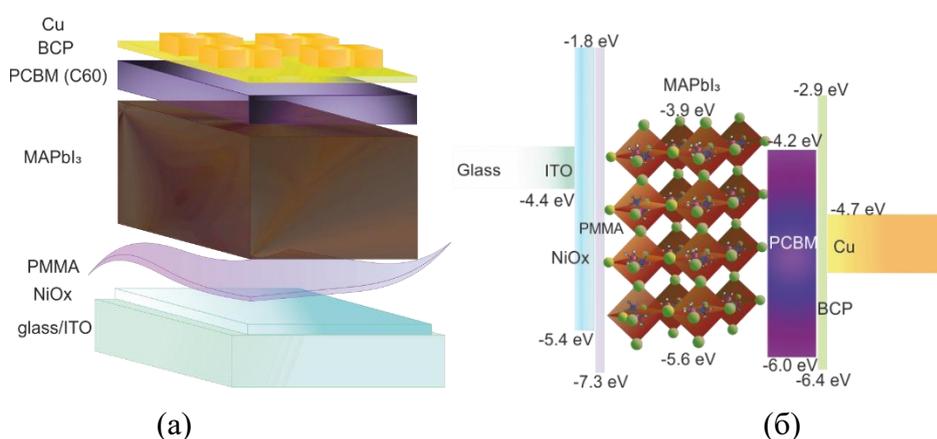


Рисунок 6 – (а) Структура перовскитного солнечного элемента в p-i-n конфигурации

(б) Зонная диаграмма расположения энергетических уровней в устройстве

Приведены результаты исследований пассивированных полимерами солнечных элементов для уменьшения рекомбинационной составляющей. Описан полный цикл изготовления солнечных элементов на базе лаборатории перспективной солнечной энергетики, приведены условия для производства и измерения ВАХ.

Также использовалась стратегия пассивации интерфейса NiO_x /перовскит полимерами и неорганической CuI прослойкой, чтобы снизить уровень рекомбинации носителей, повысить стабильность работы устройства.

Результаты световых (1 Солнце) и темновых ВАХ ПСЭ представлены на рисунках 7 и 8, таблице 2.

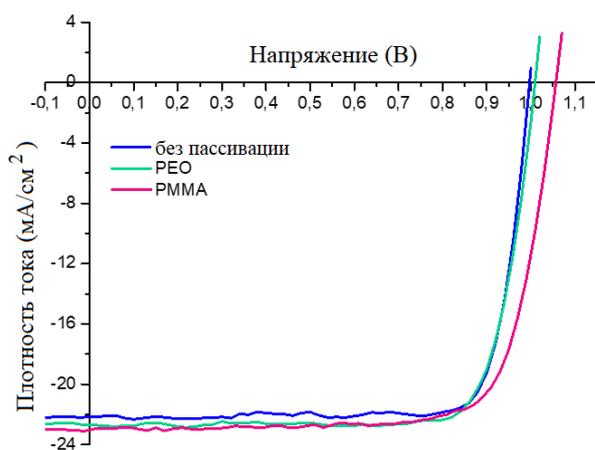


Рисунок 7 – ВАХ устройств с $S = 0,09 \text{ см}^2$ (прямое сканирование от V_{OC} к 0)

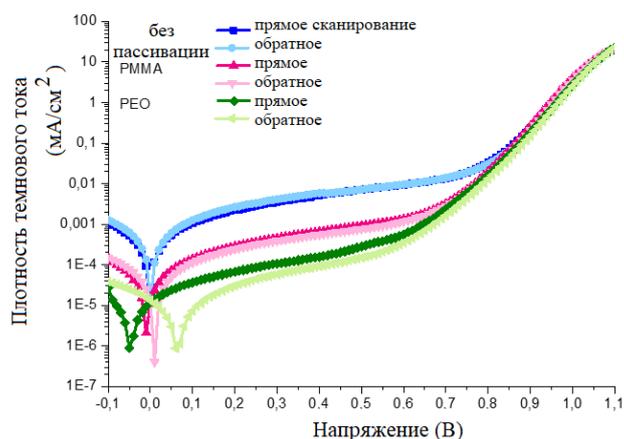


Рисунок 8 – Темновые ВАХ устройств с $S = 0,09 \text{ см}^2$

Ячейка без полимерной прослойки имеет утечку тока порядка 10^{-3} мА/см^2 при обратном смещении, тогда как у пассивированных образцов на порядок меньше. Такое поведение можно объяснить меньшим вкладом рекомбинации носителей на поверхности между транспортным и перовскитным слоями. Однако ВАХ показывает более высокое последовательное сопротивление ячеек NiO_x/PEO и NiO_x/PMMA , чем ячейка из исходного NiO_x . Это явление приводит к снижению ФЭ с начальных 82,77 % до 80,04 % для элемента NiO_x/PEO и 76,5 % для элемента NiO_x/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_{K3} и сохранять U_{XX} по сравнению с исходным исследуемым образцом, несмотря на низкое шунтирующее сопротивление.

Таблица 2 – ВАХ устройств с $0,09 \text{ см}^2$ (рисунок 7)

Название	$U_{\text{ХХ}}, \text{ В}$	$J_{\text{кз}}, \text{ мА/см}^2$	$R_s, \text{ Ом}$	$R//, \text{ Ом}$	$\Phi_3, \%$	КПД, %
без пассивации	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	22,68	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

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 [43].

На рисунке 8 есть одна интересная деталь. Как правило, кривая плотности темного 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 взаимосвязи между скоростью сканирования и емкостью устройства. Однако устройства, пассивированные полимером, работают точно наоборот, где плотность обратного темного тока немного выше, чем плотность прямого. Это явление называется «неемкостным гистерезисом» и представлено в работе Гарсиа-Бельмонте [44]. Графики гистерезиса представлены на последующих рисунках 9-10.

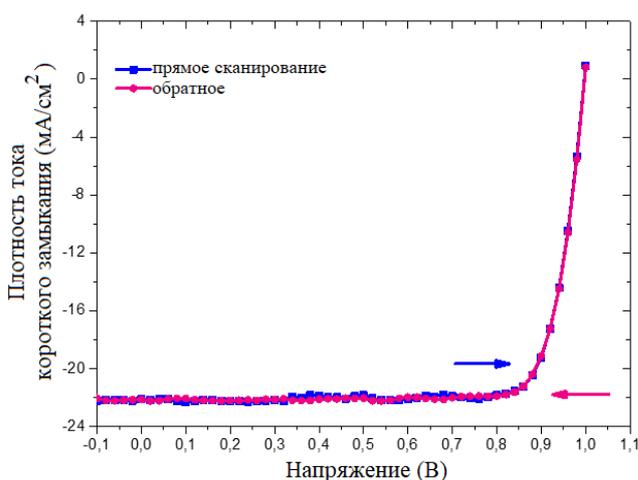


Рисунок 9 – Эффект гистерезиса на ВАХ исходных устройств с $S=0,09 \text{ см}^2$ (PCBM)

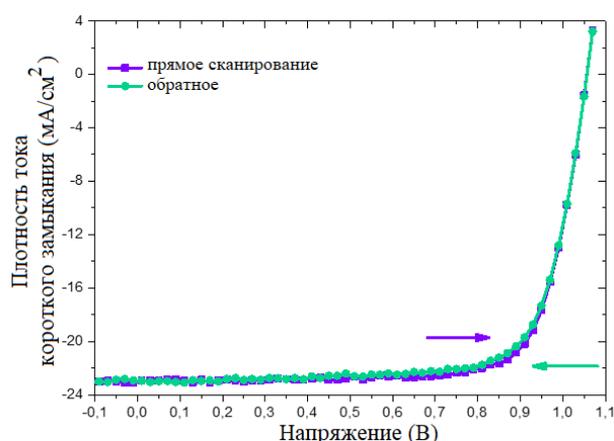


Рисунок 10 – Эффект гистерезиса на ВАХ устройств, пассивированных PMMA с $S=0,09 \text{ см}^2$ (PCBM)

Спектры эффективности преобразования падающих фотонов в ток (IPCE) для всех представленных масштабированных ячеек (от $0,09$ до 10 см^2) на основе неорганического C_{60} ЭТС и органического PCBM показаны на рисунке 11. Все лабораторные ячейки

демонстрировали широкий спектральный отклик со значениями внутренней квантовой эффективности выше 80 % в диапазоне длин волн от 370 до 750 нм, тогда как устройства с увеличенной активной площадью 2,3 см² и 10 см² показывают выше 80 и 60 %.

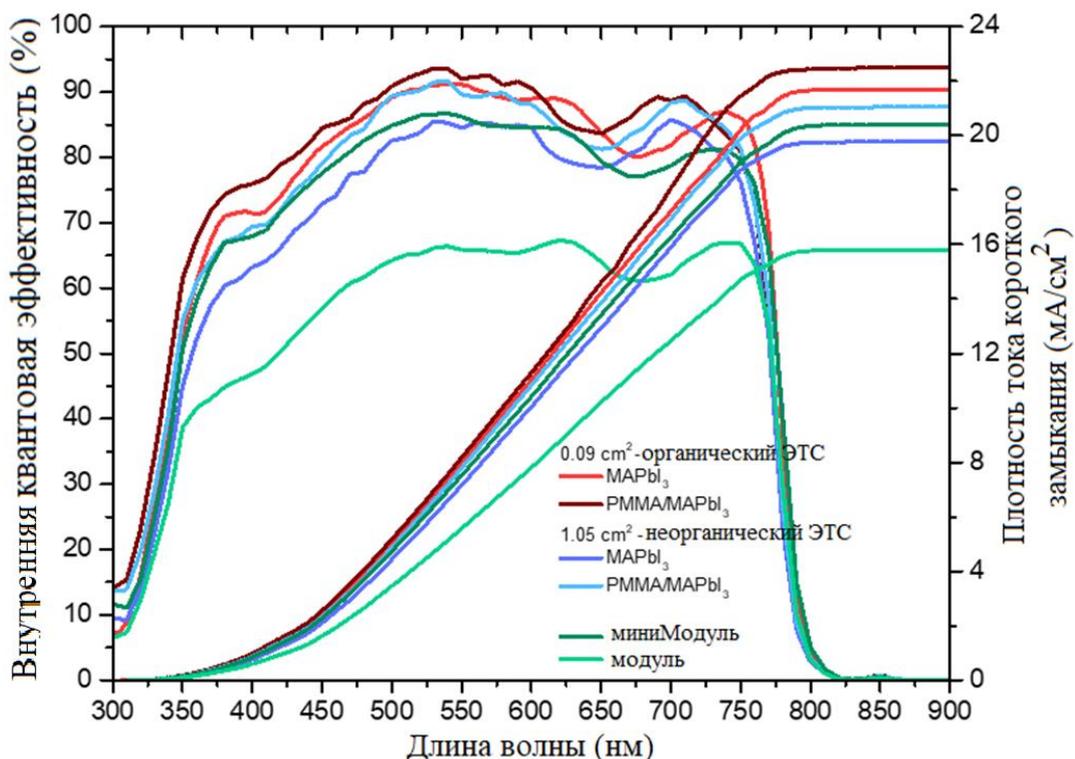


Рисунок 11 – Спектры внутренней квантовой эффективности наиболее эффективных ячеек на основе ЭТС С₆₀ и РСВМ

Результирующий график внутренней квантовой эффективности показывает общее падение квантовой эффективности с увеличением площади активной области. Однако устройства, пассивированные РММА, демонстрируют лучший спектр внутренней квантовой эффективности и интегральную плотность тока по сравнению с исходными значениями. Для более низкой длины волны очевидно, что полимер РММА способствует интенсивному поглощению в области от 350 до 400 нм, поэтому пассивированные устройства показали повышенное значение плотности тока короткого замыкания.

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 см². Графики зависимости временного спада напряжения и фототока представлены на рисунках 12-15. Было обнаружено, что динамика заряда у пассивированных образцов и исходного значительно различаются. Следует предположить, что полимеры усовершенствовали поверхность, что снизило количество центров рекомбинации на границе раздела NiO_x/перовскит. На графике спада фототока после светового возбуждения

зафиксировано, что улучшилась способность экстракции носителей, что говорит о хорошем контакте между NiO_x и перовскитом и, главное, сокращается время экстракции, что положительно сказывается на минимизации эффекта гистерезиса в устройстве (если таковой присутствует).

На рисунку 14 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 NiO_x и перовскитом и пассивации поверхностных дефектов. Однако тренд PEO медленнее, чем исходный образец. Понимание этого процесса становится решающим для солнечных элементов, поскольку в этих материалах происходит безызлучательная рекомбинация, которая снижает достаточную эффективность генерации и сбора носителей заряда и в целом производительность и стабильность. Если интегрировать временной спад плотности тока, то можно посчитать экстракцию плотности заряда. На рисунке 15 показаны значения плотности заряда, полученные при различных интенсивностях света (от 0,1 до 1,5 Солнц). Из графика 15 можно сделать вывод, что пассивированные полимерами устройства демонстрирует более высокую эффективность экстракции заряда, чем эталонная ячейка (без пассивации) на протяжении всего процесса повышения интенсивности света.

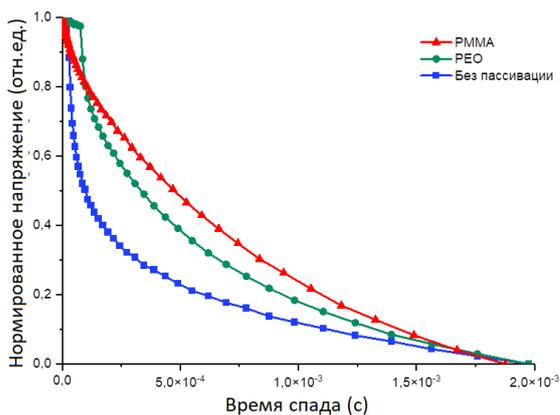


Рисунок 12 – Спад переходного фотонапряжения ($S=0,09 \text{ см}^2$) ($V_{4,00}$)

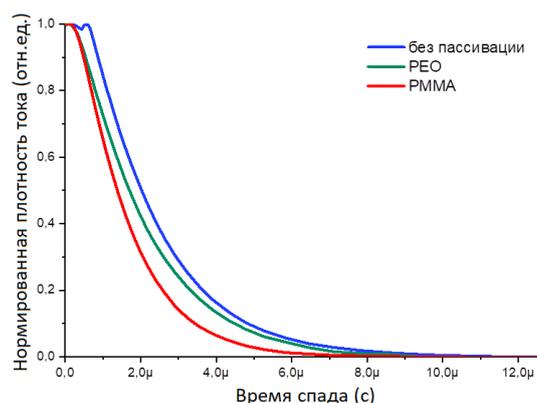


Рисунок 13 – Спад переходного фототока (TPC) ($S=0,09 \text{ см}^2$)

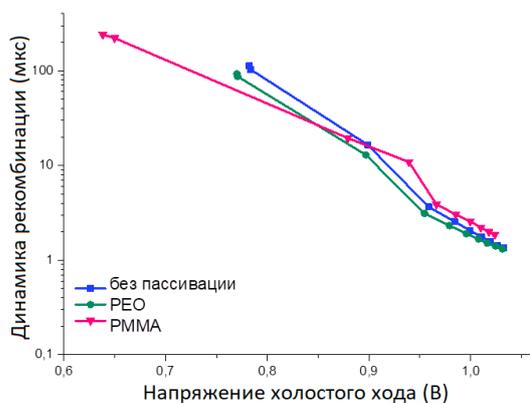


Рисунок 14 – График зависимости динамики рекомбинации в устройстве как функция от напряжения холостого хода ($S=0,09 \text{ см}^2$)

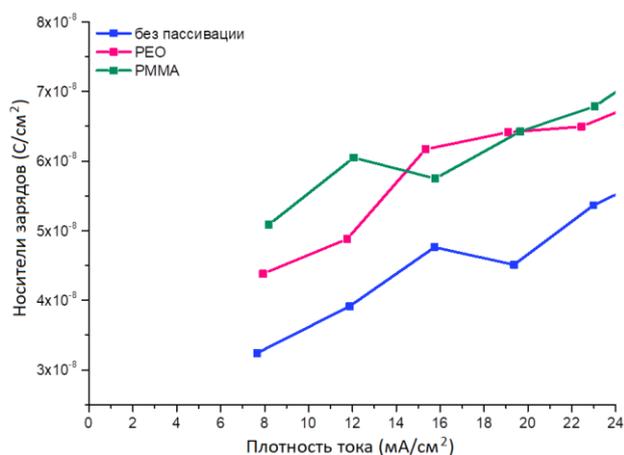


Рисунок 15 – График зависимости экстракции зарядов от плотности тока ($S=0,09 \text{ см}^2$) при повышении интенсивности света, падающего на образцы

В таблице 3 собрана статистика ВАХ устройств при увеличении активной площади в рамках исследования данного подхода. Лабораторные образцы ($0,09 \text{ см}^2$) были изготовлены в конфигурации ИТО/ NiO_x /полимер/ MAPbI_3 /PCBM/BCP/Au или Cu. Ячейки размером 1 см^2 были изготовлены в той же конфигурации, но ЭТС был заменен термически напыленной тонкой пленкой C_{60} толщиной 40 нм и BCP 8 нм.

Одна из задач заключалась в увеличении размеров маленьких ячеек с $0,09$ до 10 см^2 , при сохранении рабочих характеристик и стабильности. Для данного этапа были выбраны неорганический C_{60} с последующей пассивацией PMMA, для защиты от деформации между NiO_x и перовскитом.

Таблица 3 – ВАХ солнечных элементов

Активная площадь	Название	$J_{\text{КЗ}}$, мА/см ² (Лучший/Средн)	$U_{\text{ХХ}}$, В (Лучший/Средн)	Фактор заполнения, % (Лучший/Средн)	Эффективность, % (Лучший/Средн)
$0,09 \text{ см}^2$ (на РСВМ)	Исходный - MAPi	22,13 (21,35±0,75)	0,99 (1,01±0,01)	82,77 (80,67±2,62)	18,27 (17,20±0,66)
	Исходный (NiO_x + СВ)	21,87 (21,42±0,48)	1,04 (1,04±0,01)	72,22 (68,96±3,12)	17,26 (16,71±0,45)
	PMMA (на NiO_x)	23,02 (21,61±1,20)	1,05 (1,03±0,03)	76,50 (74,86±4,29)	18,61 (17,49±0,46)
	PMMA (на MAPi) 0,001 мг/мл	21,60 (21,30±0,32)	1,00 (0,99±0,01)	71,37 (69,76±1,26)	15,43 (14,70±0,48)
1 см^2	Исход.- MAPi + РСВМ	16,38 (16,38±0,44)	1,07 (1,06± 0,01)	77,02 (70,19±5,65)	13,48 (12,27±0,89)
	PMMA (на NiO_x) + РСВМ	17,31 (17,52±1,25)	1,05 (1,05± 0,01)	80,32 (76,59±4,99)	14,65 (13,99±0,89)
	Исход.- MAPi + C_{60}	18,39 (18,01±1,05)	1,01 (1,01±0,01)	80,29 (75,38±5,05)	14,97 (13,75±0,79)

	PMMA (на NiO _x) + C ₆₀	18,44 (18,38±0,81)	1,05 (1,04±0,01)	78,88 (73,86±6,85)	15,21 (13,93±1,07)
2,3 см ²	PMMA (на NiO _x) + C ₆₀	18,96 (18,25±1,56)	3,01 (3,06±0,06)	75,63 (68,26±4,36)	14,37 (13,31±0,79)
10 см ²	PMMA (на NiO _x) + C ₆₀	13,27 (13,36±1,21)	4,70 (4,90±0,13)	64,14 (46,88±9,47)	8,01 (6,09±1,01)

В работе было решено исследовать два различных материала для переноса электронов – органический PCBM и неорганический C₆₀ – чтобы оценить влияние на стабильность интерфейса перовскит/ЭТС. В результате, тест показал, что C₆₀ является более компактным слоем, чем PCBM, так как в нем нет массивных боковых цепей [45]. И для сравнения, C₆₀ 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. Получены значения эффективности для каждой представленной солнечной ячейки (от 0,09 см² до 10 см²) после пассивации полимером PMMA (ДТС/полимер/перовскит). Для ячейки лабораторного масштаба (0,09 см²) – 18,61 %, 1 см² – 14,65 % (на основе органического ЭТС) и 15,21 % (для образцов с неорганическим ЭТС), 2,3 см² – 14,37 % и для модуля 10 см² – 8,01 %.

Также была оценена роль PMMA на интерфейсе со стороны MAPbI₃ и PCBM. Для этого были изготовлены устройства с пассивацией перовскит/ЭТС. Концентрация раствора PMMA 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.

Было доказано, что совместная работа полимерной пассивации границы раздела ДТС/перовскит и применения неорганического ЭТС, приводит к повышению эффективности. Эта концепция была использована для изготовления широкомасштабных перовскитных солнечных модулей в планарной p-i-n структуре (рисунок 16).

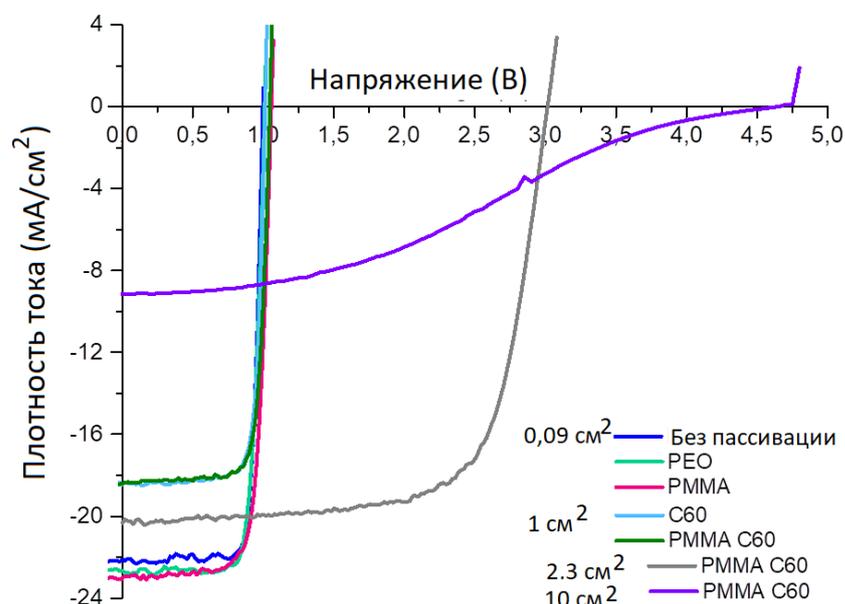


Рисунок 16 – Вольт-амперные характеристики солнечных элементов с активной площадью $0,09 \text{ см}^2$, 1 см^2 и также широкоформатных устройств с параметрами $2,3 \text{ см}^2$ и 10 см^2

Как видно на рисунке 16, формирование большей активной площади (от $0,09$ до 1 см^2) приводит к снижению плотности тока на $4,7 \text{ мА/см}^2$ для исходных образцов (где ЭТС – РСВМ) и на $2,4 \text{ мА/см}^2$ для исходного образца (на основе C_{60} ЭТС) из-за большого количества дефектов в полученной пленке РСВМ. Мини-модули представляют собой 3 последовательно соединенных ячейки на 1 подложке с разделенной активной площадью $0,77 \text{ см}^2$ каждая (общая площадь равна $2,3 \text{ см}^2$). Такая архитектура позволяет избежать образования центров рекомбинации для носителей из-за наличия дефектов в пленке и обеспечивает высокие параметры ПСЭ.

В Главе 5 было приведено исследование стабильности устройств в условиях окружающей среды для фиксации естественного старения слоев (рисунок 17) (протокол ISOS не был применен). Стабильность устройств, с $0,1 \text{ мг/мл}$ РММА, превосходит стабильность $0,1 \text{ мг/мл}$ РЕО и исходных образцов, поддерживая $96,2 \%$ своего начального значения КПД через 70 дней, в то время как $0,1 \text{ мг/мл}$ РЕО и исходные 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.

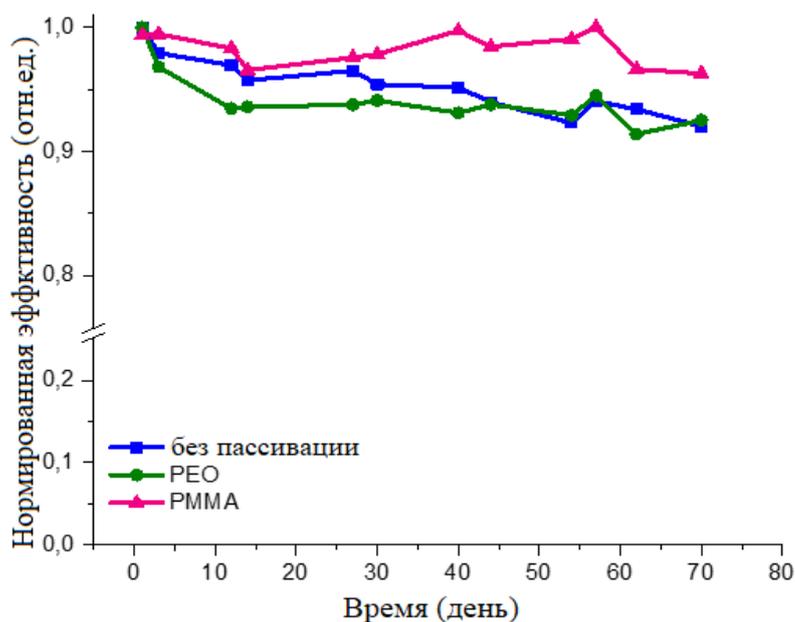


Рисунок 17 – График изменения эффективности устройств ($S=0,09 \text{ см}^2$) в процессе исследования стабильности

Было исследовано влияние длительного светового излучения на стабильность перовскитного устройства, вызывающего быстрое термическое разложение и сокращение времени эксплуатации. Для количественной проверки влияния данных факторов образцы были подвергнуты индивидуальному воздействию света в течение длительного периода времени (до 1500 минут, рисунок 18).

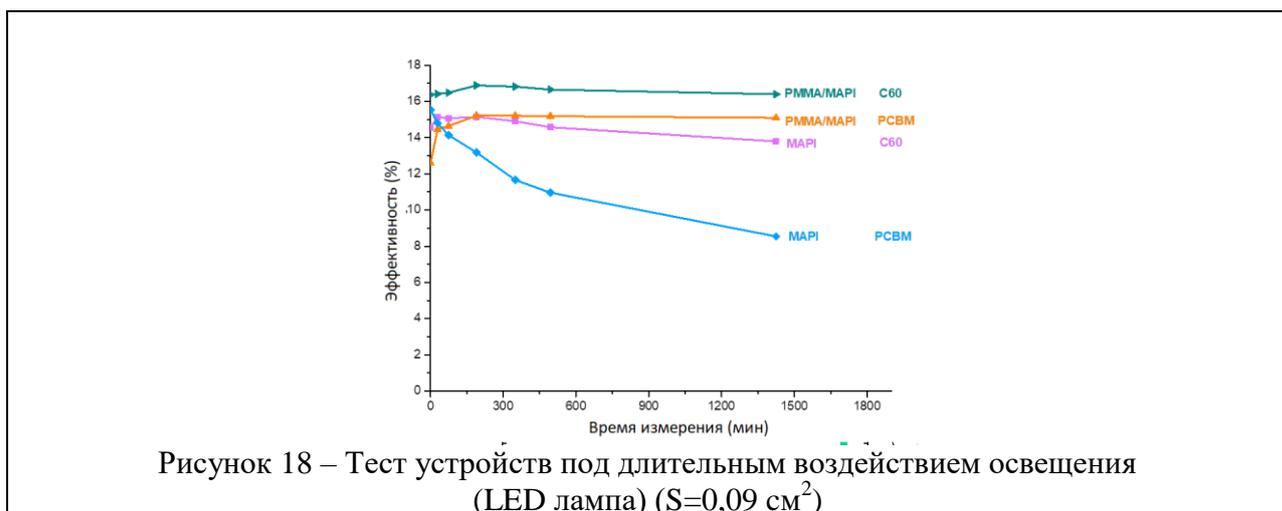


Рисунок 18 – Тест устройств под длительным воздействием освещения (LED лампа) ($S=0,09 \text{ см}^2$)

Под воздействием света перовскитные солнечные элементы без пассивации деградируют в течение нескольких часов из-за химического разложения слоя фотопоглотителя 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.

Значения U_{XX} , полученные для ПСЭ, имеют нелинейную зависимость от интенсивности света. U_{XX} 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_{XX} возрастали с увеличением интенсивности света от 0,01 до 2,5 Солнц. При низкой интенсивности света на U_{XX} влияет ток утечки, что показано на графике на рисунке 19. 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, ФЗ уменьшается при более высокой интенсивности света.

Зависимости напряжения холостого хода, плотности тока короткого замыкания, фактора заполнения и мощности от интенсивности света для исходной, пассивированной РММА и пассивированной РЕО ячеек площадью $0,09 \text{ см}^2$, представлены на рисунке 19.

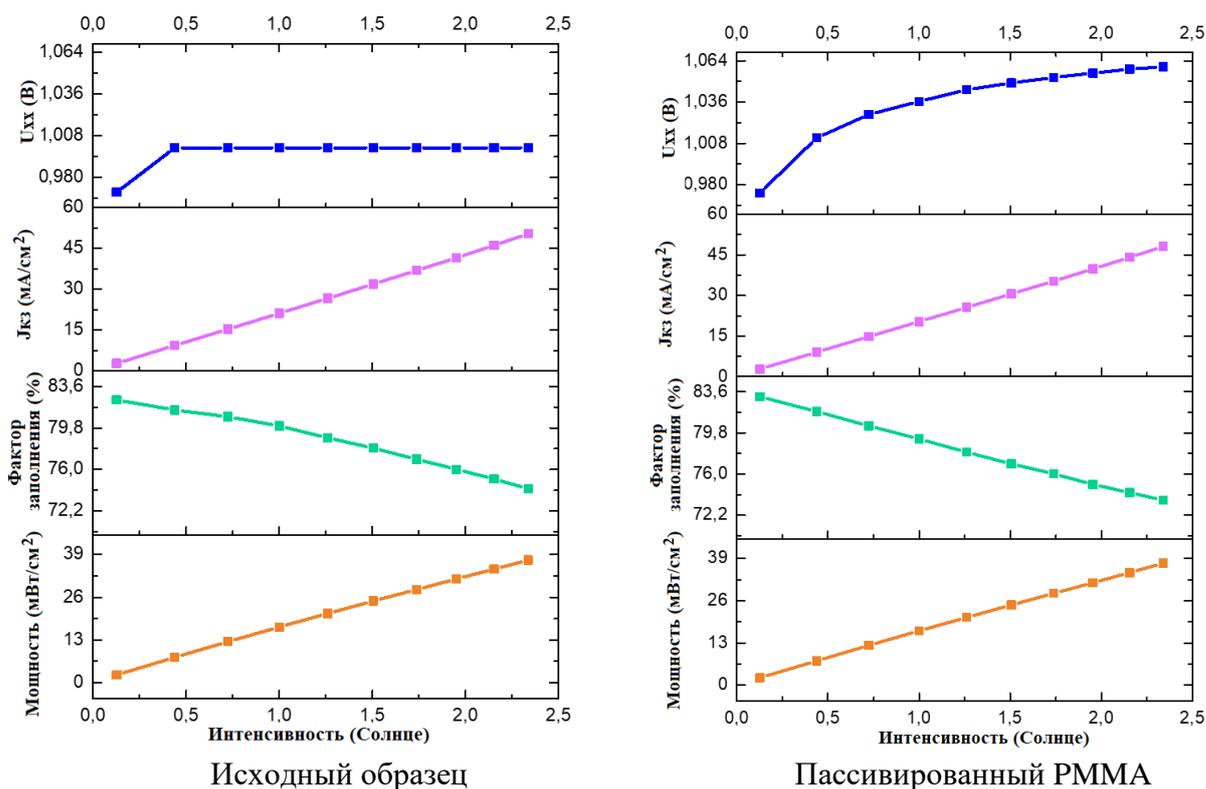


Рисунок 19 – Зависимость U_{XX} , J_{K3} , ФЗ, эффективности от интенсивности падающего излучения

В свою очередь неорганический тонкий слой иодида меди также пассивирует дефекты на поверхности, предотвращая разложение перовскита и снижения КПД устройства, демонстрируя превосходную стабильность (рисунок 20). Этот эффект также может быть связан с химическим взаимодействием CuI на границе NiO_x и перовскита.

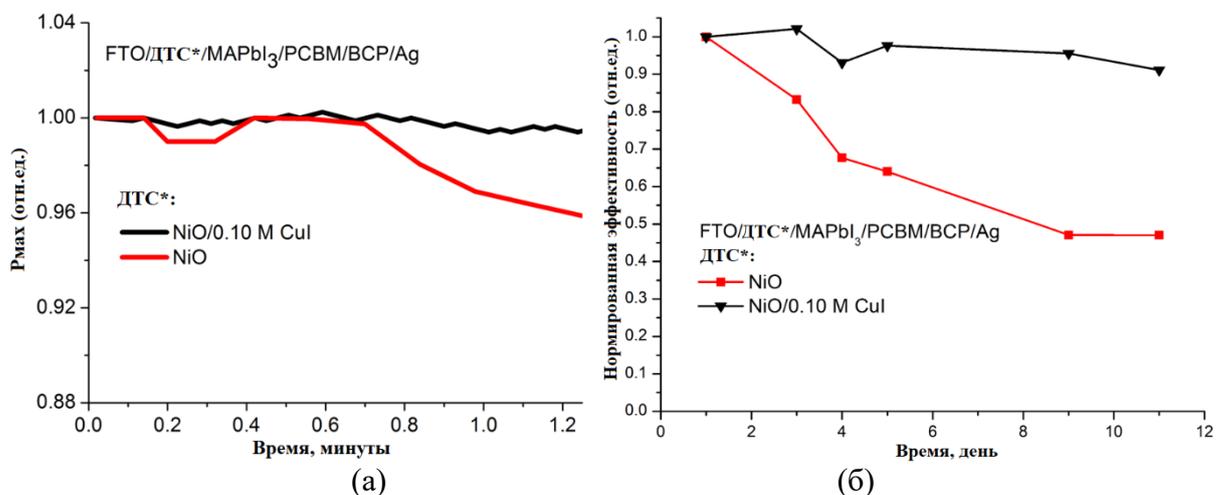


Рисунок 20 – (а) МРРТ график зависимости мощности (ТММ) от времени исследования эталонных устройств без пассивации и с пассивацией прослойкой CuI (б) Изменение эффективности ПСЭ со временем под непрерывным освещением

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 20(а) и (б), демонстрируют, что для двойной ДТС NiO_x/CuI улучшает стабильность ПСЭ по сравнению с одним слоем.

В **ЗАКЛЮЧЕНИИ** подведены итоги диссертационного исследования, изложены его основные выводы и обобщающие результаты.

Заключение

В ходе данной работы удалось достичь поставленной цели исследования:

- Разработана методика двухстадийного жидкостного нанесения перовскита с однокатионным и мультикатионным составами на воздухе для создания планарных солнечных элементов на основе NiO_x транспортного слоя с эффективностью (14 % для $MAPbI_3$, 15,6 % для мультикатионного).

- Оптимизирован процесс кристаллизации перовскитов (однокатионный и мультикатионный) путем контроля времени насыщения и конвертирования пленки в

насыщенном катионами растворе на поверхности неорганического дырочно-транспортного слоя NiOx.

– Разработана методика нанесения пассивирующей прослойки на основе полиметилметакрилата (PMMA) и полиэтиленоксида (PEO) на интерфейсе NiOx/перовскит для лучшей эффективности устройств и снижения уровня рекомбинации.

– Определена временная динамика процессов рекомбинации носителей заряда методами измерения переходных характеристик по току и напряжению на системе ARKEO. Фотовольтаические измерения (точки максимальной мощности, переходные измерения по напряжению, экстракция заряда, темновой ВАХ, внутренней квантовой эффективности) подтвердили, что пассивация полимерами приводит к снижению плотности темнового тока, способствуя снижению поверхностной рекомбинации носителей и уменьшению динамики деградации устройств.

– Проведено масштабирование устройств с 0,09 до 10 см² после пассивации и подавления рекомбинационных центров. Были достигнуты эффективности, равные 18,6 % и 18,3% на подложках с активной площадью равной 0,09 см², и эффективности на пассивированных PMMA устройствах с увеличенной активной площадью: 15,2 % (S = 1 см²), 14,4 % (S = 2,3 см²) и 8 % (S = 10 см²).

– Проведена стабилизация работы солнечных элементов под длительным освещением. 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] NREL, “Best Research-Cell Efficiency Chart,” *National Renewable Energy Laboratory*. 2020.
- [2] 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.
- [3] T. C. J. Yang, P. Fiala, Q. Jeangros, and C. Ballif, “High-Bandgap Perovskite Materials for Multijunction Solar Cells,” *Joule*. 2018.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] B. Wu *et al.*, “Long Minority-Carrier Diffusion Length and Low Surface-Recombination Velocity in Inorganic Lead-Free CsSnI₃ Perovskite Crystal for Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 7, 2017.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] M. Baranowski and P. Plochocka, “Excitons in Metal-Halide Perovskites,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 26, 2020.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, and H. Sugimoto, “Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 9, no. 6, pp. 1863–1867, 2019.
- [16] 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.
- [17] S. C. Milichko V, Shalin A, Mukhin I, Kovrov A, Krasilin A, Vinogradov A, Belov P, “Solar photovoltaics: current state and trends,” 2016.
- [18] I. Levine *et al.*, “Temperature-dependent Hysteresis in MAPbI₃ Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, 2016.
- [19] E. L. Unger *et al.*, “Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, 2014.
- [20] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee, and H. J. Snaith, “Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells,” *Nat.*

- Commun.*, 2013.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] D. Di Girolamo *et al.*, “Stability and Dark Hysteresis Correlate in NiO-Based Perovskite Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, 2019.
- [24] 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.
- [25] F. Shan *et al.*, “High-mobility p-type NiOx thin-film transistors processed at low temperatures with Al₂O₃ high-k dielectric,” *J. Mater. Chem. C*, 2016.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] J. Cao *et al.*, “Low-temperature solution-processed NiO: X films for air-stable perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, 2017.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] J. Schmidt *et al.*, “Advances in the surface passivation of silicon solar cells,” in *Energy Procedia*, 2012.
- [32] L. Zhou, B. Bo, X. Yan, C. Wang, Y. Chi, and X. Yang, “Brief review of surface passivation on III-V semiconductor,” *Crystals*. 2018.
- [33] N. Yaghoobi Nia, M. Zendehtdel, 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.
- [34] L. Hu *et al.*, “Sequential Deposition of CH₃NH₃PbI₃ on Planar NiO Film for Efficient Planar Perovskite Solar Cells,” *ACS Photonics*, 2014.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] M. Khazaei *et al.*, “A Versatile Thin-Film Deposition Method for Multidimensional Semiconducting Bismuth

- Halides,” *Chem. Mater.*, vol. 30, pp. 3538–3544, 2018.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] Y. Wu *et al.*, “Retarding the crystallization of PbI₂ for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 9, pp. 2934–2938, 2014.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.