

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

*На правах рукописи*

**Удалова Наталья Николаевна**

**Химическая и фотохимическая деградация гибридных  
галогеноплюмбатных перовскитов**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., проф., чл.-корр. РАН Гудилин Е.А.

к.х.н., зав. лаб. Тарасов А.Б.

Москва – 2021

# Оглавление

Список сокращений и условных обозначений.....	5
Введение.....	7
<b>1. Литературный обзор.....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Гибридные галогенидные перовскиты в солнечных элементах.....</b>	<b>13</b>
1.1.1 Перовскитные солнечные элементы как представитель класса однопереходных СЭ .....	13
1.1.2 Особенности структуры гибридных галогенидных перовскитов .....	15
1.1.3 Особенности структуры слоистых перовскитоподобных соединений.....	17
1.1.4 Зонная структура и оптоэлектронные свойства галогенидных перовскитов $APbX_3$ .....	20
1.1.5 Зонная структура и оптоэлектронные свойства слоистых галогеноплюмбатов.....	24
1.1.6 Дефектная структура и ионная проводимость в галогенидных перовскитах .....	27
1.1.7 Синтез галогенидных перовскитов.....	30
<b>1.2 Перовскитные солнечные элементы.....</b>	<b>33</b>
1.2.1 Общие принципы работы солнечных батарей и их классификация .....	33
1.2.2 Устройство ПСЭ и используемые материалы.....	35
1.2.3 Характеризация солнечных элементов .....	37
1.2.4 Условия эксплуатации ПСЭ.....	39
1.2.5 Критерии оценки стабильности ПСЭ.....	42
1.2.6 Влияние режима включения в цепь на стабильность ПСЭ.....	44
1.2.7 Влияние сборки модулей на стабильность ПСЭ.....	47
1.2.8 Взаимодействие материалов ПСЭ друг с другом .....	48
<b>1.3 Стабильность и механизмы деградации гибридных перовскитов.....</b>	<b>49</b>
1.3.1 Основные методы исследования стабильности гибридных перовскитов .....	49
1.3.2 Устойчивость перовскитов в присутствии паров воды.....	53
1.3.3 Термическая стабильность перовскитов.....	56
1.3.4 Стабильность галогеноплюмбатов в окислительной атмосфере.....	60
1.3.5 Фотохимическая стабильность перовскитов .....	64
<b>1.4 Достижение долговременной стабильности ПСЭ.....</b>	<b>78</b>
1.4.1 Оптимизация состава перовскитов $APbX_3$ .....	79
1.4.2 Модификация поверхности и межзеренных границ.....	80
1.4.3 Повышение стабильности ПСЭ при помощи перехода к слоистым йодоплюмбатам .....	82
1.4.4 Современное состояние проблемы стабильности ПСЭ .....	85
<b>1.5 Заключение из литературного обзора .....</b>	<b>86</b>
<b>2. Экспериментальная часть.....</b>	<b>88</b>
<b>2.1 Синтез материалов .....</b>	<b>88</b>
2.1.1 Гибридные перовскиты $APbX_3$ .....	88
2.1.2 Слоистые перовскиты $A_2A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$ .....	89

2.1.3	Химическая модификация пленок перовскита $APbI_3$ .....	90
2.1.4	Реакционные полииодидные расплавы метиламмония.....	91
2.1.5	Йодоаурат метиламмония $MA_2Au_2I_6$ .....	91
2.1.6	Йодокупрат метиламмония $MACu_2I_3$ .....	91
<b>2.2</b>	<b>Сборка перовскитных солнечных элементов .....</b>	<b>92</b>
2.2.1	Травление FTO .....	92
2.2.2	Нанесение электрон-проводящего слоя $SnO_2$ .....	92
2.2.3	Нанесение перовскита .....	92
2.2.4	Нанесение дырочно-проводящего слоя spiro-OMeTAD.....	93
2.2.5	Напыление золотого электрода.....	93
2.2.6	Герметизация солнечных элементов .....	93
<b>2.3</b>	<b>Методы исследования материалов.....</b>	<b>94</b>
2.3.1	Рентгенофазовый анализ .....	94
2.3.2	Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ .....	94
2.3.3	Спектроскопия поглощения .....	94
2.3.4	Люминесцентная спектроскопия (стационарная и время-разрешенная).....	95
2.3.5	Спектроскопия комбинационного рассеяния .....	96
2.3.6	ИК-спектроскопия.....	97
2.3.7	Термогравиметрический анализ .....	97
2.3.8	Измерение КПД солнечных элементов.....	97
<b>2.4</b>	<b>Методики исследования стабильности.....</b>	<b>98</b>
2.4.1	Исследование химической коррозии металлических электродов.....	98
2.4.2	Методика анализа деградации перовскитов методом спектроскопии КР .....	99
2.4.3	Тестирование стабильности гибридных йодоплюмбатов к растворителям.....	101
2.4.4	Методика исследования фотодegradации пленок йодоплюмбатов различного состава в среде неполярного растворителя.....	102
2.4.5	Протокол исследования фото- и термостабильности пленок перовскита при помощи спектроскопии ФЛ.....	105
2.4.6	Методика исследования стабильности ПСЭ .....	108
<b>3.</b>	<b>Результаты и их обсуждение .....</b>	<b>109</b>
<b>3.1</b>	<b>Исследование стабильности материалов ПСЭ к продуктам распада перовскита .....</b>	<b>109</b>
3.1.1	Механизм коррозии золотого электрода.....	110
3.1.2	Механизм коррозии медного электрода .....	116
3.1.3	Тестирование устойчивости электрон- и дырочно-проводящих материалов к полииодидному расплаву.....	123
<b>3.2</b>	<b>Определение продуктов деградации йодоплюмбатов методом спектроскопии КР .....</b>	<b>126</b>
3.2.1	Влияние длины волны лазера на деградацию перовскитов различного состава .....	127
3.2.2	Определение продуктов деградации перовскитов различного состава в инертной атмосфере.....	130
3.2.3	Влияние внешней атмосферы на продукты фотолиза перовскита.....	134
3.2.4	Анализ фотохимической стабильности $PbI_2$ . Обобщение протекающих химических процессов .	136

3.2.5	Изменения морфологии перовскита в области воздействия лазера.....	137
<b>3.3</b>	<b>Исследование особенностей фотохимической деградации перовскитов <math>APbX_3</math> и разработка протокола тестирования их стабильности .....</b>	<b>142</b>
3.3.1	Устойчивость перовскитов в неполярных растворителях .....	142
3.3.2	Стабильность перовскитов различного состава к повышенной температуре в среде неполярного растворителя.....	144
3.3.3	Динамика выделения молекулярного йода при облучении гибридных перовскитов .....	145
3.3.4	Изменение морфологии и фазового состава пленок $MAPbI_3$ и $FACsPbI_3$ под действием света в среде неполярного растворителя.....	149
3.3.5	Исследование особенностей фотохимической и термической деградации гибридных йодоплюмбатов в газовой атмосфере методом спектроскопии ФЛ .....	152
3.3.6	Восстановление оптических свойств после фотохимической деградации .....	159
<b>3.4</b>	<b>Модель фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов .....</b>	<b>160</b>
3.4.1	Механизм термической деградации гибридных перовскитов.....	160
3.4.2	Механизм фотохимической деградации гибридных перовскитов .....	161
<b>3.5</b>	<b>Поиск подходов к повышению фотостабильности перовскитных светопоглощающих материалов и ПСЭ на их основе.....</b>	<b>164</b>
3.5.1	Использование слоистых галогеноплюмбатов.....	164
3.5.2	Фотохимическая стабильность слоистых соединений $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ .....	166
3.5.3	Использование химической модификации перовскитов $APbI_3$ для повышения их стабильности .....	173
<b>4.</b>	<b>Заключение .....</b>	<b>183</b>
<b>5.</b>	<b>Выводы.....</b>	<b>184</b>
<b>6.</b>	<b>Список используемой литературы .....</b>	<b>186</b>
<b>7.</b>	<b>Приложения к диссертации .....</b>	<b>207</b>
7.1	Приложение А .....	207
7.2	Приложение Б .....	208
7.3	Приложение В .....	209
7.4	Приложение Г.....	210
7.5	Приложение Д .....	211
7.6	Приложение Е .....	212
7.7	Приложение Ж.....	213
7.8	Приложение И.....	214
7.9	Приложение К .....	215
7.10	Приложение Л.....	216
<b>8.</b>	<b>Благодарности .....</b>	<b>217</b>

## Список сокращений и условных обозначений

- СЭ – солнечный элемент, фотоэлектрический преобразователь, солнечная батарея
- ПСЭ – перовскитный солнечный элемент, солнечный элемент с галогеноплумбатовым светопоглощающим слоем
- ЭПМ – электрон-проводящий материал
- ДПМ – дырочно-проводящий материал
- FTO – легированный фтором оксид олова (IV)
- ITO – легированный индием оксид олова (IV)
- КПД – коэффициент полезного действия
- КР – комбинационное рассеяние
- СВ – зона проводимости
- VB – валентная зона
- КЗ – короткое замыкание
- ХХ – холостой ход
- ТММ – точка максимальной мощности
- ВАХ – вольтамперная характеристика
- РЭМ - растровая электронная микроскопия
- РСМА - рентгеноспектральный микроанализ
- СХПЭЭ – спектроскопия характеристических потерь энергии электронов
- ТГА – термогравиметрический анализ
- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- СДО – спектроскопия диффузного отражения
- $E_g$  – ширина запрещенной зоны полупроводника, измеряемая в эВ
- Spiro-OMeTAD – органический полупроводник p-типа, 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene
- AM 1.5G – коэффициент массы воздуха (air mass), определяющий длину оптического пути солнечного света под углом  $48.2^\circ$  к поверхности Земли (свет проходит 1.5 толщины атмосферы). Данный коэффициент повсеместно используется для характеристики солнечных батарей в стандартных условиях.
- $BA^+$  - катион бутиламмония,  $C_4H_9NH_3^+$
- $BDA^{2+}$  - катион 1,4-бутандиаммония,  $^+H_3NC_4H_9NH_3^+$
- $MA^+$  - катион метиламмония,  $CH_3NH_3^+$
- $FA^+$  - катион формамидиния,  $CH(NH_2)_2^+$
- $PEA^+$  - катион фенилэтиламмония,  $C_8H_9NH_3^+$

PA<sup>+</sup> - катион пентиламмония, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

4AMP<sup>2+</sup> - 4-(аминометил)-пиперидиний, C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub><sup>2+</sup>

3AMP<sup>2+</sup> - 3-(аминометил)-пиперидиний, C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub><sup>2+</sup>

P-II – обозначение фазы Радлседена-Поппера с формульным составом  $\dot{A}_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$

Д-Я – обозначение фазы Диона-Якобсона с формульным составом  $\dot{A}A_{n-1}B_nX_{3n+1}$

АСI – англоязычное обозначение семейства фаз с «чередующимся» катионом (alternating cation in the interlayer space)

МАРbI<sub>3</sub> или МАPI – йодоплюмбат метиламмония, (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub>

FAPbI<sub>3</sub> – йодоплюмбат формаидиния, (CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)PbI<sub>3</sub>

BA<sub>2</sub>MA<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> – слоистый йодоплюмбат метиламмония и бутиламмония, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub>

COB – спин-орбитальное взаимодействие

DFT – теория функционала плотности

ppm – миллионная доля (используется в данной работе для обозначения содержания кислорода в атмосфере)

# Введение

В настоящее время важнейшей научной и технико-экономической задачей становится разработка новых материалов для возобновляемых источников энергии, в первую очередь - солнечных элементов (СЭ), позволяющих конвертировать энергию света в электричество. Известно большое количество различных типов СЭ, отличающихся своими рабочими характеристиками, стоимостью, используемыми материалами и технологиями. Однако среди всех типов СЭ массовое внедрение в производство реализовано преимущественно для кремниевых солнечных батарей. Долгое время перспективных альтернатив кремниевым СЭ с сопоставимыми значениями коэффициента полезного действия (КПД) и при этом низкой стоимостью производства не существовало. В 2009 году впервые был предложен органо-неорганический йодоплюмбат (II) метиламмония <sup>1</sup>  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ) в качестве светопоглощающего материала в сенсibiliзованном красителем СЭ (ячейке Гретцеля) [1]. Это достаточно быстро привело к появлению нового класса тонкопленочных СЭ третьего поколения на основе гибридных перовскитоподобных соединений – так называемых перовскитных солнечных элементов (ПСЭ), которые уже через 10 лет продемонстрировали рекордный КПД 25.2%, обогнав поликристаллические кремниевые СЭ (23.3%) и вплотную приблизившись к эффективности монокристаллических кремниевых СЭ (26.1%) [2]. При этом стоимость электроэнергии, вырабатываемой ПСЭ, оценивается примерно в 1.7 раз ниже по сравнению с кремниевыми аналогами [3].

В то же время наряду с низкой стоимостью и высокими КПД перовскитные солнечные элементы могут быть подвержены обратимым структурным, физико-химическим изменениям и необратимой деградации под действием различных эксплуатационных факторов, таких как высокая влажность, окислительная атмосфера, перепады температур, длительное облучение светом и т.д. Наименее устойчивым материалом в структуре ПСЭ является светопоглощающий слой. Поэтому **актуальной задачей** в области перовскитной фотовольтаики <sup>2</sup> на данный момент является установление основных закономерностей деградации органо-неорганических перовскитов и связанных с этим последствий на уровне устройств для последующей разработки эффективных подходов к увеличению их стабильности. Без решения этой задачи перспективы использования нового типа солнечных элементов становятся умозрительными.

---

<sup>1</sup> Далее по тексту номенклатурное название йодоплюмбат (II) метиламмония будет сокращенно обозначаться термином «йодоплюмбат», а также термином «перовскит», который будет также использован для фаз-аналогов с близким катионным и анионным составом.

<sup>2</sup> Наиболее принятым термином в отношении солнечных батарей является «фотоэлектрические преобразователи», однако термин «фотовольтаика» начинает все более широко применяться русскоязычной литературе.

В литературе достаточно подробно исследованы процессы деградации перовскитов  $APbI_3$  под действием повышенных температур [4], влажности [5] и окислительной атмосферы [6]. С другой стороны, существуют обоснованные предположения, что фотохимическая деградация перовскитных материалов обусловлена сложным комплексом протекающих процессов, зависящих от множества параметров, что значительно затрудняет исследование данного механизма и корректное обобщение результатов, полученных разными группами ученых. На текущий момент в литературе не представлено достаточной информации о механизме фотолиза гибридных перовскитов, что предопределяет необходимость проведения дополнительных исследований в данной области. Наиболее простым и эффективным подходом к повышению стабильности ПСЭ считается герметизация устройства [7,8], однако герметизация не решает проблему термического и фотохимического разрушения светопоглощающего материала. Для преодоления данного ограничения в литературе широко представлены подходы через оптимизацию химического состава перовскита [9,10]. В частности, введение длинноцепочечного или разветвленного органического катиона алкиламмония  $R-NH_3^+$  или  $^+NH_3-R-NH_3^+$  в достаточном количестве может приводить к кристаллизации слоистых фаз  $A_{2/q}A_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  со структурным типом Радлседена-Поппера или Диона-Якобсона, которые проявляют более высокую стабильность к влажности и термическому воздействию [11,12]. Однако этот подход не является ни универсальным, ни единственным эффективным, при этом количество достоверных исследований, посвященных фотохимической стабильности слоистых перовскитоподобных соединений на сегодняшний день остается по-прежнему недостаточным. В свою очередь, добавление малого количества органического модификатора в объем или на поверхность перовскитного материала  $APbI_3$  может снижать концентрацию дефектов и повышать тем самым эффективность и стабильность ПСЭ [13]. Поэтому не менее актуальной задачей в этой области является определение наиболее оптимального и эффективного подхода к повышению стабильности гибридных перовскитов и ПСЭ на их основе.

**Целью настоящей работы** является установление основных закономерностей химической и фотохимической деградации органо-неорганических перовскитоподобных материалов в зависимости от их состава и условий внешнего воздействия, а также определение эффективных подходов к повышению стабильности галогенидных перовскитов и устройств на их основе. Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

1. Разработка методик получения гибридных галогеноплюмбатов  $APbX_3$  (где  $A = CH_3NH_3^+$ ,  $CH(NH_2)_2^+$ ,  $Cs^+$  и их комбинации,  $X = Br, I$  и их смеси) и  $A_{2/q}A_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  (где  $A^+ = CH_3NH_3^+$ ,  $A^{q+} = C_4H_9NH_3^+$ ,  $^+H_3NC_4H_9NH_3^+$ ), обеспечивающих стабильность химического и фазового состава и морфологии получаемых веществ в форме порошков

- и пленок. Синтез и физико-химическая характеристика исследуемых материалов.
2. Установление зависимости состава основных продуктов фотохимической деградации гибридных перовскитов от параметров окружающей среды и катионного состава перовскитов при воздействии ультрафиолетового и видимого излучения различной интенсивности и продолжительности.
  3. Разработка информативной экспресс-методики оценки степени деградации пленок светопоглощающего материала с использованием методов оптической спектроскопии поглощения, фотолюминесценции и рентгеновской дифракции, учитывающей физико-химические особенности объектов исследований.
  4. Комплексное исследование стабильности слоистых йодоплюмбатов, используемых в качестве светопоглощающего материала вместо перовскита  $APbI_3$ , по разработанному протоколу.
  5. Исследование взаимодействия материалов металлического электрода (Au, Cu), а также органических электрон- и дырочно-проводящих слоев с йодсодержащими продуктами разложения перовскита  $CH_3NH_3PbI_3$ .
  6. Разработка обобщенной модели деградации гибридных йодоплюмбатов на основании полученных экспериментальных результатов.
  7. Поиск и тестирование наиболее перспективных подходов к увеличению стабильности светопоглощающих материалов и перовскитных солнечных элементов на их основе, включая использование слоистых йодоплюмбатов, а также анализ особенностей химической модификации пленок  $APbX_3$ .

**Объектом исследования** являлись пленки и порошки гибридных перовскитов с общей формулой  $APbI_3$  (где  $A = CH_3NH_3^+$ ,  $CH(NH_2)_2^+$ ,  $Cs^+$  и их комбинация), а также слоистые перовскитоподобные соединения с общей формулой  $A_{2/q}MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  (где  $MA = CH_3NH_3^+$ ,  $A^{q+} = C_4H_9NH_3^+$  ( $q = +1$ ),  $^+H_3NC_4H_9NH_3^+$  ( $q = +2$ )). В блоке работ по исследованию химической коррозии металлических электродов в качестве дополнительных объектов исследования выступали тонкие пленки и фольги золота и меди, а также фазы йодоаурата и йодокупрата метиламмония.

Исследование процессов фотохимической деградации перовскитоподобных соединений проводили на представленных выше модельных системах с контролируемой окружающей атмосферой и температурой. В работе использовался целый **комплекс современных методов**: растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), рентгенофазовый анализ (РФА), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), ИК-спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения и пропускания в УФ-видимой области, спектрофотометрия растворов в УФ-видимой области,

фотолюминесцентная спектроскопия, включая время-разрешенную люминесцентную спектроскопию.

**Научная новизна** данной работы заключается в следующем:

1. Впервые экспериментально проведено сравнительное систематическое исследование стабильности и процессов деградации гибридных галогенопльомбатов различных составов и классов в широком диапазоне внешних воздействий.
2. Впервые установлено, что образующиеся в ходе фотолиза гибридных йодопльомбатов полийодиды метиламмония и формамина, находящиеся в форме низкотемпературных расплавов, могут проявлять высокую коррозионную активность по отношению как к самому гибриднему перовскиту, так и к другим материалам солнечного элемента.
3. Впервые установлены особенности фазообразования при химической коррозии золотого и медного электродов с участием полийодидных продуктов фотолиза перовскита, в том числе обнаружены новые фазы гибридных йодометаллатов метиламмония  $MA_2Au_2I_6$  и  $MACu_2I_3$ .
4. Впервые установлена зависимость термической и фотохимической стабильности слоистых галогенопльомбатов от толщины перовскитоподобного слоя  $n$  на примере фаз  $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3$ ). На основании экспериментальных данных впервые адаптирована модель фотохимической деградации слоистых галогенопльомбатов к структурным и физико-химическим особенностям данных соединений.
5. Впервые предложена обобщенная модель фотохимической деградации гибридных йодопльомбатов в окислительной и инертной средах, отличающаяся от существующих моделей учетом важнейшего экспериментально обнаруженного в работе фактора образования в качестве промежуточных продуктов молекулярного йода и полийодидов.
6. Предложены оригинальные подходы к повышению стабильности светопоглощающего слоя на основе гибридных перовскитов за счет химической модификации их поверхности и/или объема органическими моно- и полифункциональными молекулами, включающими функциональные группы  $-NH_3^+$ ,  $-COO^-$  и др.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Взаимосвязь химического состава основных продуктов фотохимической и термической деградации гибридных йодопльомбатов, фазового состава йодопльомбатов и парциального давления кислорода.

2. Методика и результаты сравнительного тестирования фотохимической и термической стабильности гибридных галогенопленок различного состава.
3. Зависимость термической и фотохимической стабильности слоистых галогенопленок от толщины перовскитоподобного слоя  $n$  и типа окружающей атмосферы на примере фаз  $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3$ ).
4. Особенности фазообразования при коррозии золотого и медного электродов при взаимодействии с полииодидными продуктами фотолиза гибридных перовскитов.
5. Обобщенная модель фотохимической деградации гибридных йодопленок, учитывающая формирование полииодидов и влияние парциального давления кислорода.
6. Подходы к повышению стабильности светопоглощающего слоя на основе гибридных перовскитов  $APbI_3$  за счет химической модификации поверхности рядом органических молекул, включая мельдоний, L-карнитин и иодид 1,4-бутандиаммония.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа материалов, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, а также сопоставлением некоторых полученных в работе данных с опубликованными результатами работ других авторов, выполненных для аналогичных систем.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Предложены пути предотвращения коррозии металлических электродов из золота и меди за счет нанесения подслоя материала, химически инертного к продуктам фотолиза перовскита и блокирующего диффузию полииодидов и йода внутри ПСЭ, в частности, трет-бутилзамещенных фталоцианинов меди и политриариламина, продемонстрировавших повышенную химическую устойчивость по отношению к полииодидам.
2. Результаты исследования взаимодействия лазерного излучения с гибридными йодопленками могут быть применены к оптимизации технологии лазерной резки пленок перовскита при сборке солнечных панелей, в частности, предложен эффективный подход к увеличению пространственного разрешения процедуры резки пленок перовскита благодаря использованию инертного газа в области локального облучения материала.
3. На основе спектроскопии фотолюминесценции предложен универсальный протокол тестирования фотостабильности пленок светопоглощающего материала. Данный протокол позволяет анализировать процессы деградации гибридных перовскитов под

действием света и нагрева в зависимости от окружающей атмосферы и параметров облучения, а также проводить сравнительную оценку фотостабильности пленок гибридных перовскитов различного состава и предыстории.

4. Определены наиболее стабильные к свету представители семейства слоистых йодоплюмбатов  $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  с  $n \geq 3$ . Также установлен наиболее оптимальный подход к увеличению стабильности гибридных йодоплюмбатов  $\text{APbI}_3$  с сохранением высоких КПД ПСЭ, основанный на поверхностной пассивации пленок перовскита бифункциональными органическими молекулами.

#### **Личный вклад автора**

Все представленные результаты получены при непосредственном участии автора работы. Личный вклад автора состоит в подготовке образцов, в обработке полученных данных, их анализе, систематизации, а также в подготовке публикаций. Съёмка изображений РЭМ и спектров РСМА проводилась автором самостоятельно на электронном микроскопе Zeiss Supra 40 в ИОНХ им. Курнакова РАН. Исследование образцов методом спектроскопии КР (InVia, Renishaw, ЦКП ФНМ) также проводилось автором самостоятельно. Исследование образцов методом спектроскопии КР в ИК-диапазоне (Ramanscope III с RFS-100 рамановским спектрометром, Берлин, Германия) проводилось в сотрудничестве с Anastasia Kraskov на базе Технического Университета Берлина. Съёмка дифрактограмм на приборе Bruker Advance D8 (ИОНХ им. Курнакова РАН) проводилась автором самостоятельно, а также в сотрудничестве с Петровым А.А., Беличем Н.А., Фатеевым С.А. и Ворониным О.С. Сборка перовскитных солнечных элементов и тестирование их фотостабильности проводились в сотрудничестве с Беличем Н.А., Ивлевым П.А. и Пустоваловой А.А. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие А.С. Тутанцев, Е.М. Немыгина и А.К. Москаленко под руководством автора.

#### **Апробация работы и публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 11 работах, в том числе в 4 статьях в зарубежных научных журналах, входящих в список ВАК, и в 7 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях. Результаты работы представлены на конференциях I, II и III Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference MAPPIС (Москва, Россия, 2019-2021 гг.), 5th EUCHEMS Inorganic Chemistry Conference EICC-5 (Москва, Россия, 2019), VIII Конференция Молодых Ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2018), XXV и XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия, 2018, 2019 гг.).

Диссертация изложена на 217 страницах, включая 10 приложений, содержит 130 иллюстраций и 15 таблиц, список цитированной литературы состоит из 327 источников.

# 1. Литературный обзор

Исследование стабильности нового класса гибридных галогенидных перовскитов имеет большое значение в рамках разработки протоколов их сертификации [14,15] для создания СЭ с возможностью коммерческой эксплуатации в соответствии с общепринятыми стандартами [16–18]. Кроме того, в процессах деградации проявляются наиболее ярко структурные и физико-химические особенности перовскитных систем, поэтому их анализ крайне важен для дальнейшего поступательного развития всей области перовскитной фотовольтаики. Соответственно, настоящий литературный обзор состоит из четырех разделов. В *первом разделе* рассмотрены особенности структуры и физико-химические свойства гибридных галогенидных перовскитов с общей формулой  $APbX_3$  и перовскитоподобных слоистых соединений  $A_{2/q}A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$ , выбранных в качестве объектов исследования. *Второй раздел* посвящён строению и общим принципам функционирования перовскитных солнечных элементов, а также основным причинам их низкой стабильности и подходам к решению данной проблемы. В *третьем разделе* изложены основные известные на сегодняшний день механизмы деградации гибридных перовскитов под действием разных эксплуатационных факторов и их совокупности, а также основные методы исследования процессов деградации перовскитов. *Четвертый раздел* посвящён основным подходам к повышению долговременной стабильности гибридных галогенидных перовскитов как в виде самостоятельного материала, так и в составе солнечного элемента. В *заключении* к литературному обзору формулируются актуальные проблемы, решение которых, несомненно, должно приблизить практическое использование перовскитных солнечных элементов [19–25].

## 1.1 Гибридные галогенидные перовскиты в солнечных элементах

### 1.1.1 Перовскитные солнечные элементы как представитель класса однопереходных СЭ

В настоящий момент существует большое разнообразие солнечных элементов, насчитывающее более 20 типов фотоэлектрических устройств [2], различающихся используемыми светопоглощающими и вспомогательными материалами и их количеством (однопереходные и каскадные СЭ), принципом действия (диодные и экситонные [26]), показателями КПД, сроком эксплуатации, используемыми технологиями производства устройств и, как следствие, стоимостью производимых солнечных элементов и модулей [27]. Наиболее дешевым и простым в изготовлении классом фотоэлектрических устройств

являются однопереходные СЭ на основе одного светопоглощающего материала, обладающие максимальным теоретическим КПД (пределом Шокли-Квайссера) порядка 30% [28,29]. К данному классу СЭ относятся устройства на основе таких светопоглощающих материалов, как моно- и поликристаллический кремний, аморфный кремний (a-Si:H), теллурид кадмия (CdTe), селенид меди – индия – галлия (CIGS), арсенид галлия (GaAs), органические красители (в составе органических СЭ и сенсibilизированных красителем ячеек Гретцеля) и гибридные галогенидные перовскиты (Рисунок 1).

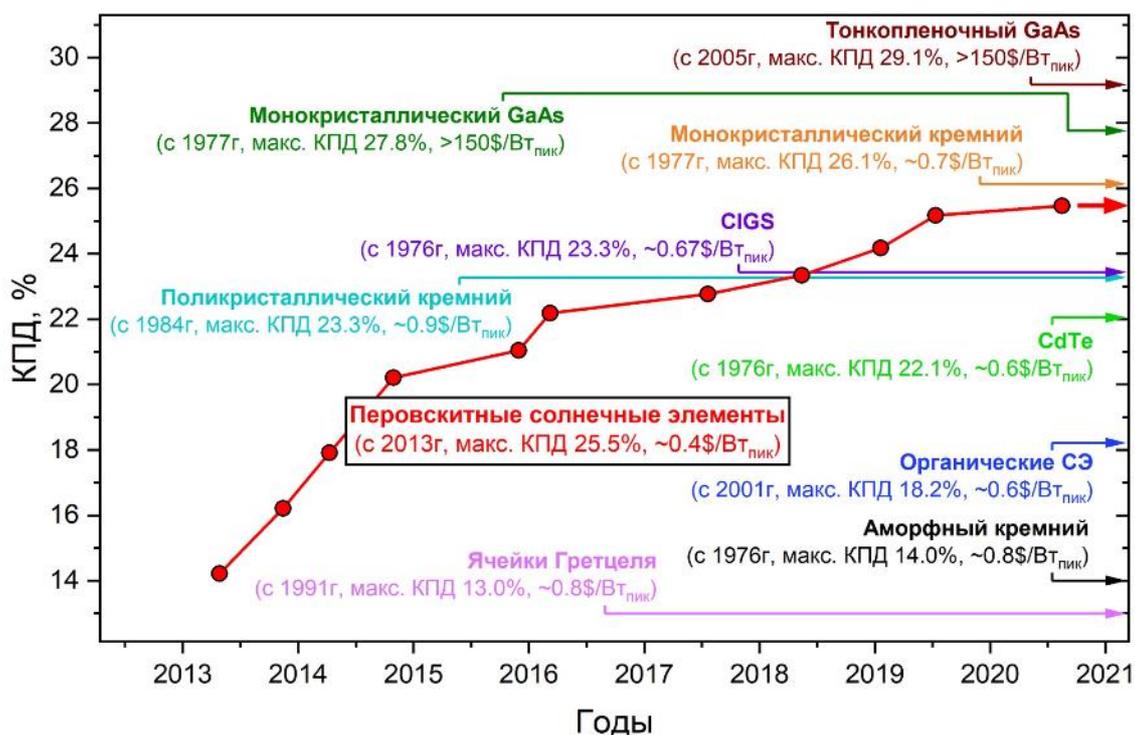


Рисунок 1. Изменение рекордного КПД перовскитных солнечных элементов, начиная с 2013 года создания первого ПСЭ и по настоящий момент с указанием актуальных на данный момент рекордных КПД для других типов однопереходных устройств. Также для каждого типа СЭ приведен год создания первого устройства и оценочная стоимость номинальной мощности фотоэлектрического модуля <sup>3</sup> [2,3,28,30–32].

Как можно видеть из рисунка, рекордный КПД перовскитных солнечных элементов (в лабораторных условиях), составляющий 25.5% в 2021 году, превосходит аналогичный показатель для других тонкопленочных СЭ (CIGS, CdTe, аморфный кремний и органические

<sup>3</sup> Для сравнения модулей часто используется стоимость номинальной мощности в [\$/Вт<sub>пик</sub>], измеряемой в стандартных условиях (спектр солнечного света в соответствии с AM1.5 и мощностью излучения 1000Вт/м<sup>2</sup>, t°=25°C) в соответствии с такими стандартами как IEC 61215, IEC 61646 и UL 1703. Ватт-пик (Вт<sub>пик</sub>) представляет собой единицу измерения пиковой мощности солнечного элемента или модуля (более подробно описано в разделе 1.2.5). Важно отметить, что стоимость номинальной мощности модулей зависит от множества факторов, таких как КПД, тип используемых материалов, срок службы устройства, наличия конкуренции на рынке и пр. Поэтому приведенные в данной работе стоимости являются приблизительной оценкой, взятой по совокупности литературных источников.

СЭ) и приближается к господствующему на рынке монокристаллическому кремнию. Столь высокие показатели рекордного КПД удалось достичь всего за 8 лет существования ПСЭ как нового класса фотоэлектрических устройств. При этом оценочная стоимость номинальной мощности фотоэлектрических модулей на основе гибридных галогенидных перовскитов  $\sim 0.4\$/Вт_{\text{пик}}$  является минимальной среди всех рассматриваемых типов СЭ благодаря сочетанию высокого КПД и низкой стоимости материалов и технологий их производства [3].

### 1.1.2 Особенности структуры гибридных галогенидных перовскитов

Очевидно, что высокие КПД перовскитных солнечных элементов обусловлены наличием в структуре устройства нового класса светопоглощающих материалов на основе гибридных перовскитоподобных соединений. Изначально термин «перовскит» относился к минералу  $\text{CaTiO}_3$ , названному открывшим его в 1839 году немецким минералогом Густавом Розе в честь графа Льва Алексеевича Перовского [33]. В дальнейшем было обнаружено большое количество соединений, обладающих кристаллической структурой, изоморфной структуре титаната кальция, что привело к расширению термина «перовскит» до обозначения структурного семейства с общей формулой  $\text{ABX}_3$ , где А и В – крупный и малоразмерный катионы соответственно, а X – анион кислорода, серы или галогена [34].

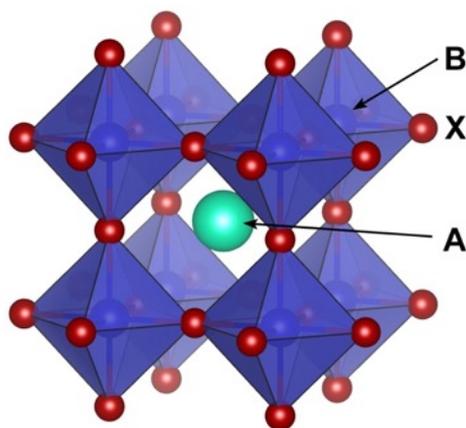


Рисунок 2. Кристаллическая структура перовскита.

На рисунке представлена кристаллическая структура перовскита, в которой катион  $\text{A}^+$  находится в окружении 12 анионов  $\text{X}^-$  (кубооктаэдрическое окружение), а катион  $\text{B}^{2+}$  – в октаэдрическом окружении анионов  $\text{X}^-$ , что чаще всего представляют как сеть из октаэдров  $\text{BX}_6$ , соединенных вершинами, в пустотах между которыми располагается катион  $\text{A}^+$ . В идеальной (неискаженной) кубической структуре перовскита радиус катиона  $\text{A}^+$  практически совпадает с радиусом аниона  $\text{X}^-$  и наблюдается кубическая плотнейшая упаковка (КПУ) из этих ионов, в которой  $1/4$  октаэдрических пустот занята меньшими по размерам катионами  $\text{B}^{2+}$ . Если же соотношение размеров катионов и анионов в структуре не идеально, то наблюдаются

искажения КПУ и понижение симметрии от кубической до тетрагональной или ромбической вплоть до смены структурного типа на не родственный перовскиту. Для количественной оценки степени искажения структуры перовскита В.М. Гольдшмидт ввел эмпирический фактор толерантности  $t$ :

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

где  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_X$  – ионные радиусы А, В и Х соответственно [35]. Идеальная кубическая структура перовскита должна иметь  $t = 1$ , в действительности же кубическая структура перовскита стабильна в диапазоне  $0.89 \leq t \leq 1$ . Искажённая решетка стабильна при  $0.75 < t < 0.89$ . При этом, поскольку перовскиты не являются чисто ионными соединениями, фактор толерантности является лишь грубой оценкой для степени искажения структуры перовскита, и диапазон его применимости сильно зависит от химической природы соединения [36,37]. В общем случае стабильность структуры определяется относительными размерами трёх ионов, входящих в её состав, а также их эффективными зарядами и поляризующей способностью.

В 2009 году гибридное соединение со структурой перовскита было впервые применено в качестве сенсibilизатора в ячейках Гретцеля (Рисунок 1) [1]. Состав данного соединения включал в себя катионы метиламмония в позиции А ( $MA^+ = CH_3NH_3^+$ ), катионы двухвалентного свинца в позиции В и иодид-анионы в позиции Х. Включение органического катиона диктуется большими ионными радиусами иодид-аниона и катиона свинца (II) в перовските, поскольку ионный радиус самого большого из доступных неорганических катионов  $Cs^+$  оказывается недостаточно велик для стабилизации структуры [38]. Благодаря наличию в структуре органического компонента, данный класс светопоглощающих материалов относится к типу гибридных; как будет показано ниже, это формальное определение вполне себя оправдывает в контексте особенностей физико-химических свойств данных фаз.

Кристаллическую структуру гибридных галогенидных перовскитов (например,  $MAPbI_3$ ) чаще всего рассматривают как неорганический каркас соединенных по вершинам октаэдров  $PbI_6$ , в кубооктаэдрических пустотах которого расположены органические катионы  $MA^+$ , связанные с анионной подрешеткой за счет электростатического взаимодействия [39]. Также в ряде работ описано взаимодействие органического катиона с анионной подрешеткой через динамическое формирование короткоживущих водородных связей между атомами водорода в катионе  $MA$  и иодид-анионами в неорганическом каркасе [40,41]. Данный характер взаимодействия обусловлен непрерывным вращением катиона  $CH_3NH_3^+$  в своей позиции [42], скорость которого снижается при понижении температуры, что сопровождается фазовыми переходами из кубической модификации в тетрагональную при 330.4 К и из тетрагональной в ромбическую при 161.4 К (Рисунок 3) [41,43,44]. В ромбической модификации кооперативный

поворот октаэдров приводит к искажению кубооктаэдрической пустоты и появлению у катиона  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  преимущественной ориентации [45].

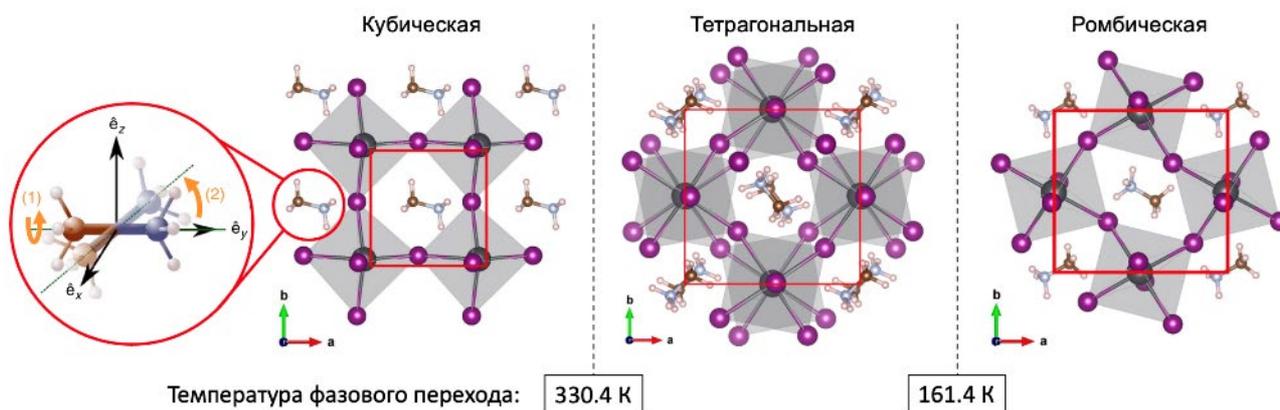


Рисунок 3. Проекция трех модификаций кристаллической структуры перовскита  $\text{MAPbI}_3$ : кубической, тетрагональной и ромбической с указанием температур фазового перехода [45]. В красной окружности приведена схема различных ориентаций и вращения катиона метиламмония внутри кубооктаэдрической пустоты [43].

Лишь небольшое число органических катионов удовлетворяет условиям существования структуры перовскита и помещается в кубооктаэдрическую пустоту. На текущий момент наиболее широко используемыми катионами являются метиламмоний и формамидиний ( $\text{FA}^+ = \text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ ), а также неорганический катион  $\text{Cs}^+$  [46,47] и в небольшом количестве ( $< 5\%$ ) катион  $\text{Rb}^+$  в присутствии других органических катионов, стабилизирующих решетку перовскита [48]. В качестве анионов обычно выступают галогены  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , в ряде случаев –  $\text{Cl}^-$ . Позицию В помимо  $\text{Pb}^{2+}$  может также занимать  $\text{Ge}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$  (а также, в ряде случаев, висмут, сурьма и другие элементы [49]), но в силу своей химической природы данные элементы в степени окисления +2 могут окисляться до степени окисления +4, что сопровождается разрушением структуры перовскита [50]. Для достижения энтропийной стабилизации перовскитной фазы в ПСЭ зачастую применяются смешаннокатионные и смешанноанионные твердые растворы гибридных перовскитов [51]. Изменение состава перовскита также позволяет оптимизировать ширину запрещенной зоны материала и тем самым расширить область потенциального применения [52]. В наибольшей степени оптические свойства гибридных перовскитов зависят от анионного состава, что, как будет показано далее, связано с особенностями зонной структуры данных материалов.

### 1.1.3 Особенности структуры слоистых перовскитоподобных соединений

Увеличение размера катиона А или его замещение (частичное или полное) на гораздо более крупный органический катион  $\acute{A}$  приводит к увеличению фактора толерантности  $t > 1$  и образованию низкоразмерных слоистых фаз с общей формулой  $\acute{A}_{q/2}\text{A}_{n-1}\text{Pb}_n\text{X}_{3n+1}$ , где катионы

$\dot{A}^{q+}$  ( $q = +1$  или  $+2$ ) располагаются между перовскитоподобными слоями  $[A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}]^{2-}$  в виде моно- или бислоя в зависимости от количества положительно заряженных групп в каждой молекуле (Рисунок 5). В отличие от малочисленного семейства галогенидных перовскитов  $ABX_3$ , количество представителей слоистых перовскитоподобных соединений  $\dot{A}_{q/2}A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$  практически неограниченно благодаря большому разнообразию органических катионов  $\dot{A}$  [53]. Более того, данные соединения существуют в виде гомологических рядов с разной толщиной перовскитоподобных слоев [54]. Количество октаэдров  $n$  в направлении, перпендикулярном плоскости перовскитоподобного слоя, может варьироваться от 1 до (потенциально)  $\infty$ , что фактически будет означать переход к структуре перовскита. Концепцию промежуточных фаз между слоистым перовскитом  $\dot{A}_{q/2}BX_4$  ( $n = 1$ ) и трехмерным перовскитом  $ABX_3$  впервые описала в своей работе группа Торна [55]. В отличие от классической структуры перовскита, в которой к катиону  $A$  накладываются жесткие ограничения по размеру, в семействе слоистых перовскитоподобных соединений к катиону  $\dot{A}$  гораздо меньше требований, связанных с размером. Вместо этого необходимо учитывать следующие параметры: (1) положительный заряд молекулы в позиции крепления к перовскитоподобному слою и степень замещения атома азота (например, в ряду  $RNH_3^+ > R_2NH_2^+ > R_3NH^+ > R_4N^+$  приоритет катиона снижается); (2) способность формировать водородные связи; (3) конформация молекулы (например, гибкие алифатические молекулы более предпочтительны перед жесткими ароматическими) [54]. Поскольку данным требованиям удовлетворяет большое число катионов, в настоящий момент известно более 660 слоистых структур, собранных коллегами автора в постоянно обновляемую базу данных [56].

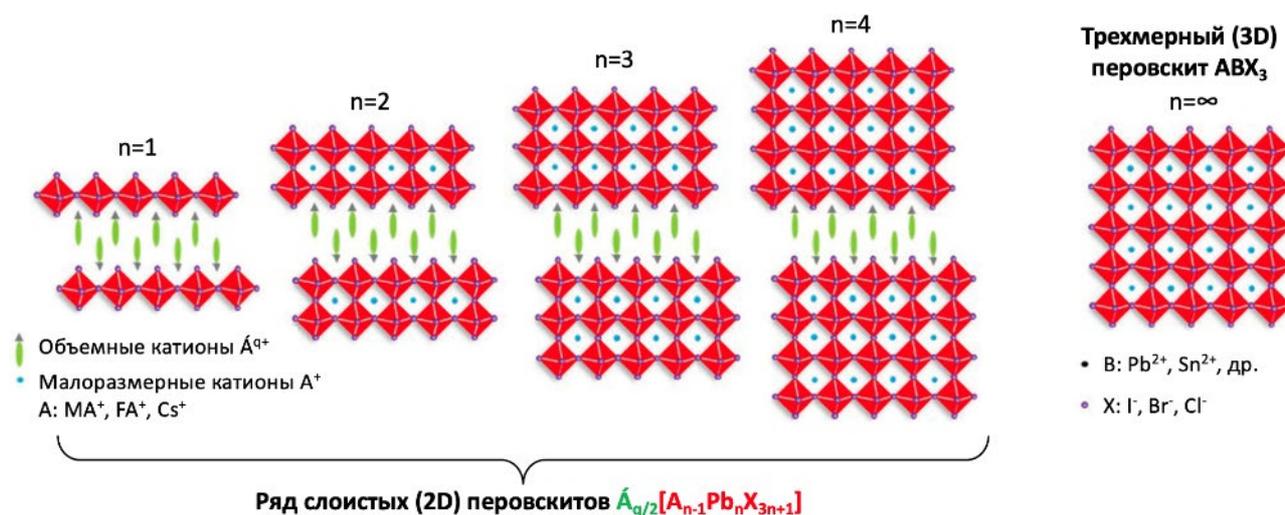


Рисунок 4. Схематичное изображение гомологического ряда слоистых структур  $\dot{A}_{q/2}A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$  с толщиной слоев  $n = 1-4$  и трехмерного перовскита  $ABX_3$  с номинальной толщиной слоев  $n = \infty$  [57].

В настоящий момент известно три структурных типа, в которых могут

кристаллизоваться слоистые галогенопльомбаты: Диона-Яacobсона (Д-Я), Раддлесдена-Поппера (Р-П) и недавно обнаруженный структурный тип с чередующимися катионами в межслоевом пространстве (ACI – «Alternating Cations in the Interlayer space» – краткое обозначение данного структурного типа в англоязычной литературе [58]) (Рисунок 5(а)). Отличительными особенностями данных структурных типов являются: (1) мотив, разделяющий перовскитоподобные слои, и (2) относительный сдвиг слоев по двум ортогональным векторам, количественно выражаемый в виде фактора сдвига слоев LSF (от англ. «layer shift factor» [59]) (Рисунок 5(б)).

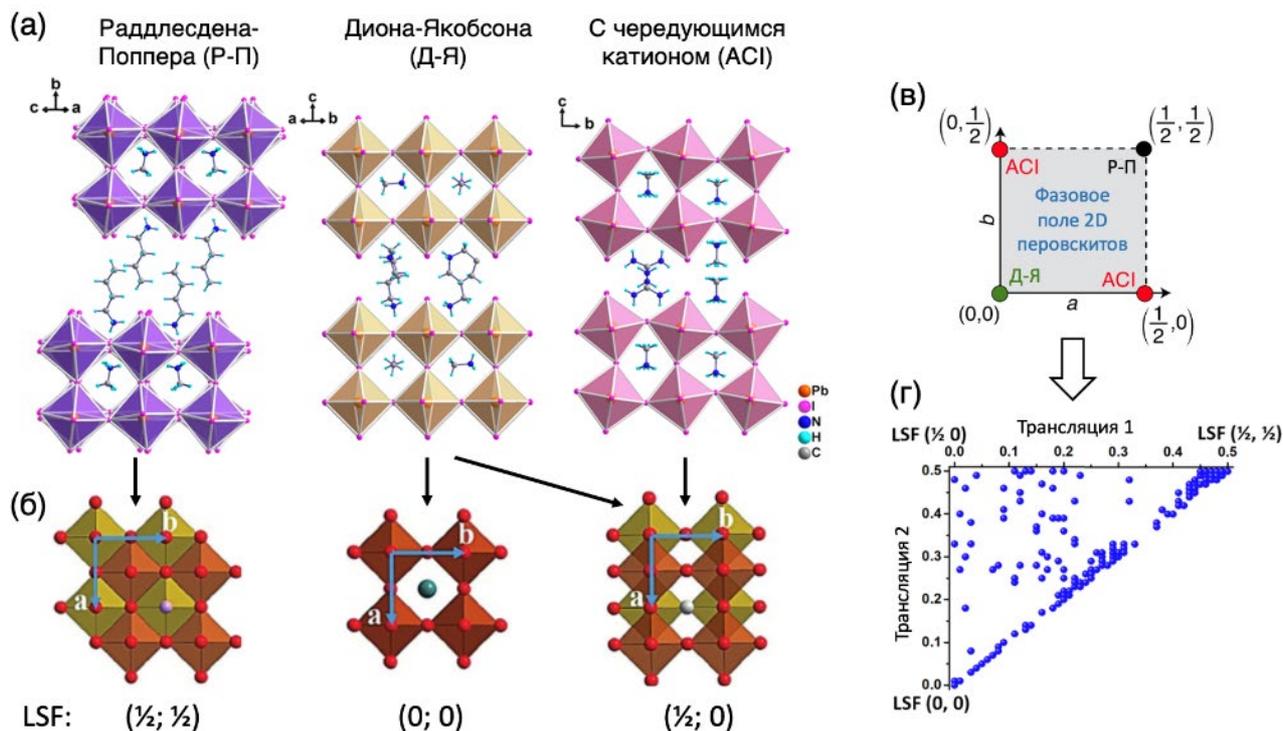


Рисунок 5. (а) Кристаллические структуры слоистых перовскитов, относящихся к структурному типу Раддлесдена-Поппера, Диона-Яacobсона и с чередующимся катионом [53,54]. (б) Изображения относительного положения соседних слоев с указанием величины фактора сдвига слоев (LSF – layer shift factor) для трех случаев: трансляция на вектор  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , отсутствие сдвига и  $LSF = (0, 0)$  и трансляция на вектор  $(\frac{1}{2}, 0)$  [60]. Черными стрелками обозначено соответствие структурного типа и характерного для него показателя LSF, которое также схематично указано в квадратной диаграмме (в) [61]. (г) Реальное распределение фактора LSF для различных слоистых перовскитов [59].

Несмотря на то, что изначально для определения структурного типа оксидных перовскитов использовались оба параметра, в случае гибридных галогенидных перовскитов корректнее всего использовать первый (особенность мотива органических катионов) для определения структурного типа ACI; в то время как для выявления структурного типа Р-П или Д-Я стоит использовать только параметр относительного сдвига слоев LSF, который составляет  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  для типа Р-П и  $(0, 0)$  либо  $(\frac{1}{2}, 0)$  для типа Д-Я (Рисунок 5(а-в)) [60]. Стоит,

однако, отметить, что для гибридных галогенидных перовскитов значение фактора LSF может иметь промежуточные значения, что затрудняет однозначное соотнесение того или иного состава слоистой фазы со структурным типом (Рисунок 5(г)) [59].

### 1.1.4 Зонная структура и оптоэлектронные свойства галогенидных перовскитов $APbX_3$

Электронные свойства перовскитных материалов определяются характером и типом химических связей, в частности, наличием одних из самых тяжелых элементов периодической системы элементов – йода и свинца. Согласно кристаллохимическому строению  $MAPbI_3$  атомы йода (электронная конфигурация внешней оболочки I  $5s^25p^6$ ) и свинца ( $Pb\ 6s^26p^0$ ) формируют анионную подрешетку (каркас) из октаэдров  $PbI_6$ , связи внутри которой носят ионный характер с существенным ковалентным вкладом (Рисунок 6(а)) [39]. Дно зоны проводимости перовскита преимущественно формируется  $p$ -орбиталями свинца, а потолок валентной зоны –  $p$ -орбиталями йода и  $s$ -орбиталями свинца (вклад первых значительно больше), что хорошо видно по распределению плотности состояний между соответствующими орбиталями на рисунке (б, в)). Сильное перекрывание орбиталей в октаэдрической подрешетке является причиной низких значений эффективных масс электронов ( $0.15m_0$ ) и дырок ( $0.12m_0$ ) в материале и, как следствие, высоких подвижностей носителей заряда [62,63].

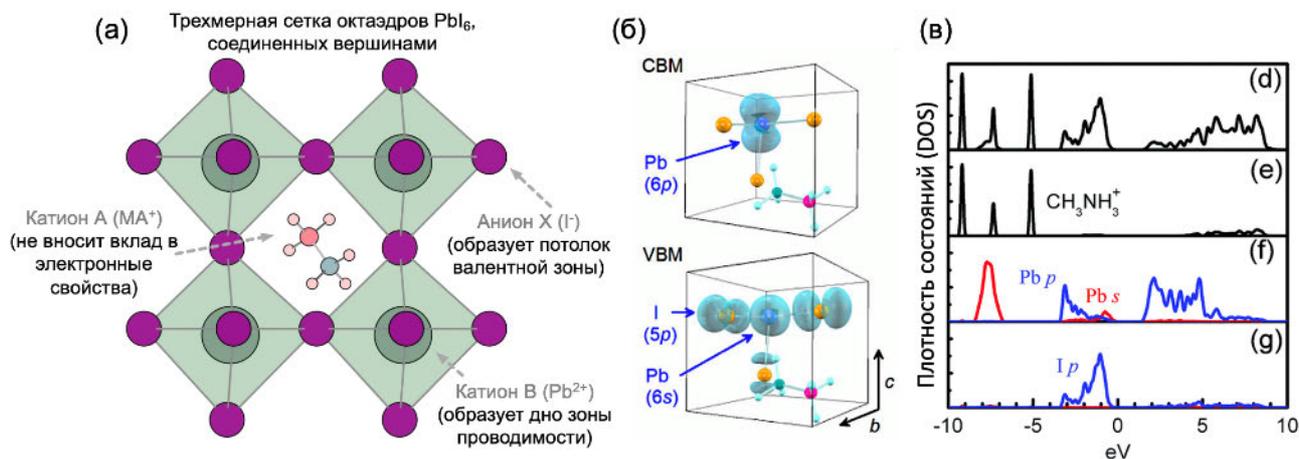


Рисунок 6. (а) Схема элементарной ячейки перовскита  $MAPbI_3$  с обозначением вклада каждого атома в устройство зонной структуры материала [39]. (б) Профили распределения электронной плотности в структуре перовскита вблизи края зоны проводимости (СВМ) и края валентной зоны (VBM) [64]. (в) Суммарная плотность состояний (DOS) для  $MAPbI_3$  (d) и частичные плотности состояний, рассчитанные для MA (e), Pb (f) и I (g) [65].

В результате такого строения структуры перовскита основной вклад в положения краев зон и ширину запрещенной зоны материала вносят галогенид-анионы и катионы двухвалентного металла, что хорошо видно по монотонному изменению ширины

запрещенной зоны  $E_g$  перовскита состава  $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$  в широких пределах от 1.57 эВ для  $x=0$  до 2.3 эВ для  $x=1$  (Рисунок 7). В свою очередь, органический катион в позиции А практически не участвует в формировании зонной структуры перовскита. Тем не менее, замещение катиона метиламмония на формамидиний или цезий также приводит к изменению  $E_g$  материала (1.48 эВ для  $\text{FAPbI}_3$  и 1.73 эВ для  $\text{CsPbI}_3$  [66]), что связано с возникновением искажений в анионной подрешетке и изменением длины связей Pb-X из-за увеличения/уменьшения размера катиона А [67].

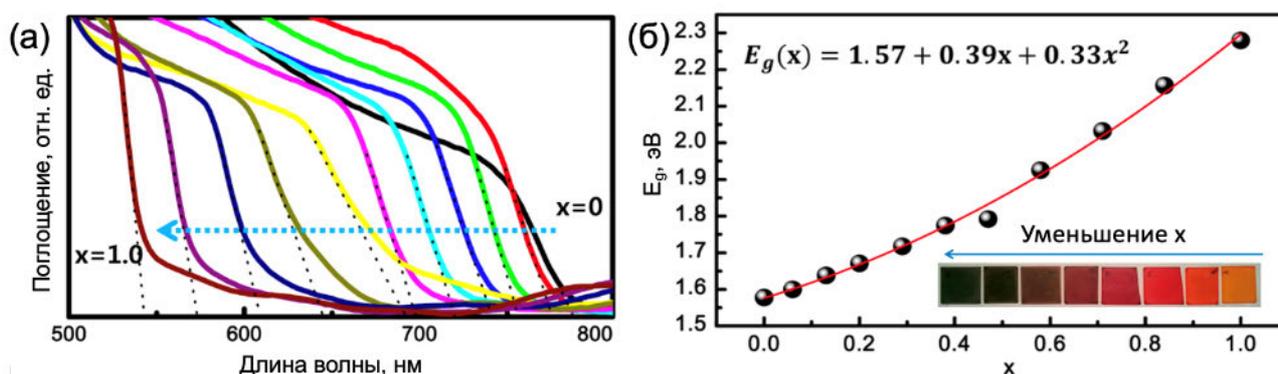


Рисунок 7. Зависимость положения края поглощения (а) и ширины запрещенной зоны  $E_g$  (б) пленок состава  $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$  от соотношения анионов I и Br [52]. На вставке в (б) приведены фотографии пленок разного анионного состава [66].

Несмотря на отсутствие прямого влияния органического катиона на строение зонной структуры перовскита, данный компонент все же играет важную роль в формировании свойств гибридных перовскитов. Ориентация молекулярных диполей метиламмония вносит вклад в диэлектрический отклик материала через колебания решетки (фононы) на низких частотах (Рисунок 8(а)) [63]. При этом анионная подрешетка  $\text{PbI}_3^-$  отличается высокой поляризуемостью крупных атомов йода, вследствие чего в кристаллической структуре гибридного перовскита могут образовываться поляроны (квазичастицы, состоящие из электрона или дырки и сопровождающего данный носитель заряда поля упругой деформации решетки) [68]. На текущий момент в литературе активно обсуждается вклад поляронов в электронный транспорт гибридных перовскитов, который вероятнее всего заключается в экранировании носителей заряда от рассеяния на точечных дефектах решетки или других заряженных частицах, а также термализации горячих носителей заряда. Результатом этого становится увеличение времени жизни свободных носителей заряда в материале [69], а также значительное уменьшение энергии связи экситонов ( $E_{ex} \sim 10 \div 50$  мэВ [70]) (Рисунок 8(б)) [71].

Еще одной особенностью гибридных галогенопльомбатов является сильное электрон-фононное взаимодействие, которое заключается в безызлучательном рассеивании энергии фотовозбужденных носителей заряда внутри полупроводника на фононах решетки,

концентрация которых в гибридных перовскитах достаточно большая [72]. Так, в перовските  $\text{MAPbI}_3$  авторы работы [72] обнаружили долгоживущие осцилляции на частоте 0.9 ТГц, которые наиболее вероятно относятся к угловым искажениям Pb-I-Pb в анионной подрешетке. Наличие данной моды колебания обуславливает нагрев материала в процессе его облучения светом, а также является одной из причин низких значений теплопроводности  $\lambda$  гибридных перовскитов, которая составляет  $\sim 0.35$  Вт/(м·К) для  $\text{MAPbI}_3$  (для сравнения,  $\lambda(\text{Si}) = 156$ ,  $\lambda(\text{GaAs}) = 45$  Вт/(м·К)) [73].

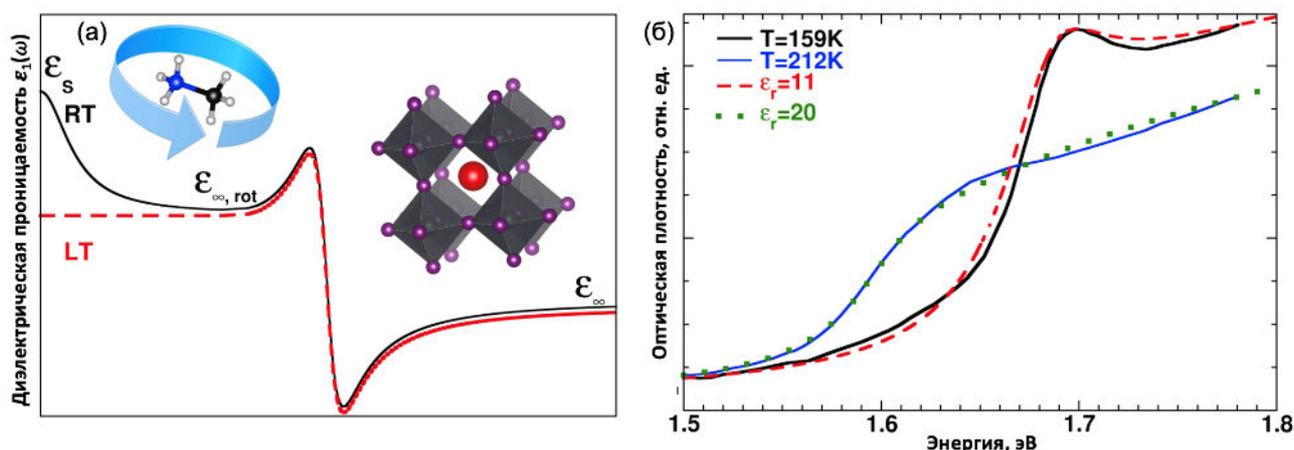


Рисунок 8. (а) Схематичное изображение зависимости диэлектрической проницаемости  $\text{MAPbI}_3$  от частоты  $\epsilon(\omega)$ , на котором наблюдается рост вклада статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_s$  при комнатной температуре (RT) за счет вращения катионов  $\text{MA}^+$ . (б) Спектры поглощения  $\text{MAPbI}_3$ , снятые при двух температурах и указывающие на увеличение диэлектрической проницаемости материала и экранирование экситонов при нагреве [74].

Колебания органических катионов и анионной подрешетки могут воздействовать на зонную структуру материала, что значительно осложняет теоретические расчеты, выполняемые в рамках теории функционала плотности (DFT) [75–77]. Так, согласно ряду работ, ориентация катиона метиламмония может приводить к небольшому расщеплению края зоны проводимости и переходу перовскита  $\text{MAPbI}_3$  из прямозонного состояния в непрямозонное, что видно на рисунке 9(а, б). Данный эффект, названный авторами работ «динамической» зонной структурой, потенциально обуславливает большие времена жизни носителей заряда в гибридных перовскитах за счет снижения вероятности межзонной рекомбинации электрона и дырки в условиях непрямозонного перехода. Еще одной причиной расщепления краев зон проводимости и валентной является эффект Рашбы, обусловленный сильным спин-орбитальным взаимодействием (SOC – от англ. «spin-orbit coupling») благодаря наличию в структуре тяжелых атомов свинца и йода (Рисунок 9(в, г)) [64,77–79].

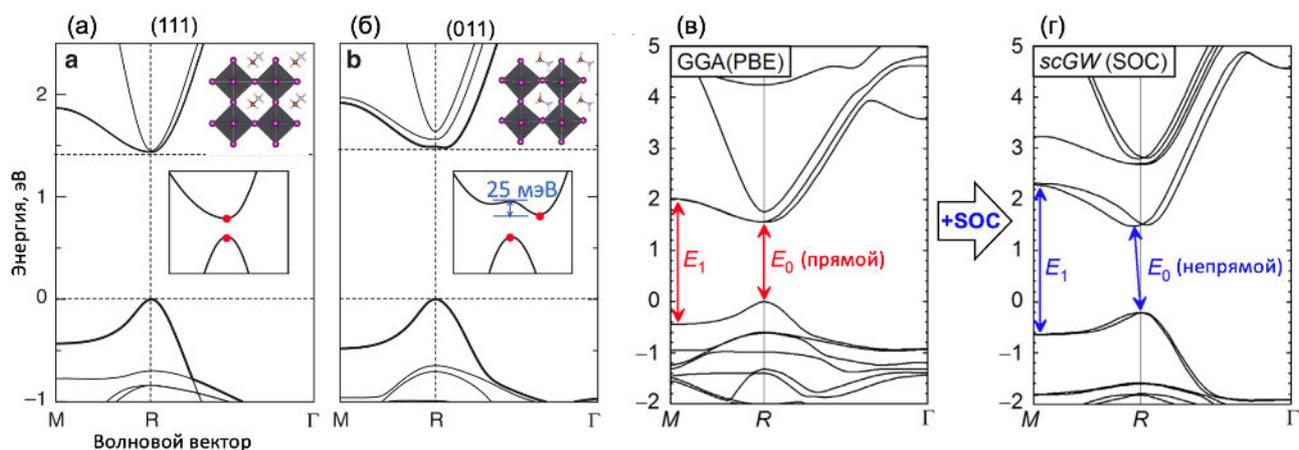


Рисунок 9. (а, б) Зонная структура  $\text{MAPbI}_3$  вблизи точки  $R$  зоны Бриллюэна в зависимости от ориентации катиона  $\text{MA}^+$  в своей позиции вдоль направления (111) – (а) и (011) – (б) [76]. (в, г) Возникновение непрямозонности при расчетах зонной структуры  $\text{MAPbI}_3$  с учетом спин-орбитального взаимодействия (SOC) [64].

В то же время высокий коэффициент экстинкции данного класса материалов указывает на пренебрежимо малый вклад данных эффектов в процесс поглощения света гибридными галогенидными перовскитами [21], которые в совокупности обладают рядом оптоэлектронных свойств, выделяющих данный класс соединений из группы полупроводников, используемых в фотоэлектрических устройствах (Таблица 1).

Таблица 1. Сравнение транспортных характеристик перовскита  $\text{MAPbI}_3$  в форме монокристалла и поликристаллической пленки, кристаллического кремния и  $\text{GaAs}$  [81–84].

Материал	Коэф. поглощения $\alpha$ на 1.6 эВ ( $\text{см}^{-1}$ )	Длина свободного пробега н.з.* (мкм)	Время жизни н.з. (мкс)	Подвижность н.з. ( $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ )	Эффективные массы н.з. ( $m_0$ )
Поликристаллич. пленка $\text{MAPbI}_3$	$\sim 5 \cdot 10^4$	0.1 – 1	0.01 – 1	1 – 10	$\sim 0.1 - 0.15$
Монокристалл $\text{MAPbI}_3$	$\sim 5 \cdot 10^4$	2 – 175	0.5 – 1	24 – 105	-
$\text{GaAs}$	$\sim 1 \cdot 10^4$	7 ( $e^-$ ), 1.6 ( $h^+$ )	0.01 – 1	8000 ( $e^-$ ), 400 ( $h^+$ )	0.06 ( $e^-$ ), 0.07 ( $h^+$ )
Кристаллический кремний	$\sim 1 \cdot 10^3$	1000 ( $e^-$ ), 600 ( $h^+$ )	$\sim 1000$	1450 ( $e^-$ ), 500 ( $h^+$ )	0.19 ( $e^-$ ), 0.16 ( $h^+$ )

\* Сокращение «н.з.» означает «носитель заряда».

К таким свойствам относят: (1) один из наиболее высоких коэффициентов оптического поглощения  $\alpha > 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  среди группы светопоглощающих материалов, позволяющий использовать пленки перовскита в составе ПСЭ толщиной всего  $\sim 300\text{-}500 \text{ нм}$  (для сравнения,  $\alpha(\text{c-Si})$  на порядок ниже, что требует использовать слои кристаллического кремния толщиной  $> 3 \text{ мкм}$ ) [80]; (2) острый край поглощения с энергией Урбаха  $E_U$  порядка 15 мэВ,

указывающий на малое количество оптически детектируемых дефектных состояний близких к краю зоны проводимости перовскита [81] (для сравнения,  $E_U$  аморфного кремния  $\sim 50$  мэВ [64]); (3) низкая энергия связи экситона  $< 50$  мэВ, необходимая для эффективного разделения носителей заряда внутри СЭ [80]; (4) большие длины свободного пробега, времена жизни и подвижности свободных носителей заряда, сравнимые с аналогичными показателями для GaAs и c-Si (Таблица 1).

Таким образом, гибридные галогенидные перовскиты даже в форме поликристаллических пленок, получаемых растворными методами, обладают набором характеристик, сравнимых с высококачественными полупроводниковыми материалами c-Si и GaAs, получаемыми методами высокотемпературной кристаллизации, эпитаксиального роста, вакуумного осаждения и пр.[82].

### **1.1.5 Зонная структура и оптоэлектронные свойства слоистых галогеноплюмбатов**

Слоистые галогеноплюмбаты чаще всего рассматривают как периодические квантовые ямы I типа (в которых оба носителя заряда заключены внутри ямы) из-за наличия между полупроводниковыми перовскитоподобными слоями  $[A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}]^{2-}$  двойного или одинарного слоя крупных органических катионов  $\dot{A}$ , выполняющих роль диэлектрического барьера для транспорта носителей заряда (Рисунок 10(а)) [85]. Ограниченная толщина перовскитоподобных слоев обуславливает возникновение квантово-размерного эффекта в направлении, перпендикулярном плоскости слоя, результатом которого становится обратная зависимость ширины запрещенной зоны материала от толщины слоев  $n$  за счет смещения краев зон на величину  $\hbar^2 \pi^2 / 2m_{e,h} d^2$ , где  $m_e$  и  $m_h$  – массы электрона и дырки соответственно, а  $d$  – толщина квантовой ямы (Рисунок 10(б)) [86]. Также квантово-размерный эффект приводит к монотонному увеличению энергии связи экситонов  $E_B$  при уменьшении толщины слоев  $n$  что наблюдается экспериментально в спектрах поглощения и подтверждается теоретическими расчетами:

$$E_B(2D) = \left(\frac{2}{\alpha-1}\right)^2 E_B(3D), \quad (2)$$

где  $\alpha$  – размерность системы, равная 3 для трехмерной структуры и 2 для идеальной двумерной системы, что соответствует четырехкратному росту  $E_B$  при переходе от 3D к 2D [86]. По мере увеличения толщины перовскитоподобного слоя значение  $\alpha$  стремится к 3, объясняя плавное уменьшение энергии связи экситонов при увеличении  $n$  (Рисунок 10(в)).

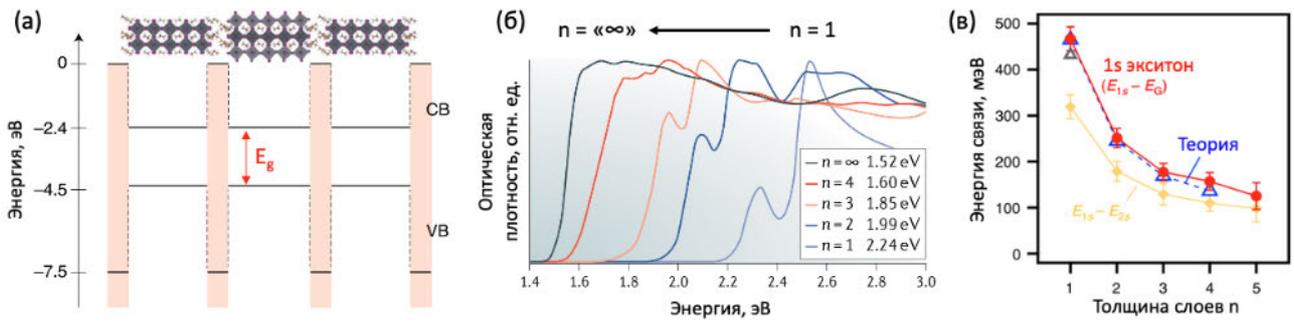


Рисунок 10. (а) Профиль расположения краев зон вдоль направления, перпендикулярного плоскости слоев в йодоплюмбате состава  $\text{Ba}_2\text{MA}_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$  [61]. (б) Спектры поглощения слоистых йодоплюмбатов с различным значением  $n$  [87]. (в) Зависимость энергии связи экситона от толщины перовскитоподобных слоев  $n$  [88].

Края зон слоистых галогеноплюмбатов, как и в случае трехмерных перовскитов, сформированы гибридованными  $\sigma^*$ -разрыхляющими орбиталями Pb  $6s$  и I  $5p$  (край валентной зоны) и  $\sigma^*$ -разрыхляющими орбиталями Pb  $6p$  и I  $5s$  (край зоны проводимости) (Рисунок 11) [89]. Однако в отличие от изотропной 3D структуры  $\text{APbI}_3$ , в анизотропной слоистой структуре  $\text{A}_2\text{PbI}_4$  атомы йода, расположенные в плоскости слоя (I1 – экваториальные атомы) и расположенные по направлению, перпендикулярному плоскости (I2 – вершинные атомы), являются неэквивалентными, вследствие чего происходит расщепление молекулярных орбиталей и формирование дополнительной подзоны из Pb  $6p$  – I2  $5s$  с гораздо меньшей дисперсией (Рисунок 11(б)).

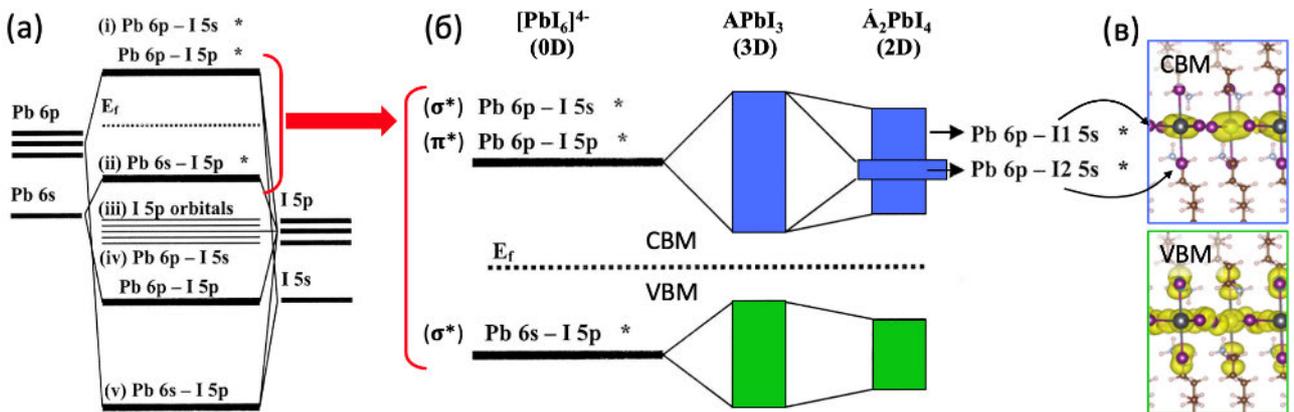


Рисунок 11. (а) Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей для кластера  $[\text{PbI}_6]^{4-}$ . (б) Схема формирования краев зон трехмерного перовскита  $\text{APbI}_3$  и слоистого перовскита  $\text{A}_2\text{PbI}_4$  [89]. (в) Рассчитанная электронная плотность для краев зоны проводимости (CBM) и валентной зоны (VBM) слоистого перовскита  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  [90].

На расчетной зонной структуре 2D перовскита уплощение краев зон наблюдается между точками  $\Gamma \rightarrow Z$  первой зоны Бриллюэна, что соответствует направлению, перпендикулярному плоскости слоя, и указывает на локализацию носителей заряда вдоль этого направления

(Рисунок 12(б)). В свою очередь, кривизна края зоны проводимости в направлениях  $\Gamma \rightarrow X$  и  $\Gamma \rightarrow Y$  (в плоскости перовскитоподобного слоя) одинаковая и составляет  $\sim 2$  эВ согласно представленной на рисунке 12(б) энергетической шкале. Сравнительный анализ зонной структуры 3D перовскита демонстрирует более сильную дисперсию краев обеих зон вблизи точки R (Рисунок 12(а)), что свидетельствует о меньшей эффективной массе электронов и дырок в трехмерной структуре перовскита по сравнению со слоистой [89]. Интересно отметить, что при увеличении толщины перовскитоподобного слоя, края зоны проводимости (CBM) и валентной зоны (VBM) становятся локализованы в разных частях слоя: CBM преимущественно формируется октаэдрами  $[\text{PbI}_6]$ , расположенными ближе к органическим межслоевым катионам, в то время как VBM формируется центральными слоями октаэдров  $[\text{PbI}_6]$  [91,92].

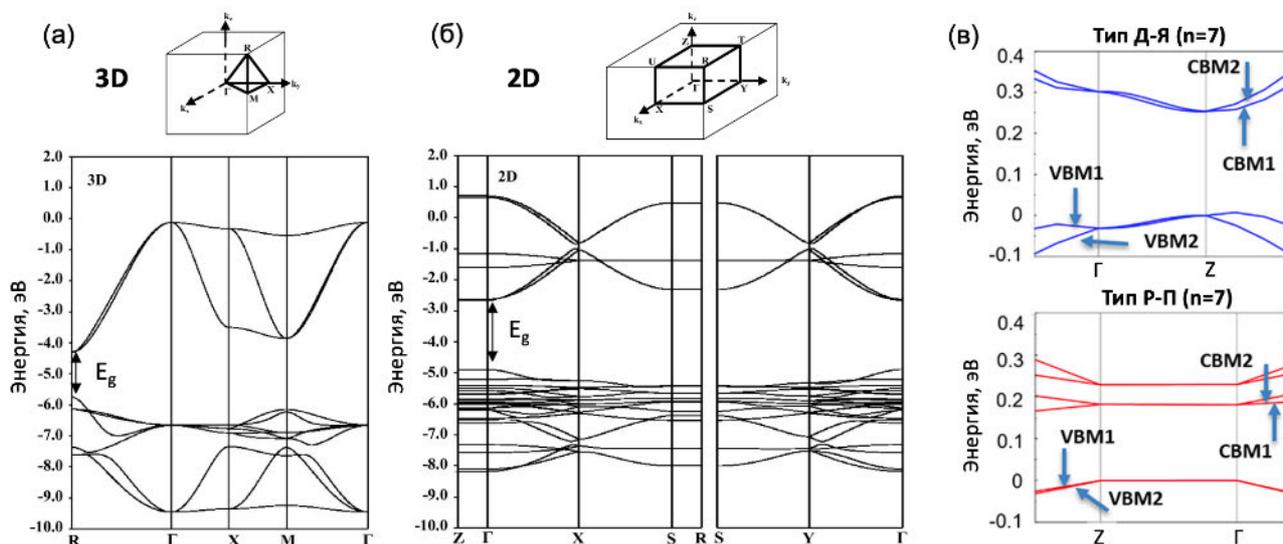


Рисунок 12. Рассчитанные зонные структуры для 3D перовскита (а) и однослойного ( $n=1$ ) 2D перовскита (б). Сверху приведены первые зоны Бриллюэна для каждого случая [89]. (в) Увеличенные области зонной диаграммы вблизи точек  $\Gamma$  и  $Y$  первой зоны Бриллюэна семислойных ( $n=7$ ) йодоплюмбатов  $(4\text{AMP})(\text{MA})_6\text{Pb}_7\text{I}_{22}$  и  $(\text{BA})_2(\text{MA})_6\text{Pb}_7\text{I}_{22}$ , относящихся к структурному типу Д-Я (синие линии) и Р-П (красные линии), соответственно [93].

Как и в случае классических трехмерных перовскитов, органические катионы в составе слоистых соединений не вносят прямой вклад в формирование краев зон [94], однако изменение состава и размера крупного органического катиона в межслоевом пространстве может влиять на оптоэлектронные свойства материала. В частности, использование в составе слоистого перовскита диаммонийных катионов (напр. 4-(аминометил)-пиперидиний = 4AMP) может приводить, согласно теоретическим расчетам, к частичному перекрытию орбиталей вершинных атомов йода в соседних слоях (если расстояние между атомами не превышает Ван-дер-Ваальсового диаметра для йода  $\approx 4.4 \text{ \AA}$ ), повышая вероятность электронного переноса

между слоями [90]. На зонной структуре это отражается в увеличении дисперсии электронных состояний в направлении  $\Gamma \rightarrow Z$ , которая равна 0 в случае использования более длинноцепочечных диаммонийных или двойного слоя одноаммонийных катионов, полностью изолирующих полупроводниковые слои друг от друга (Рисунок 12(в)) [93]. Также выбор органического катиона может влиять на величину  $E_g$  и электрон-транспортные свойства слоистого перовскита (подвижность и время жизни носителей заряда), что в первом случае объясняется возникновением различных искажений кристаллической решетки [95], а во втором случае может быть связано с изменением интенсивности электрон-фононного взаимодействия в структуре с разным типом органических катионов в межслоевом пространстве [96].

Важно отметить, что аналогично трехмерным перовскитам, слоистые соединения обладают «мягкой» легко поляризуемой кристаллической решеткой. При этом подвижность носителей заряда в плоскости перовскитного слоя ( $\sim 1 \text{ см}^2\text{В/с}$ ) в среднем на порядок ниже значений подвижности для 3D перовскитов. В литературе это частично связывают с более сильным электрон- и экситон-фононным взаимодействием в слоистых перовскитах, обладающих более лабильной решеткой за счет слоев органических катионов по сравнению с  $\text{APbX}_3$  аналогами. Более того, в некоторых случаях наблюдается образование самозахваченных экситонов на локальных искажениях слоистой решетки, которыми чаще всего объясняют уширенную линию эмиссии с большим Стоксовым сдвигом вплоть до эмиссии белого цвета в спектре фотолюминесценции 2D перовскита [97].

Таким образом, на роль светопоглощающего материала в составе однопереходных ПСЭ могут претендовать слоистые йодоплюмбаты с  $n > 3$ , в то время как соединения с  $n \leq 3$ , являющиеся более широкозонными полупроводниками с более высокой энергией связи экситонов, перспективны для использования в каскадных СЭ (например, в тандемных элементах на основе кремния [98] или в ПСЭ на основе гетероструктур из слоистых перовскитов с разной толщиной  $n$  [99]). Также слоистые перовскиты являются перспективными материалами для применения в светоизлучающих устройствах [100–102].

### **1.1.6 Дефектная структура и ионная проводимость в галогенидных перовскитах**

Одной из особенностей гибридных перовскитов, отличающей данный класс соединений от большинства классических полупроводников, является так называемая толерантность гибридных перовскитов к точечным дефектам, понимаемая обычно как способность материала сохранять свои основные оптоэлектронные свойства в широком диапазоне концентраций дефектов в кристаллической решетке [103]. В большинстве классических полупроводников (например, GaAs) края валентной зоны и зоны проводимости формируются

связывающими и разрыхляющими орбиталями, соответственно, из-за чего практически все точечные дефекты приводят к образованию глубоких дефектных уровней внутри запрещенной зоны (Рисунок 13(а)). Однако существуют полупроводники, края валентной зоны которых, как и зоны проводимости, состоят из разрыхляющих орбиталей (например,  $\text{CIGS}$ ,  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{APbX}_3$ ), благодаря чему образование дефектных состояний происходит преимущественно внутри одной из зон или вблизи их краев (Рисунок 13(б)) [104].

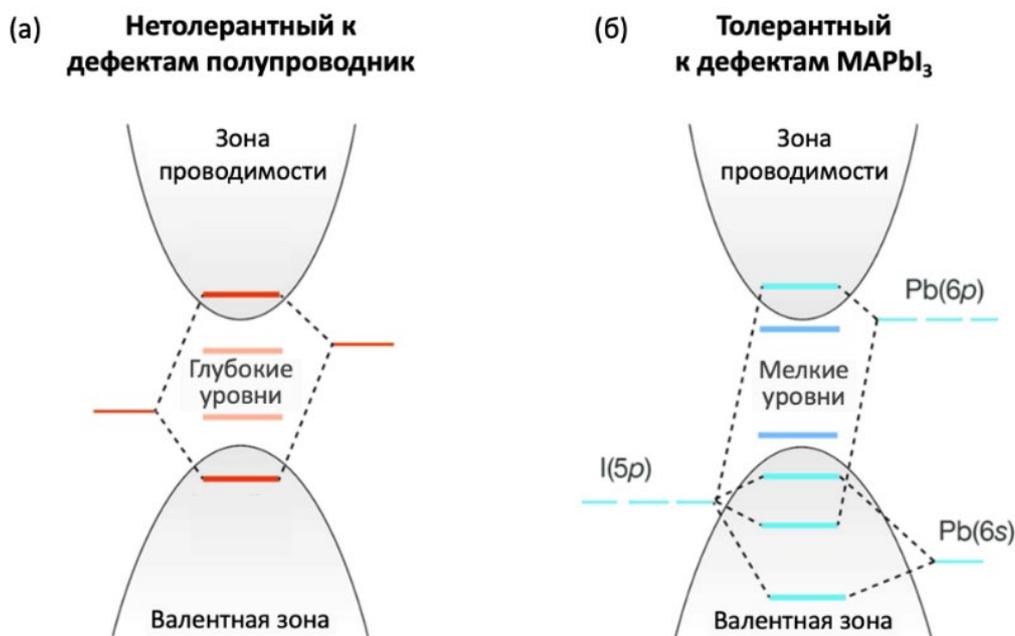


Рисунок 13. Схематичное изображение краев зон и формирующих их орбиталей, а также ориентировочное положение дефектных состояний в общем случае для классического нетолерантного к дефектам полупроводника (а) и в случае гибридного йодоплюмбата  $\text{MAPbI}_3$ , толерантного к дефектам (б) [105].

Это наблюдение экспериментально подтверждается для гибридных галогенидных перовскитов, у которых обе зоны состоят из разрыхляющих орбиталей йода и свинца. Так, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было обнаружено, что положение края валентной зоны  $E_V$  для  $\text{MAPbI}_3$  сохраняется в пределах 20% изменения соотношения  $\text{I/Pb}$  (Рисунок 14(а)). В стандартной поликристаллической пленке гибридного перовскита  $\text{MAPbI}_3$  содержится порядка  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  точечных дефектов [106]. Для решетки гибридного перовскита гипотетически возможно наличие двенадцати точечных дефектов: вакансии  $V_I$ ,  $V_{MA}$ ,  $V_{Pb}$ ; междоузельные дефекты  $MA_i$ ,  $Pb_i$ ,  $I_i$  и антиструктурные дефекты  $MA_{Pb}$ ,  $MA_I$ ,  $Pb_{MA}$ ,  $Pb_I$ ,  $I_{MA}$ ,  $I_{Pb}$ , большинство из которых имеют небольшую энергию образования (создают мелкие дефектные уровни в запрещенной зоне) или расположены внутри зон валентной и проводимости перовскита согласно теоретическим расчетам (Рисунок 14(б)) [65,107]. На практике доминирующим типом дефектов в перовскитной структуре считаются

точечные дефекты по йоду  $V_I$  и  $I_I$  с различным зарядом ( $V_I^{\cdot}$ ,  $V_I^{\times}$ ,  $I_I^{\times}$ ,  $I_I^{\cdot}$ ), а также компенсирующие друг друга по заряду ассоциаты ( $V_{MA}^{\cdot} + V_I^{\cdot}$ ), генерация которых под действием внешних факторов может привести к значительному росту ионной проводимости в перовскитном материале [108].

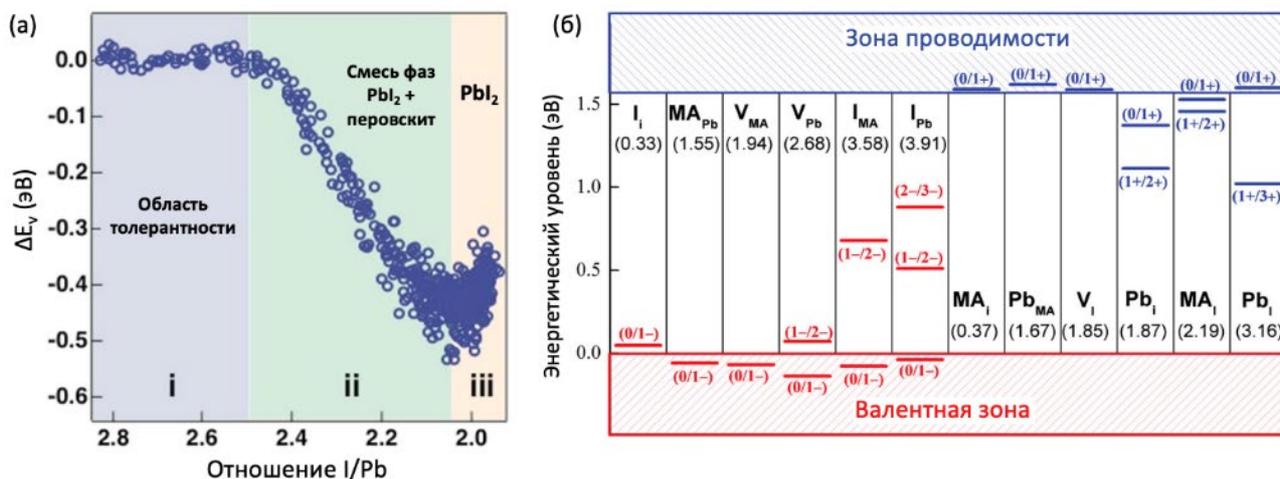


Рисунок 14. (а) Смещение края валентной зоны относительно уровня Ферми в зависимости от элементного соотношения I/Pb в образце MAPbI<sub>3</sub> [103]. (б) Расчетные положения энергетических уровней точечных дефектов для MAPbI<sub>3</sub> в соответствии с положениями краев зон перовскита [109]. В скобках приведены значения энергии образования незаряженных дефектов в эВ, а также возможные заряды дефектов.

Действительно, гибридные перовскиты APbX<sub>3</sub> обладают ионной проводимостью, которая оказывает сильное влияние на КПД и транспортные свойства устройств на основе данных материалов, таких как петля гистерезиса в кривых вольтамперной характеристики ПСЭ (более подробно данное явление будет описано в разделе 1.2.6). Экспериментальные данные и теоретические расчеты показывают, что в трехмерных перовскитах наиболее вероятен вакансионный механизм ионной миграции, и наиболее подвижным компонентом системы является вакансия по галогену, энергия активации миграции ( $E_a$ ) которой составляет 0,58 эВ. Чуть более высокой  $E_a$  обладает вакансия по органическому катиону метиламмония (0,84 эВ), в то время как миграция вакансии по катиону свинца является гораздо менее вероятной ( $E_a = 2,31$  эВ) [110]. Как результат, авторы работы [111] комплексом методов подтвердили, что в ионной миграции в темновых условиях участвуют катионы  $MA^+$  и  $FA^+$ , а также анионы  $I^-$ . При этом в данной работе было показано, что ионная миграция протекает преимущественно по межзеренным границам поликристаллической пленки благодаря более высокому коэффициенту диффузии и/или более высокой концентрации дефектов на границах зерен.

Еще одной важнейшей особенностью гибридных перовскитов является значительное

снижение энергетического барьера для ионной миграции при фотовозбуждении системы (например, для  $\text{MAPbI}_3$   $E_a$  снижается на порядок при увеличении интенсивности света с 0,1 до 25 мВт/см<sup>2</sup>) [112]. Причиной этому может служить локальное искажение кристаллической решетки перовскита под действием электромагнитного излучения из-за образования поляронов и сопутствующий нагрев материала из-за изменения ориентации и частоты вращения органического катиона в своей позиции [113].

Переходя к рассмотрению дефектной структуры и ионной проводимости слоистых галогенопльумбатов, стоит отметить, что в литературе представлено гораздо меньше исследований в этой области, и в дальнейшем представление о данном классе материалов может измениться. Благодаря химическому и отчасти структурному сходству слоистых галогенопльумбатов с  $\text{APbX}_3$  перовскитами набор возможных точечных дефектов кристаллической решетки у данных материалов в большой степени идентичен. Однако относительное положение дефектных уровней и энергия их образования в слоистых галогенопльумбатах может отклоняться в ту или иную сторону при изменении катионного состава, толщины перовскитоподобного слоя и условий синтеза. Так, в работе [114] было показано, что энергии образования вакансий  $V_I$  и  $V_{MA}$  для состава  $\text{BA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  (5.46 и 6.94 эВ, соответственно) значительно превышают аналогичные значения для  $\text{MAPbI}_3$ :  $E(V_I) = 3.44$ ,  $E(V_{MA}) = 5.72$  эВ, что обуславливает более низкую концентрацию точечных дефектов в слоистом перовските. Также было показано, что в отличие от перовскитов  $\text{APbX}_3$ , междуузельные атомы йода в слоистых соединениях образуют глубокие уровни в запрещенной зоне [115]. Результатом данных особенностей является снижение ионной проводимости в слоистых галогенопльумбатах не только в направлении, перпендикулярном плоскости слоев, но и в самой плоскости перовскитоподобного слоя, энергия активации миграции при этом не зависит от условий облучения [114].

### **1.1.7 Синтез галогенидных перовскитов**

Одним из важнейших преимуществ гибридных галогенидных перовскитов является простота их получения, не требующая высоких температур синтеза. На текущий момент доминирующим синтетическим подходом являются разнообразные растворные технологии ввиду их низкой стоимости, простоты и масштабируемости. В качестве прекурсоров наиболее широко используются галогениды свинца и органических катионов, растворенные в высококоординирующих апротонных растворителях, таких как диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), гамма-бутиролактон (ГБЛ) или их смесях. Данные растворители обеспечивают медленную нуклеацию и кристаллизацию галогенидных перовскитов благодаря низким давлениям паров над раствором и высоким температурам кипения [116]. Различают

две разновидности методов растворного синтеза – двухстадийный и одностадийный. В первом случае проводится нанесение пленки  $PbX_2$ , а затем ее конверсия парами или раствором галогенида органического катиона (AX) или смеси катионов для получения твердого раствора перовскита (Рисунок 15(а)). Во втором случае на подложку наносится раствор перовскита заданного состава, после чего для обеспечения равномерной и ускоренной нуклеации по всему объему пленки добавляется большое количество «антирастворителя» - неполярного растворителя, понижающего растворимость всех прекурсоров в растворе (Рисунок 15(б)). Отжиг полученных пленок для удаления молекул растворителя проводится при температуре 60 – 150°C (в зависимости от состава перовскита) в течение 5 – 30 мин.

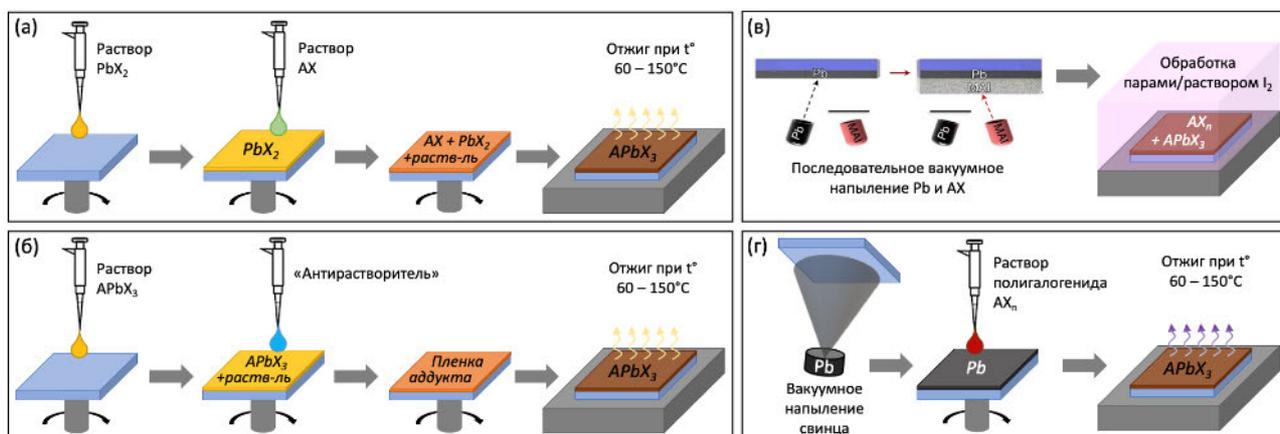


Рисунок 15. (а, б) Схематичное изображение двухстадийного (а) и одностадийного (б) растворного синтеза перовскита по технологии спин-коатинга. (в, г) Схематичное изображение двух вариантов реакционной конверсии металлического свинца полигалогенидными расплавами: (в) через конверсию бислоя Pb/AX парами йода и (г) через конверсию слоя Pb раствором  $AX_n$ .

Важной особенностью растворного синтеза галогенидных перовскитов является склонность системы к образованию кристаллосольватов с низкой размерностью кристаллической структуры, которые при недостаточном контроле условий синтеза могут привести к ухудшению морфологии, сплошности, фазового и элементного состава образца [117]. Для минимизации этого фактора, а также для снижения потенциальной токсичности масштабного производства перовскитных солнечных панелей из растворов галогенидов свинца, обладающих высокой биологической активностью, коллегами автора данной работы был разработан принципиально новый подход к синтезу галогенидных перовскитов через реакционную конверсию металлического свинца полигалогенидными расплавами метиламмония и/или формамидиния [118–120]. Различные варианты данного подхода представлены на рисунке 15(в, г).

В случае слоистых галогеноп्लомбатов в литературе описаны только растворные

синтетические подходы с использованием аналогичных растворителей и прекурсоров. Однако серьезным недостатком растворного синтеза слоистых перовскитов с  $n > 1$  является тенденция к одновременной кристаллизации близких по гомологическому ряду составов слоистых галогеноплюмбатов и даже примеси трехмерного  $APbX_3$  перовскита (Рисунок 16(a)). Это связано с близкими значениями растворимости и энергии образования соединений  $A_{q/2}A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$  с различными значениями  $n$ . Неоднородность фазового состава может проявляться как в плоскости пленки, так и в ее толщине, что негативно сказывается на оптических и транспортных свойствах материала (Рисунок 16(б-г)).

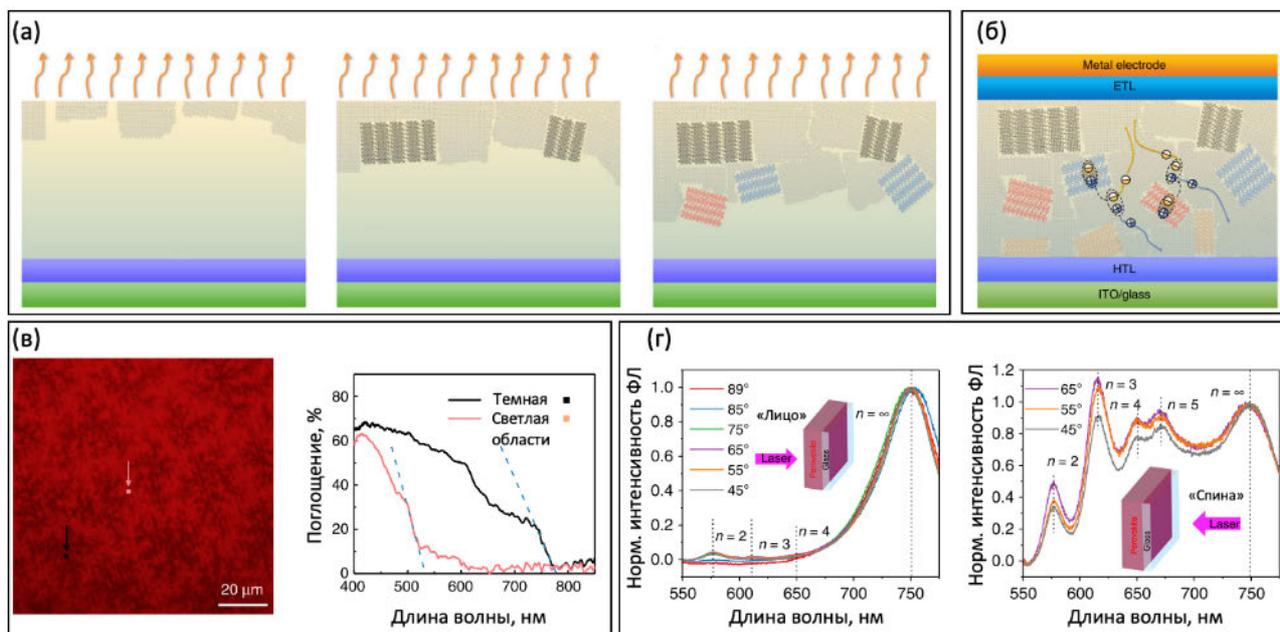


Рисунок 16. (а) Схема кристаллизации пленки слоистого перовскита и (б) схема работы собранного на основе данной пленки солнечного элемента. (в) Латеральная неоднородность пленки  $BA_2MA_3Pb_4I_{13}$  по составу. (г) Неоднородность оптических свойств пленки  $BA_2MA_3Pb_4I_{13}$  по толщине [121].

Более того, для эффективного транспорта носителей заряда между материалами перовскитного солнечного элемента необходимо обеспечить вертикальную ориентацию перовскитоподобных слоев, что также является сложной синтетической задачей. В связи с этим использование слоистых галогеноплюмбатов в составе ПСЭ на данный момент крайне осложнено и требует дополнительных исследований и разработок.

Важным аспектом, влияющим на свойства и стабильность гибридных перовскитов, являются условия синтеза перовскитов, такие как соотношения и тип прекурсоров, режим удаления растворителя (температура отжига, использование вакуума или медленная кристаллизация при комнатной температуре и пр.), использование дополнительных добавок или постобработки на функциональные свойства и стабильность гибридных

галогенопльомбатов. Например, в работе [122] было выявлено, что присутствие в образце непрореагировавшего  $PbI_2$  приводит к ускоренной деградации материала. Более того, авторы работы [123] продемонстрировали сильное влияние стехиометрии прекурсоров и состояния раствора перед нанесением на свойства материалов (энергия Урбаха, люминесцентный отклик материала и пр.), КПД ПСЭ и их стабильность. Также есть работы, где говорится, что перовскиты, полученные методом вакуумного напыления, обладают более высокой стабильностью за счет более низкой плотности дефектов в светопоглощающем материале [124]. Аналогичный результат с повышением стабильности перовскитов был достигнут благодаря введению в раствор смешаннокатионного  $MA_{0,25}FA_{0,75}PbI_3$  сверхстехиометричного хлорида метиламмония, выступающего в роли низкотемпературного «флюса», способствующего перекристаллизации пленки перовскита и увеличению среднего размера зерен [125]. В случае слоистых галогенопльомбатов была также продемонстрирована зависимость кристаллографической ориентации слоистой фазы в пленке от температуры наносимого раствора [126].

Таким образом, предыстория исследуемых образцов и условия их синтеза оказывают существенное влияние на стабильность гибридных галогенидных перовскитов и ПСЭ на их основе, что требует особого внимания при подготовке образцов и проведении сравнительного анализа их стабильности.

## 1.2 Перовскитные солнечные элементы

### 1.2.1 Общие принципы работы солнечных батарей и их классификация

Принцип работы любого солнечного элемента основан на *фотовольтаическом (фотоэлектрическом) эффекте*, заключающемся в трех последовательно протекающих процессах:

- 1) Поглощение квантов света полупроводниковым материалом и генерация фотовозбужденных носителей заряда и/или экситонов;
- 2) Разделение свободных носителей заряда с помощью гомо- или гетероперехода из одного или более полупроводников;
- 3) Сбор носителей заряда разного знака на противоположных частях устройства и образование разности потенциалов [127].

Исходя из этого, структура СЭ состоит из таких частей как (1) *светопоглощающий слой*, генерирующий фотовозбужденные носители заряда; (2) *зарядоселективные слои*, обладающие

выраженным типом проводимости по электронам (n-тип) и дыркам (p-тип); (3) два *электрода*, один из которых является прозрачным в области видимого излучения. При этом все солнечные элементы можно разделить на два основных типа по принципу действия: *диодный* и *экситонный*. Диодный тип СЭ является наиболее распространенным на рынке и основан на разделении фотовозбужденных носителей заряда на границе раздела двух полупроводников p- и n-типа (p-n переход). К диодным СЭ относятся все устройства на основе Si, Ge, GaAs, CIGS, CdTe и др. Если же в структуре солнечного элемента вместо p-n перехода используется тройной p-i-n гетеропереход из полупроводников соответствующего типа проводимости (где i – собственный полупроводник, выполняющий функцию светопоглощающего слоя), а в процессе фотовозбуждения СЭ в светопоглощающем материале генерируются экситоны, то такие устройства относятся к экситонному типу. Основными представителями экситонных СЭ являются перовскитные, органические, полимерные и сенсibilизированные красителем солнечные элементы [26]. Возникновение фототока в обоих типах СЭ обусловлено внутренним электрическим полем ( $V_{bi}$ ), которое в случае p-n перехода сосредоточено в узкой области контакта двух полупроводников, в то время как в p-i-n гетеропереходе искривление зон происходит по всей толщине собственного полупроводника (Рисунок 17). Данное различие приводит к отсутствию в p-i-n СЭ диффузионного вклада в транспорт фотовозбужденных носителей заряда, который в случае p-n перехода лимитирует фототок.

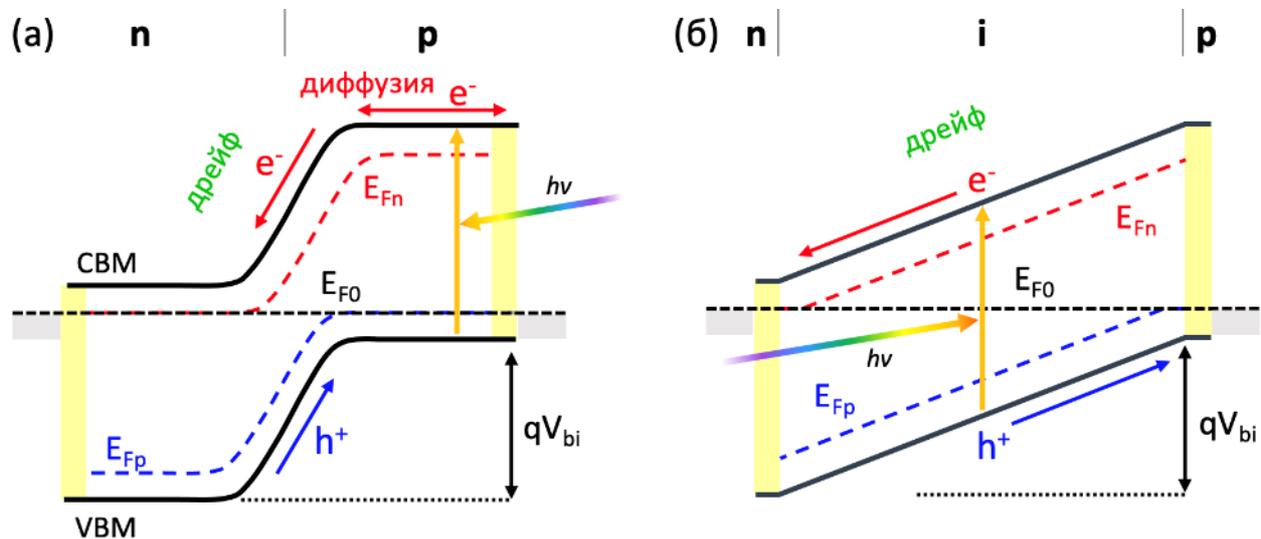


Рисунок 17. Зонные диаграммы солнечных элементов на основе p-n (а) и p-i-n (б) переходов под действием солнечного излучения, включенные в цепь в режиме короткого замыкания [128].  $E_{F0}$  – уровень Ферми,  $E_{Fn}$ ,  $E_{Fp}$  – квази-уровни Ферми для электронов и дырок соответственно.

Вне зависимости от типа СЭ для обеспечения максимальной эффективности устройства к светопоглощающему материалу предъявляют ряд требований: (а) высокий коэффициент

оптического поглощения, (б) низкая энергия связи экситона, (в) высокая подвижность носителей заряда, (г) длина свободного пробега носителей заряда, превышающая необходимую толщину светопоглощающего слоя, (д) ширина запрещенной зоны в диапазоне 0.8 – 1.8 эВ. Последнее требование следует из теоретических расчетов максимального КПД однопереходного солнечного элемента (предела Шокли-Квайссера), который определяется как суперпозиция восходящей зависимости разности потенциалов в устройстве от  $E_g$  и нисходящей зависимости количества поглощенного материалом солнечного света от его  $E_g$  [129]. Из предыдущего раздела литературного обзора можно сделать вывод, что гибридные галогенидные перовскиты  $APbI_3$  удовлетворяют всем критериям и являются наиболее перспективными светопоглощающими материалами, в то время как слоистые галогеноплюмбаты имеют ряд недостатков: (1) более высокая энергия связи экситонов, (2) более высокие значения  $E_g$ , возрастающие при уменьшении числа слоев  $n$ , а также (3) ограничение электронного транспорта в одном из трех направлений, требующее использовать вертикально-ориентированные пленки слоистой фазы.

### **1.2.2 Устройство ПСЭ и используемые материалы**

Перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) представляют собой тонкопленочные фотоэлектрические устройства третьего поколения на основе гибридных галогенидов двухвалентного свинца, в ряде случаев легированных различными элементами в катионные и анионные подрешетки [130]. ПСЭ обладают слоистой архитектурой, в структуру которой входят следующие типы материалов: прозрачный электрод ( $SnO_2:F = FTO$ ,  $In_2O_3:Sn = ITO$ ), электрон-проводящий материал (ЭПМ:  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ , производные фуллеренов и др.), светопоглощающий материал (гибридные перовскитоподобные соединения), дырочно-проводящий материал (ДПМ: органические молекулы, напр. *spiro-OMeTAD*; полимеры, напр. *PEDOT:PSS*; неорганические полупроводники  $p$ -типа, напр.  $CuI$ ,  $CuSCN$ ,  $NiO_x$ ) и непрозрачный задний электрод ( $Au$ ,  $Ag$ ,  $Al$ , углерод). Схемы трех основных архитектур ПСЭ представлены на рисунке 18, из которого видно, что порядок следования полупроводниковых слоев  $p$ - и  $n$ -типа относительно прозрачного электрода определяет архитектуру устройства: прямую (б) или инвертированную (в). В свою очередь, морфология ближайшего к прозрачному электроду селективного слоя – мезопористая (а) или компактная (б, в), дополнительно указывает на модификацию солнечного элемента – мезопористую или планарную, соответственно.

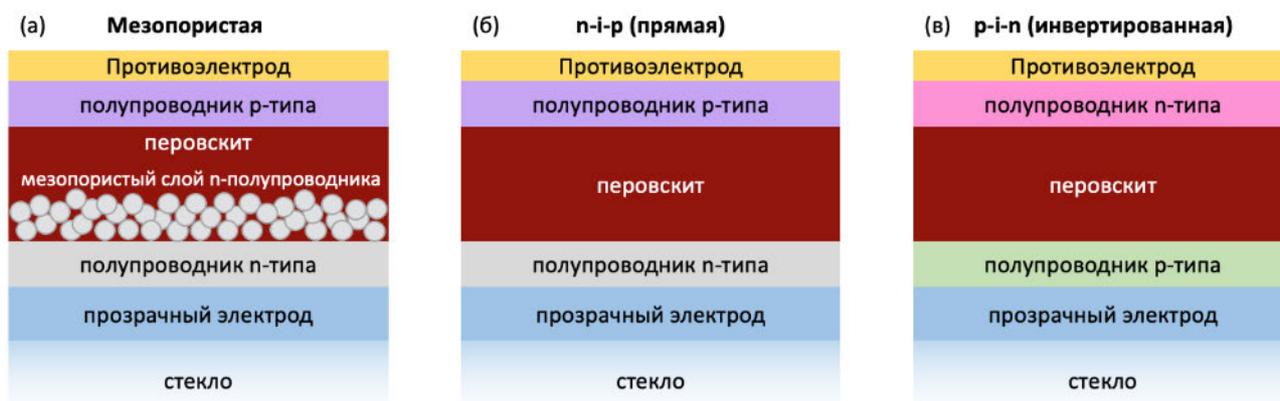


Рисунок 18. Схемы трех основных архитектур ПСЭ: (а) прямой мезопористой, (б) прямой планарной, (в) инвертированной планарной [131].

Существование мезопористых архитектур ПСЭ исторически обусловлено наследованием перовскитными солнечными элементами структуры ячеек Гретцеля, в которых сенсублизированный красителем мезопористый электрон-проводящий слой из диоксида титана используется для эффективного повышения площади контакта красителя с  $\text{TiO}_2$  [132]. В области ПСЭ также долгое время считалось, что наличие мезопористого электрон- или дырочно-проводящего слоя существенно повышает эффективность экстракции фотосгенерированных носителей заряда из перовскитного материала в селективный полупроводник, тем самым повышая КПД устройства [133]. Однако недавние исследования показали, что длина пробега как электронов, так и дырок в гибридных перовскитах семейства  $\text{APbX}_3$  достаточно велика для эффективного транспорта свободных носителей заряда к селективным слоям через пленку перовскита толщиной 300-500 нм и может достигать единиц мкм для тонких пленок [134] и десятков мкм для монокристаллов [135–137]. Более того, известны сборки солнечных элементов, которые вовсе не содержат в себе электрон-проводящего [138] или дырочно-проводящего материала [139], характеризующиеся при этом существенно более низкими значениями КПД.

Генерация экситона (электростатически связанной пары электрона и дырки) происходит в перовскитном материале при поглощении фотонов света с  $E > E_g$  перовскита, после чего реализуется разрыв экситонной пары и транспорт свободных носителей заряда разного знака внутри солнечного элемента через зарядоселективные слои к противоположным электродам благодаря разнице в положениях краев зон соседних материалов. Пространственное разделение возбужденных носителей заряда всегда конкурирует с процессами их рекомбинации внутри светопоглощающего материала, снижая КПД устройства [140]. Однако стоит отметить, что в случае гибридных 3D перовскитов  $\text{APbX}_3$  энергия связи экситона находится в диапазоне 10 - 50 мэВ при комнатной температуре [141], то есть имеет тот же порядок величины, что и тепловая энергия  $kT = 25.7$  мэВ при 298К, благодаря чему

транспорт свободных носителей заряда в галогенидных перовскитах протекает эффективно. Также важную роль в предотвращении рекомбинации свободных носителей заряда играет правильное расположение краев зон зарядоселективных материалов относительно краев зон перовскита. Для эффективного транспорта электронов должно выполняться условие  $E_{\text{CBM}}(\text{перовскит}) > E_{\text{CBM}}(\text{ЭПМ}) > E_{\text{CBM}}(\text{электрод})$ , а для транспорта дырок:  $E_{\text{VBM}}(\text{перовскит}) < E_{\text{VBM}}(\text{ДПМ}) < E_{\text{VBM}}(\text{электрод})$ . Помимо этого, необходимо обеспечить энергетический барьер для обратного транспорта электронов и дырок в ДПМ и ЭПМ соответственно.

На рисунке 19 приведены относительные положения краев зон для наиболее часто используемых в составе ПСЭ вспомогательных материалов в сравнении с некоторыми представителями класса гибридных галогеноплюмбатов разной размерности и состава. Видно, что лишь немногие составы галогеноплюмбатов удовлетворяют критерию по ширине запрещенной зоны  $< 1.8$  эВ, ограничивая тем самым доступный набор катионов и анионов до MA, FA, Cs (и их смесей) и I, Br (Br  $< 50\%$  от суммы анионов), соответственно. В случае слоистых йодоплюмбатов число слоев  $n$  должно быть  $\geq 4$ , при этом выбор катионов в межслоевом пространстве практически не ограничен, в отличие от малоразмерных катионов, стабилизирующих перовскитоподобные слои.

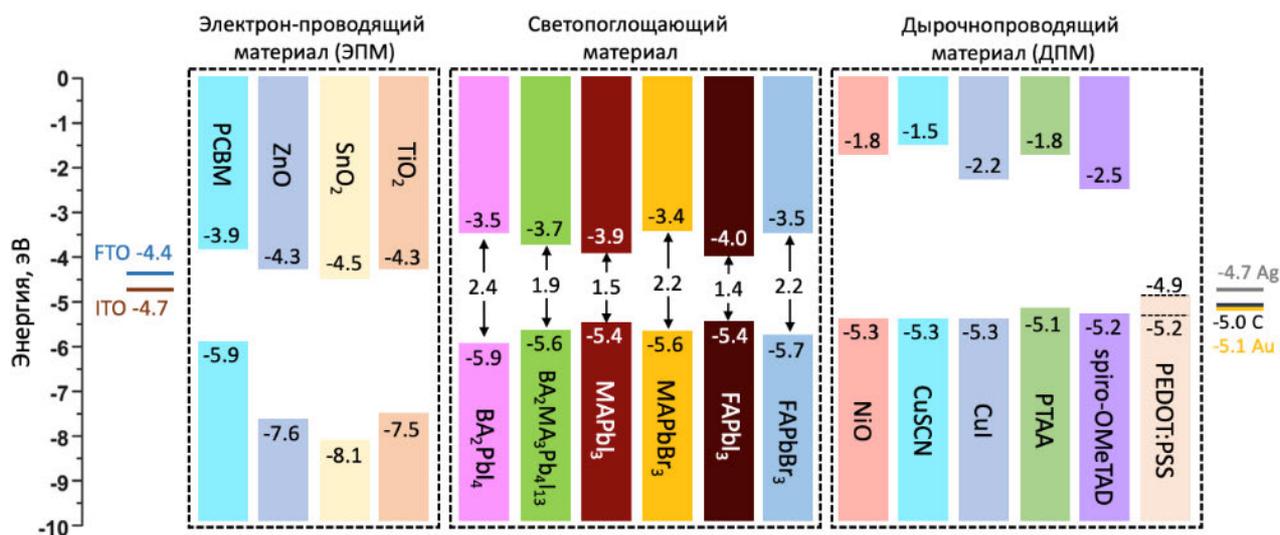


Рисунок 19. Суммарная энергетическая диаграмма положения краев зон для 3D и 2D перовскитов разного состава, а также различных электрон-проводящих и дырочнопроводящих материалов [20,142–144].

### 1.2.3 Характеризация солнечных элементов

Одним из основных показателей качества солнечной батареи является коэффициент полезного действия (КПД). В дополнение к КПД также определяются такие характеристики СЭ, как ток короткого замыкания ( $J_{\text{sc}}$ ), напряжение открытой цепи ( $V_{\text{oc}}$ ) и «фактор заполнения» (FF). Все перечисленные параметры определяются из кривой вольтамперной характеристики

(ВАХ), полученной для солнечного элемента, облучаемого источником света с известными характеристиками (как правило, используется симулятор солнечного излучения мощностью 100 мВт/см<sup>2</sup> и фильтром АМ 1.5G). На рисунке 20 показано, как определить  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , ток и напряжение максимальной мощности ( $I_{mp}$  и  $V_{mp}$  соответственно), а также максимальную мощность СЭ ( $P_{max} = V_{mp} \times J_{mp}$ ). При определении  $P_{max}$  (мВт/см<sup>2</sup>) используется плотность тока  $J_{mp}$  в мА/см<sup>2</sup>, равная отношению тока  $I_{mp}$  к площади  $A$ , поскольку для корректного измерения и расчета КПД солнечного элемента необходимо учитывать площадь металлического электрода и соответствующую ему площадь засветки устройства. Фактор заполнения отражает «идеальность» ВАХ солнечного элемента и определяется как отношение:

$$FF = \frac{V_{mp} \times J_{mp}}{V_{oc} \times J_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (3)$$

КПД, в свою очередь, рассчитывается по следующей формуле:

$$\text{КПД}(\%) = \frac{P_{max}}{P_{sun}} \times 100 \quad (4)$$

где  $P_{sun}$  – мощность солнечного излучения с известными характеристиками (в случае стандартизованного АМ 1.5G симулятора  $P_{sun} = 100$  мВт/см<sup>2</sup>).

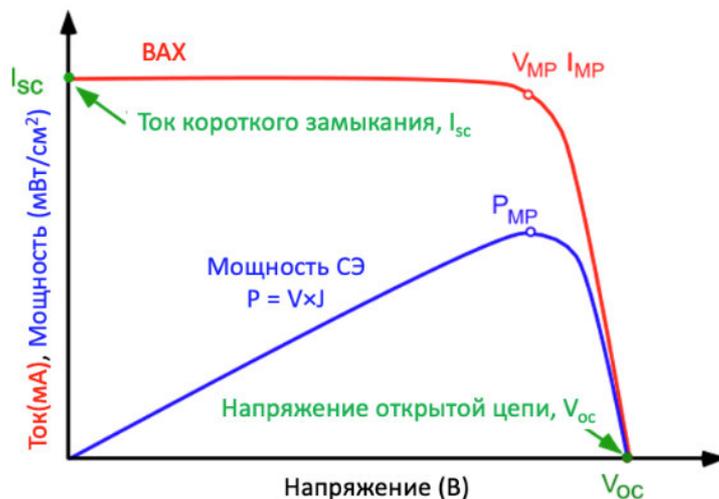


Рисунок 20. Пример вольтамперной кривой (красная линия) и кривой мощности (синяя линия) солнечного элемента с указанием основных характеристик устройства [145].

Также важно отметить, что величины  $J_{sc}$  и  $V_{oc}$  отражают не только рабочие параметры устройства, но и фундаментальные характеристики составляющих его материалов и качество интерфейсов. Так, плотность тока короткого замыкания определяется скоростью генерации носителей заряда  $G$  и длинами свободного пробега электронов ( $L_n$ ) и дырок ( $L_p$ ):

$$J_{sc} = qG(L_n + L_p) \quad (5)$$

В свою очередь, напряжение открытой цепи зависит от таких параметров, как температура  $T$ , фактор идеальности  $n$ , темновой ток насыщения  $I_0$  и фототок  $I_L$ :

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (6)$$

Фактор идеальности отражает, насколько близко измеряемый солнечный элемент соответствует уравнению идеального диода, и зависит от механизмов рекомбинации, протекающих в устройстве. Так, в идеальном диоде ( $n = 1$ ) считается, что все процессы рекомбинации протекают по межзонному механизму и механизму Шокли-Рида-Холла (рекомбинация через ловушки в запрещенной зоне) и лимитируются неосновными носителями заряда. В случае увеличения уровня инжекции, рекомбинация становится лимитирована по основными носителям заряда и фактор  $n$  становится равен 2, а при возникновении Оже-рекомбинации  $n = 2/3$ . Также на процесс транспорта носителей заряда сильно влияет качество интерфейса между полупроводниками и наличие обедненной области [146].

#### 1.2.4 Условия эксплуатации ПСЭ

Солнечные батареи неизбежно подвергаются одновременному воздействию различных факторов окружающей среды, к которым они должны быть устойчивы в течение длительного периода эксплуатации (до 20 лет, как принято в случае кремниевых СЭ). Первым и самым главным типом воздействия на СЭ является солнечное излучение. Солнце представляет собой постоянный источник электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн, максимальная интенсивность которого приходится на видимую часть спектра (Рисунок 21). В стандартных лабораторных условиях принято использовать симуляторы солнца, снабженные фильтром AM1.5G, выдающие мощность  $100 \text{ мВт/см}^2$ , равную одному «солнцу». Однако в реальных условиях мощность солнечного излучения может быть как выше этого значения, так и значительно ниже из-за облачности, разного времени суток и т.д.

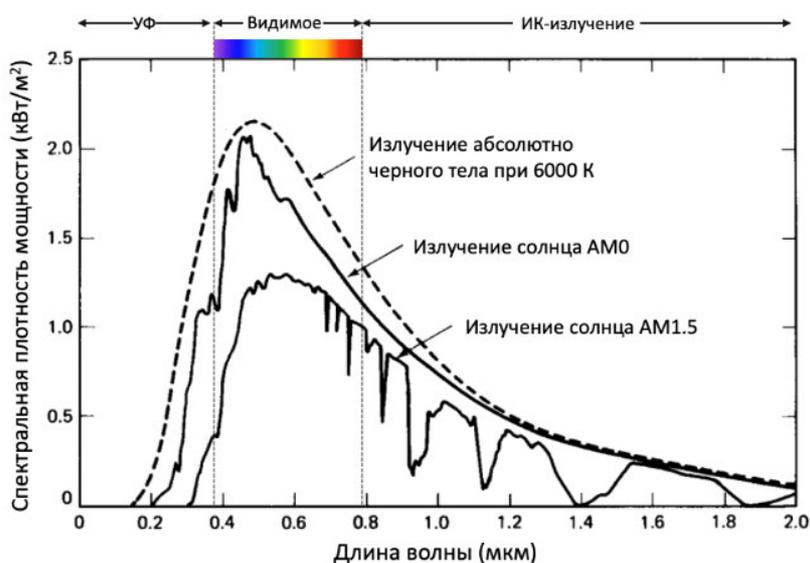


Рисунок 21. Спектр Солнца у поверхности Земли (AM1.5) и за пределами атмосферы Земли (AM0), а также спектр излучения абсолютно черного тела при 6000 К.

Прямым следствием облучения Земли солнечным светом является повышение температуры почвы и воздуха у ее поверхности в соответствии с уровнем инсоляции (солнечного облучения). В течение суток температура растет к полудню, после чего постепенно снижается до минимума в ночное время суток. В зависимости от климата суточная амплитуда температур может варьироваться в диапазоне от 10°C (тропический климат) до 30°C (пустыня). К суточным колебаниям также добавляются температурные колебания в течение года, пример которых для Москвы представлен на рисунке 22. В результате абсолютные значения температур могут изменяться в широком диапазоне от +85°C до -50°C и даже ниже в условиях открытого космоса. Это может влиять не только на КПД перовскитных солнечных батарей [147], но и на фазовый состав входящих в структуру материалов (например, гибридный перовскит  $\text{MAPbI}_3$  претерпевает фазовый переход из тетрагональной модификации в ромбическую при -103°C [148]).

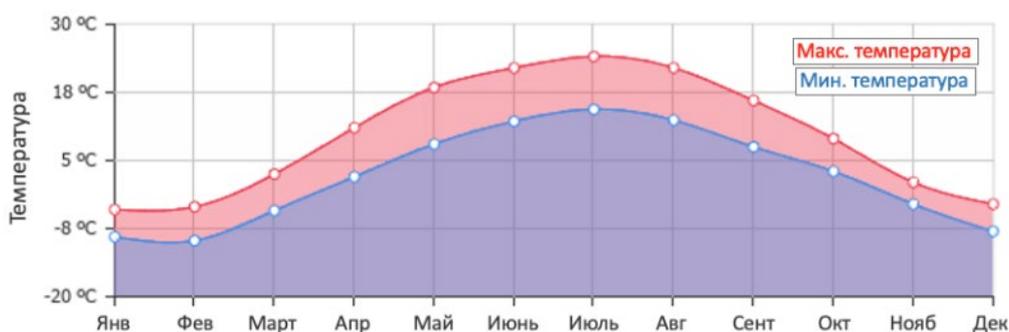


Рисунок 22. Годовой ход температуры в Москве в максимальных (красный) и минимальных (синий) значениях.

Еще одним неизбежным фактором эксплуатации солнечных батарей является присутствие молекул кислорода и воды в атмосфере. И если содержание  $\text{O}_2$  в атмосфере остается неизменным для любого климата и времени суток, то относительная влажность воздуха может изменяться в диапазоне 10-100%. Также дополнительным фактором являются жидкие и твердые осадки (дождь, снег, град), способные физически повредить материалы СЭ. Наиболее эффективным подходом к минимизации как окисления материалов СЭ, так и прямого контакта с водой является герметизация солнечных панелей полимерными или стеклянными пластинами с использованием различных герметиков и эпоксидных смол [149]. Важной характеристикой герметиков является низкая проницаемость к молекулам кислорода и воды [8].

Также не последнее место среди факторов, приводящих к деградации СЭ разных типов, занимает внутренняя разность потенциалов, способная провоцировать ионную диффузию и протекание электрохимических реакций вблизи электродов [150]. Известно, что солнечный элемент может находиться в разных режимах эксплуатации: короткого замыкания (КЗ),

открытой цепи (ОЦ) и в точке максимальной мощности (ТММ) (Рисунок 23(б)). Режим КЗ характеризуется максимальной величиной внутреннего электрического поля и протекающего тока, нулевым расщеплением квази-уровней Ферми (напряжение между электродами = 0), а также низкой концентрацией носителей заряда внутри устройства (Рисунок 23(а)). В режиме ОЦ, наоборот, отсутствует электрический ток из-за выравнивания краев зон (Рисунок 23(в)), возникает максимальное расщепление квази-уровней Ферми, соответствующее величине  $V_{oc}$  в устройстве, а концентрация носителей заряда значительно возрастает. Режим ТММ занимает некоторую промежуточную позицию между двумя крайними состояниями СЭ (Таблица 2) [150].

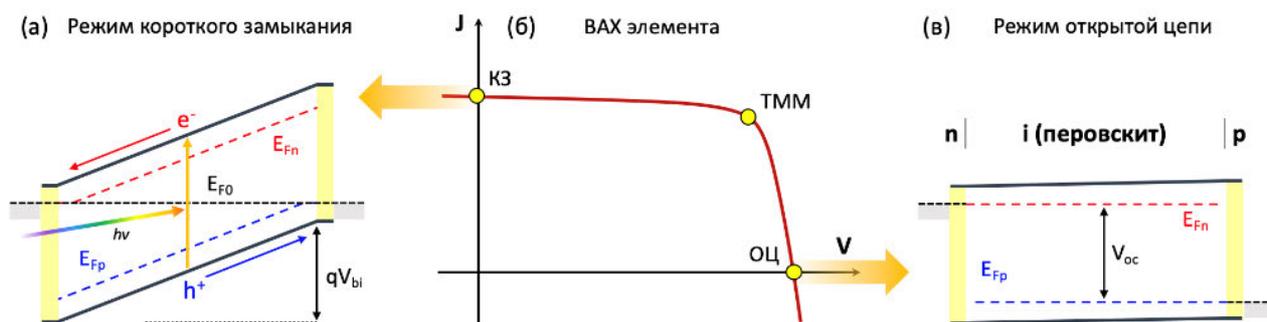


Рисунок 23. (а) Зонная диаграмма  $p$ - $i$ - $n$  перехода внутри СЭ в условиях короткого замыкания (а) и холостого хода (б) с указанием всех протекающих процессов дрейфа и диффузии электронов и дырок [145].

Таблица 2. Сравнение характеристик СЭ в зависимости от режима включения в цепь.

	Короткое замыкание	Максимальная мощность	Открытая цепь
Электрическое поле ( $E_{bi}$ )	$E_{bi}$ максимальное	$E_{bi}$ высокое	$E_{bi} = 0$
Ток (I)	$I_{sc}$ – максимальный ток	$I_{mp}$ – высокий ток ( $I_{mp} \lesssim I_{sc}$ )	$I = 0$
Напряжение (V)	$V = 0$	$V_{mp}$ – высокое напряжение ( $V_{mp} \lesssim V_{oc}$ )	$V_{oc}$ – максимальное напряжение
Концентрация н.з. (n)	Низкая концентрация н.з. внутри СЭ	Низкая концентрация н.з. внутри СЭ	Высокая концентрация н.з. внутри СЭ

Таким образом, солнечные элементы постоянно подвергаются комплексному воздействию таких факторов эксплуатации, как перепады температур, солнечное излучение, режим включения в цепь, окисление материалов устройства и их контакт с молекулами воды. Уже сейчас существуют подходы к герметизации СЭ, позволяющие свести к минимуму

последние два фактора. Тем не менее, остальные типы воздействия на солнечный элемент можно отнести к неизбежным факторам эксплуатации, что требует разработки оптимальных подходов к стабилизации материалов, входящих в состав СЭ, и устройства в целом. Также важным вопросом на данный момент является разработка или оптимизация уже существующих протоколов тестирования стабильности перовскитных солнечных элементов, позволяющие учитывать особенности СЭ и его отклика на те или иные факторы воздействия.

### **1.2.5 Критерии оценки стабильности ПСЭ**

Поскольку любой солнечный элемент подвергается комплексному воздействию различных факторов, описанных выше, длительная стабильность устройства к каждому из них является необходимым условием перед масштабным производством соответствующих солнечных панелей. На текущий момент стандартом индустрии является срок службы СЭ 10-25 лет с сохранением КПД в пределах 80% от исходного (т.н. параметр  $T_{80}$ ). Помимо КПД, для более детального анализа стабильности устройств и поиска причин их деградации также изучается изменение таких характеристик СЭ, как  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  и FF.

Сертификация фотоэлектрических преобразователей представляет собой многоступенчатую последовательность стандартизованных испытаний, симулирующих реальные условия эксплуатации устройств, а в некоторых случаях представляющих собой тесты для их ускоренной деградации. Протоколы таких испытаний разрабатываются отдельно для каждого типа СЭ с учётом особенностей возможных механизмов их деградации, выявленных экспериментально. Наиболее актуальные протоколы стандартизированных испытаний стабильности кремниевых и тонкоплёночных (CIGS, CdTe и др.) солнечных батарей описаны в протоколах IEC 61215-2:2016 [15,17]. Однако набор протоколов IEC 61215 не является универсальным и, в частности, оказался неподходящим для органических солнечных элементов (ОСЭ). Поэтому в 2011 году группа ученых сформулировала по итогам первых трех проведенных Международных саммитов по стабильности органических солнечных батарей (ISOS) универсальный набор тестов стабильности ОСЭ [16]. Протоколы ISOS представляют собой комбинацию тестов на стабильность в темновых условиях, к окружающей среде, термическому циклированию, а также к комбинации влажности, нагрева и солнечного света. Данный стандарт тестирования также не является универсальным и должен комбинироваться со стандартами IEC при выводе органических батарей на рынок.

Тем не менее, протоколы ISOS стали основой для разработки аналогичных стандартов тестирования стабильности перовскитных СЭ ввиду схожести в строении ПСЭ и ОСЭ. Как результат, в 2020 году была опубликована статья с расширенным набором тестов ISOS для ПСЭ, представленная в адаптированном виде в таблице 15 (Приложение А) [14].

Каждый протокол состоит из трех тестов с возрастающей сложностью и, как видно из таблицы 16, основной массив протоколов перешел из предыдущей версии стандартов ISOS для ОСЭ. Однако добавились два принципиальных для ПСЭ протоколов: тестирование стабильности ПСЭ к воздействию электрической нагрузки при включении в цепь в разных режимах (ISOS-V) и циклирование ПСЭ под солнечным излучением с чередованием света и темноты (ISOS-LC). Первый тип теста обусловлен склонностью гибридных галогеноплюмбатов к возникновению ионной проводимости как под действием электрического поля, так и под действием света [151]. Второй протокол ISOS-LC необходим для анализа обратимости фотоиндуцированных процессов уменьшения и/или увеличения КПД, многократно наблюдаемого в различных работах о стабильности ПСЭ [152,153].

Стоит отметить, что данный консенсус может претерпевать дальнейшие изменения по мере накопления новых результатов испытаний перовскитных элементов и модулей как в лабораторных условиях, так и в реальных, а также получения новых знаний о возможных механизмах деградации материалов ПСЭ. Более того, многослойная структура перовскитного солнечного элемента в ряде случаев не позволяет однозначно определить причины падения характеристик устройства только по зависимостям КПД,  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  и FF от времени. Необходимо учитывать весь комплекс процессов, которые могут протекать в ПСЭ в ходе его деградации. На данный момент известно большое количество вариантов сборки ПСЭ с использованием различных материалов, блокирующих слоев и добавок. Но среди всего многообразия стоит выделить две основные архитектуры ПСЭ: прямую архитектуру на основе FTO/SnO<sub>2</sub> и органического p-полупроводника поверх перовскита, являющуюся наиболее эффективной и стабильной, а также инвертированную архитектуру, которую многие группы ученых пытаются оптимизировать под гибкие солнечные элементы. К уязвимым с точки зрения деградации материалам относятся: (1) гибридные перовскиты, (2) органические полупроводники p- и n-типа, (3) металлические электроды, (4) некоторые типы неорганических полупроводников (напр. CuI, CuSCN).

При этом наименее стабильным материалом в составе ПСЭ чаще всего становится гибридный перовскит и органический полупроводник p-типа (например, spiro-OMeTAD) [154,155]. Так, было обнаружено, что выделяющиеся в процессе деградации перовскита продукты провоцируют дополнительное разрушение соседних слоев ПСЭ. При этом тонкая пленка светопоглощающего материала полностью теряет сплошность и изначальную морфологию, что хорошо видно на изображениях РЭМ, снятых со сколов ПСЭ, подвергнутых непрерывному воздействию солнечного света мощностью 100 мВт/см<sup>2</sup> и умеренным температурам не более 85°C в течение 20 - 72 часов (Рисунок 24) [156,157]. На левой части рисунка 24 можно также наблюдать разрушение серебряного электрода (области деградации

обозначены белыми овалами) и слоя органического p-полупроводника spiro-OMeTAD (обозначение белыми квадратами), которое, вероятнее всего, обусловлено воздействием продуктов распада перовскита на данные материалы (внешние факторы в виде кислорода и воды в данном случае исключены, так как ПСЭ был предварительно герметизирован в инертной атмосфере). Данные, приведенные на рисунке, являются достаточно типичными и похожие эффекты описаны в целом ряде работ [156–158].

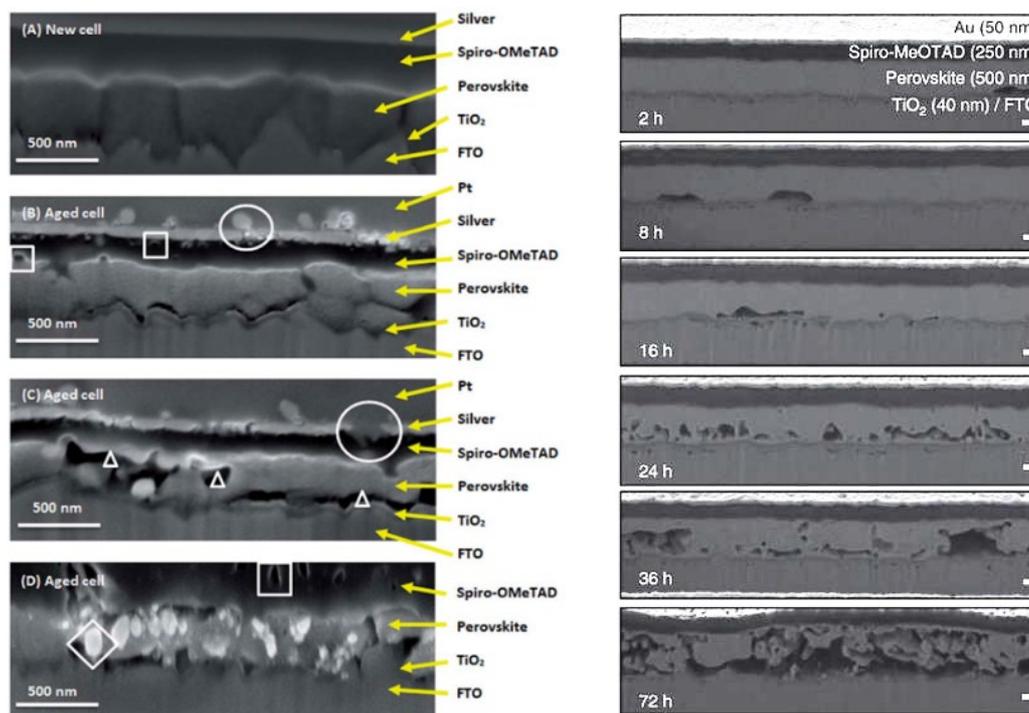


Рисунок 24. Микрофотографии сколов ПСЭ до и на разных стадиях ресурсных испытаний (облучение симулятором солнца, температура устройства в диапазоне 40 - 85°C), взятые из работ [156] (слева) и [157] (справа).

В литературе описано несколько возможных механизмов деградации гибридных перовскитов в зависимости от внешних и внутренних условий проведения испытаний стабильности материала или устройства, которые подробно будут рассмотрены в следующем разделе 1.3 литературного обзора.

### 1.2.6 Влияние режима включения в цепь на стабильность ПСЭ

Как уже было отмечено выше, солнечный элемент постоянно находится в одном из возможных режимов включения в цепь: короткого замыкания, открытой цепи или в точке максимальной мощности, описанных в разделе 1.2.4. В результате длительного выдерживания СЭ в одном из режимов могут происходить такие процессы, как генерация дефектов в материале, ионная миграция, рекомбинация носителей зарядов на ловушках и интерфейсах, а также электрохимические реакции. Поскольку режим КЗ характеризуется максимальным

электрическим полем внутри СЭ и минимальной концентрацией носителей заряда (Таблица 2), основным нежелательным процессом становится ионная миграция, провоцирующая возникновение компенсирующего поля ( $E = E_{bi} - E_{ion}$ ) и образование петли гистерезиса на кривых ВАХ в случае внутренней миграции (в рамках одного слоя)[159] и приводящая к разрушению материалов устройства в случае внешней миграции (между слоями СЭ), которая наблюдается не только в ПСЭ[160], но и в элементах другого типа (например, кремниевых СЭ [161]). С другой стороны, уменьшение внутреннего поля и рост концентрации носителей заряда внутри устройства при переключении СЭ в режим ОЦ приводит к усиленному дефектообразованию в материалах солнечного элемента, а также к увеличению вероятности образования радикалов (напр., активных форм кислорода  $O_2^-$ ) [150].

Важнейшим вопросом в данной области является определение критических факторов, приводящих к необратимой деградации устройства, а также ключевых механизмов, стоящих за падением КПД. И, как было показано в ряде работ, наиболее сильное падение КПД ПСЭ чаще всего наблюдается для устройств в режиме открытой цепи, в то время как режимы КЗ и ТММ оказывают гораздо меньшее влияние на скорость деградации ПСЭ (Рисунок 25(а, б)). Интересно отметить, что режим ОЦ приводит к ускоренной деградации не только перовскитных СЭ, но и элементов других типов: CdTe, CuInSe<sub>2</sub>, a-Si:H, кремниевых СЭ, сенсibilизированных красителем и органических СЭ [150,161].

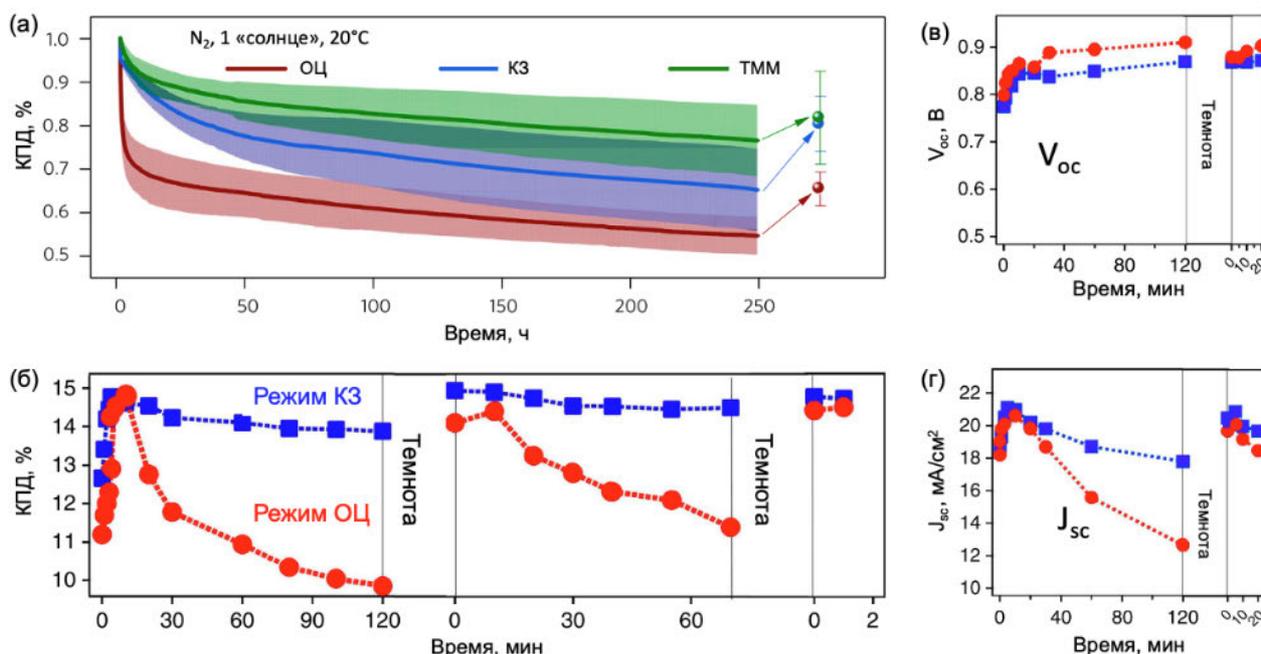


Рисунок 25. (а, б) Временные зависимости КПД ПСЭ при облучении устройства в трех разных режимах эксплуатации: открытой цепи (красный), короткого замыкания (синий) и в точке максимальной мощности (зеленый). (в, г) Соответствующее изменение  $V_{oc}$  (в) и  $J_{sc}$  (г) во времени. Данные взяты из работ [153] (а) и [162] (б-г).

Исходя из данной закономерности можно сделать предположение, что генерация дефектов в материалах СЭ под воздействием высокой концентрации носителей заряда является определяющим фактором деградации СЭ разных типов, включая ПСЭ. В пользу этой гипотезы выступают данные о преимущественном падении тока короткого замыкания ПСЭ в режиме ОЦ с сохранением напряжения открытой цепи примерно на одном уровне (Рисунок 25(в, г)). Падение тока объясняется уменьшением концентрации подвижных носителей заряда из-за их локализации на дефектных уровнях разной глубины [162]. В свою очередь, снижение  $V_{oc}$  в устройстве главным образом приписывают увеличению вклада поверхностной рекомбинации на интерфейсах, следствием чего становится снижение концентрации носителей заряда и уменьшение расщепления квази-уровней Ферми [159].

Важно отметить, что снижение рабочих характеристик перовскитного солнечного элемента в процессе его эксплуатации может быть обратимым в рамках периодического цикла день/ночь [152]. Это вероятнее всего обусловлено обратимой ионной миграцией в светопоглощающем слое под действием внутреннего электрического поля, которое заметно снижается в темновых условиях. Данную особенность ПСЭ также необходимо учитывать как при проектировании солнечных панелей, так и при разработке протоколов по исследованию стабильности устройств и составляющих материалов.

На практике в солнечных элементах происходит совокупность различных процессов, которые могут приводить к возникновению петли гистерезиса на кривых ВАХ, снижающей один или несколько параметров ВАХ: FF,  $V_{oc}$  и  $J_{sc}$  [163]. Чаще всего петля гистерезиса возникает при прямом сканировании СЭ с 0В до значения  $V_{oc}$ , в то время как обратное сканирование в большинстве случаев дает более идеальную кривую ВАХ и более высокий КПД соответственно (Рисунок 26(а)). Это связано в первую очередь с ионной миграцией внутри перовскитного слоя, которая возникает под действием внутреннего электрического поля  $E_{bi}$  внутри СЭ в режиме короткого замыкания (Рисунок 26(б)). В результате, заряженные частицы внутри перовскитного слоя накапливаются на соответствующих границах раздела с перовскитом, что ведет к локальному искривлению краев зон и возникновению энергетических барьеров для транспорта носителей заряда через интерфейс ДПМ-перовскит (Рисунок 26(б-г)).

Авторы работы [159] провели расчет теоретических кривых ВАХ с учетом различных вкладов и обнаружили, что уменьшение напряжения открытой цепи главным образом обусловлено вкладом поверхностной рекомбинации носителей заряда, а не ионной миграцией (Рисунок 26(а)). Как результат, по совокупности нескольких опубликованных работ можно сделать вывод о том, что гистерезис ВАХ ПСЭ обусловлен наличием в системе одновременно

и подвижных ионов, и рекомбинации носителей заряда на интерфейсах и/или на дефектных уровнях [159,163].

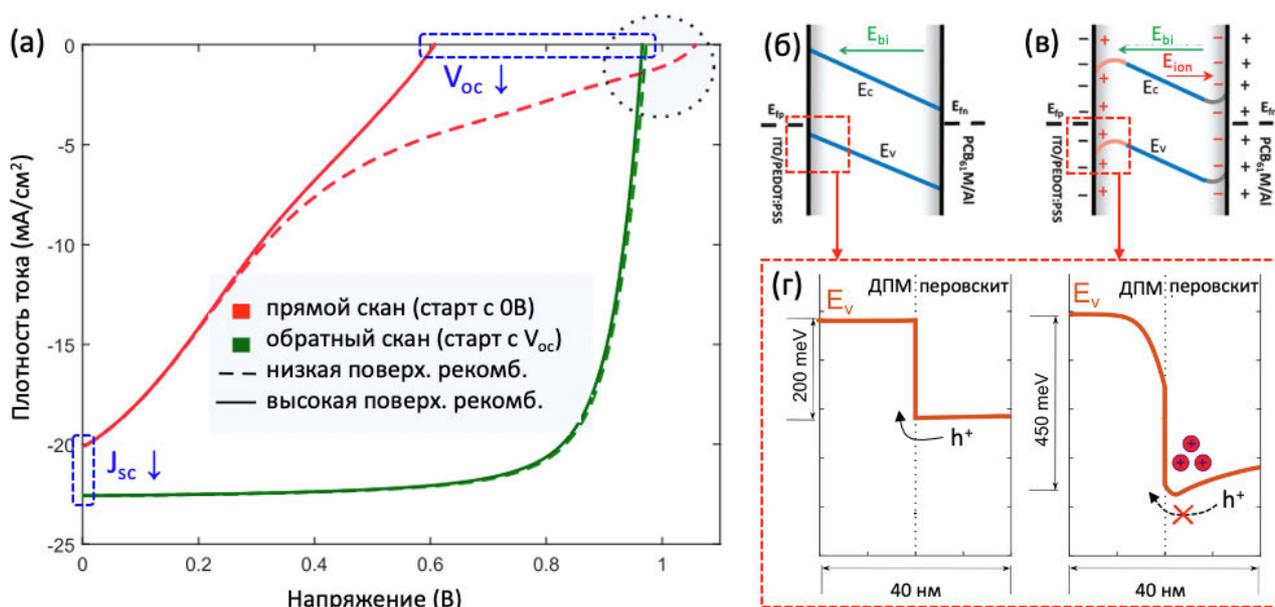


Рисунок 26. (а) Симулированные кривые ВАХ для прямого и обратного сканирования в случае высокой и низкой поверхностной рекомбинации. (б, в) Схематичные зонные диаграммы для ПСЭ в режиме КЗ в случае отсутствия ионной миграции (б) и после накопления заряженных частиц вдоль обоих интерфейсов (в). (г) Увеличенные области границы раздела ДПМ-перовскит для обоих случаев [159,164].

### 1.2.7 Влияние сборки модулей на стабильность ПСЭ

Помимо влияния эксплуатационных факторов, немаловажную роль в стабильности ПСЭ играет процесс сборки солнечного элемента, взаимодействие материалов ПСЭ друг с другом, а также инертность соседних материалов внутри устройства к возможным продуктам их деградации. Поскольку сборка ПСЭ происходит послойно, то процедура нанесения каждого материала может потенциально влиять на нижележащий функциональный слой. В качестве примера рассмотрим процедуру нанесения диоксида титана (неорганический электрон-проводящий материал), которая включает в себя отжиг полученной тонкой пленки TiO<sub>2</sub> при температуре 450°C в течение нескольких часов. Данные условия отжига являются несовместимыми с такими материалами ПСЭ, как гибридный перовскит и большинство органических полупроводников (напр. spiro-OMeTAD, РТАА = политриариламин и др.). Это делает невозможным нанесение тонких пленок TiO<sub>2</sub> поверх данных функциональных слоев, например, для сборки инвертированных ПСЭ. Но если нанесение слоя TiO<sub>2</sub> можно проводить на первом этапе сборки ПСЭ (до нанесения перовскита и последующих материалов), то процедура герметизации солнечных модулей проводится только на собранных устройствах. При этом некоторые методы герметизации проводятся при нагреве устройства до 140-160°C

или облучении УФ-светом в течение 5-10 минут, что может существенно повлиять на материалы ПСЭ и снизить стабильность устройства [165]. Менее очевидное воздействие на материалы ПСЭ происходит в ходе сборки устройства по стандартным методикам с использованием растворного нанесения органических и некоторых неорганических функциональных слоев. На текущий момент в литературе практически отсутствует информация о влиянии некоординирующих растворителей (толуол, этилацетат, хлорбензол, диоксан и др.), используемых для нанесения селективных слоев поверх перовскита на функциональные свойства последнего. Однако согласно экспериментальным данным, полученным в рамках текущей работы, некоторые растворители, используемые при сборке ПСЭ, в значительной степени воздействуют на гибридный перовскит MAPbI<sub>3</sub> даже при кратковременном взаимодействии паров растворителя с тонкой пленкой светопоглощающего материала [166].

### **1.2.8 Взаимодействие материалов ПСЭ друг с другом**

Даже при выполнении условия существования идеальной методики нанесения всех слоев в перовскитном солнечном элементе, на стабильность устройства может повлиять взаимодействие соседних материалов или продуктов их деградации [167]. Примером такого взаимодействия является пара TiO<sub>2</sub>/перовскит, в которой диоксид титана под действием УФ излучения внутри солнечного спектра может играть роль фотокатализатора, способствуя окислению перовскита активными формами кислорода с образованием летучих продуктов распада (например, схематично  $O_2 + e \rightarrow O_2^-$ ;  $2I^- - 2e \rightarrow I_2$ ;  $2CH_3NH_3^+ + O_2^- \rightarrow H_2O + 2CH_3NH_2 \uparrow$ ) [168]. Данную проблему можно решить тремя способами: добавить к ПСЭ УФ-фильтр или материал, переизлучающий УФ в видимое излучение [169], нанести на интерфейс TiO<sub>2</sub>/перовскит блокирующий слой (напр. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [168]), или заменить диоксид титана на менее фотоактивный электрон-проводящий материал (напр. SnO<sub>2</sub> [170]). Другим примером является взаимодействие металлического электрода (Al, Ag, Au) с гибридным перовскитом. Согласно литературным данным, это взаимодействие может протекать по двум механизмам: реакция металла (Ag, Al, Cu) с йодсодержащими продуктами распада перовскита (HI, I<sub>2</sub>) с образованием иодида соответствующего металла [171] и диффузия атомов металла (например, Au) к слою перовскита [172]. Однако авторы работы [172] не обсуждают причины наблюдаемой миграции золота внутри ПСЭ, оставляя вопрос открытым. Это обусловило актуальность проведения детального исследования химических аспектов деградации золота в присутствии перовскита в рамках данной работы. Для полноты исследования в данный блок работ было добавлено изучение процессов химической коррозии медного электрода, используемого в прямых и инвертированных ПСЭ, продуктами распада перовскита.

Таким образом, процессы деградации в собранном устройстве происходят сложнее и под воздействием большего количества факторов в сравнении с деградацией самого перовскита. В перовскитном солнечном элементе деградации подвержены сразу несколько функциональных материалов: светопоглощающий перовскитный слой, органические селективные слои, некоторые типы неорганических электрон- и дырочно-проводящих материалов, а также металлические электроды. При этом на деградацию ПСЭ влияет целая совокупность факторов, выделить среди которых ключевые является весьма сложной задачей. В то же время, несомненно, ключевым для анализа и управления процессами деградации является исследование физико-химических факторов и механизмов деградации самих гибридных перовскитов, что может позволить разработать эффективные подходы к улучшению стабильности ПСЭ.

### **1.3 Стабильность и механизмы деградации гибридных перовскитов**

#### **1.3.1 Основные методы исследования стабильности гибридных перовскитов**

Как было показано в предыдущих разделах, перовскитные материалы обладают рядом структурно-химических особенностей, одним из которых является «мягкая» кристаллическая решетка из-за наличия в структуре лабильного органического компонента и легко поляризуемого йода. Как правило, деградация гибридных йодоплюмбатов представляет собой комплекс процессов, отражающихся в изменении оптических и электронных свойств материала, его кристаллической структуры, морфологии и химического состава. При этом, как и в случае ПСЭ, возникает серьезная проблема в выборе релевантных методов анализа протекающих процессов деградации перовскитов, связанная с высокой чувствительностью данного класса материалов к внешним воздействиям, а также к его предыстории (метод синтеза, условия постобработки, атмосфера синтеза и др.).

Одним из наиболее распространенных методов исследования процессов деградации в кристаллах и тонких пленках полупроводников является **фотолюминесцентная спектроскопия (ФЛ)**, включая стационарный и времяразрешенный режимы. Однако в случае гибридных йодоплюмбатов было обнаружено, что люминесцентный отклик данного класса материалов зависит от множества факторов, включая длину волны и мощность излучения, состав окружающей атмосферы, длительность измерений, микроструктура материала, выбор исследуемой точки образца, размер области регистрации сигнала, наличие полимерного покрытия и/или проводящего материала ( $\text{TiO}_2$ , FTO и др.) и т.д.[173]. Так, на рисунке 27 приведены литературные данные, демонстрирующие различный ход интенсивности ФЛ

перовскита (а, б) и квантовой эффективности ФЛ ПСЭ (в) во времени в зависимости от стороны облучения пленки (а), длины волны возбуждающего излучения (б) и наличия в атмосфере молекул кислорода (в). В случае слоистых галогеноплумбатов фазовый состав образца также может отличаться на поверхности и с обратной стороны пленки [174]. Каждый из перечисленных факторов необходимо учитывать в ходе измерения оптических свойств и стабильности гибридных перовскитов люминесцентными методами. Также актуальной задачей является переход от локальных методов к методам анализа по большой площади образца, что связано с неоднородностью состава и свойств большинства поликристаллических образцов перовскита на разных масштабах [175], а также с ростом потребности в характеристике стабильности перовскитных солнечных панелей большого размера.

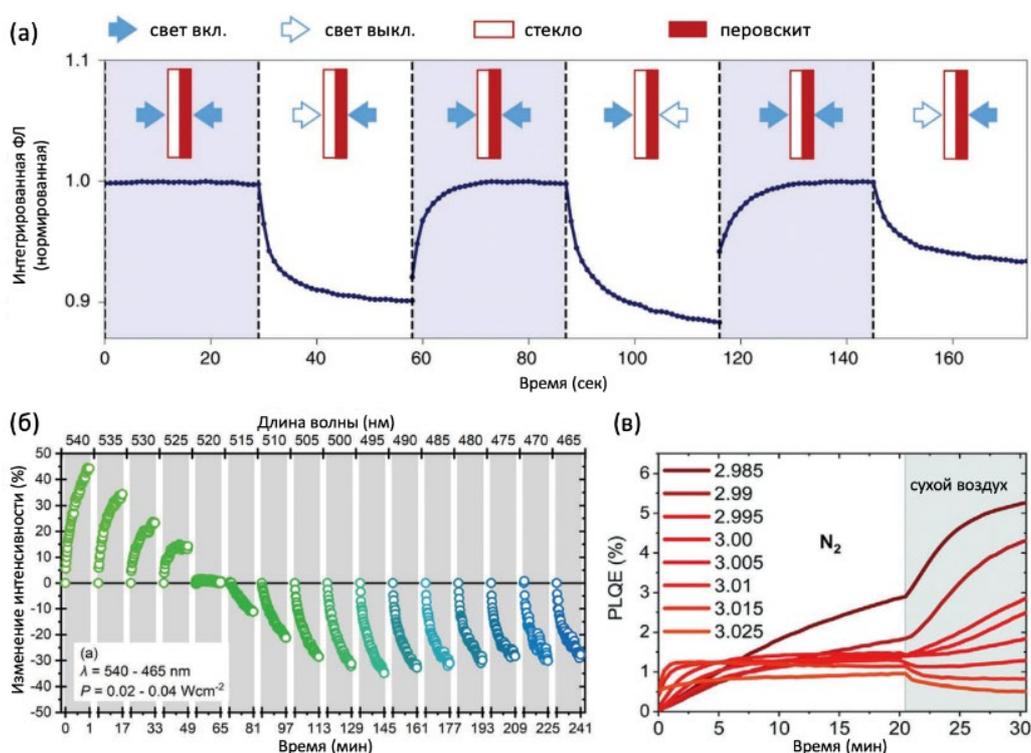


Рисунок 27. Влияние стороны съемки (а), длины волны излучения (б) и атмосферы (в) на люминесцентный отклик гибридного перовскита  $\text{MAPbI}_3$  [173,176].

**Оптическая спектроскопия поглощения** также широко используется для анализа протекающих изменений в материале и позволяет характеризовать образец по относительно большой площади. Наряду со стандартным подходом к длительной съемке спектров поглощения пленки с определенным промежутком времени, в литературе всё чаще встречаются работы по использованию машинного обучения для предсказания долговременной стабильности материала (например,  $T_{80}$  – время, за которое характеристика материала снижается на 20% от исходного показателя) по экспериментальным данным за более короткий промежуток времени [177]. Однако оптическая спектроскопия поглощения

может иметь низкую чувствительность к начальным изменениям в материале, например, к накоплению дефектов, что требует использования дополнительных методов анализа в процессе исследования механизмов деградации и стабильности перовскитов.

**Масс-спектрометрия** широко применяется для определения летучих продуктов распада перовскитов под действием различных эксплуатационных факторов. Опубликованные экспериментальные результаты позволили определить основные продукты деградации галогеноплумбатов метиламмония и формаидиния. В настоящий момент, аналогичные работы необходимо провести для перспективных составов слоистых перовскитоподобных соединений. Однако стоит отметить, что при создании сверхвысокого вакуума для проведения исследования образцов гибридных перовскитов методом масс-спектрометрии, может происходить самопроизвольная потеря органического компонента в гибридных перовскитах (более подробно данный случай рассмотрен в разделе 1.3.5.4), что необходимо всегда учитывать при проведении подобных экспериментов.

**Спектрофотометрические методы** могут использоваться для определения степени протекания деградации перовскитных материалов, находящихся в контакте с растворителем, по изменению концентрации йод- и бром-содержащих продуктов распада перовскита в процессе его деградации. Данный подход неоднократно использовался в литературе для исследования фотохимической стабильности гибридных перовскитов  $APbX_3$ , однако в большинстве случаев эксперименты ограничивались качественным определением образования йода под действием видимого света [178,179]. При этом есть все основания полагать, что проведение количественной спектрофотометрии молекулярного йода может дать информацию о кинетических закономерностях фотолиза гибридных йодоплумбатов различного состава и размерности.

Еще одним перспективным методом для *in-situ* определения продуктов деградации гибридных перовскитов является **спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)**. Однако используемое в данном методе лазерное излучение высокой мощности может стать причиной деградации материала в процессе регистрации спектра КР. Как следствие, на данный момент в литературе наблюдается рассогласование в результатах спектроскопии КР гибридных йодоплумбатов и их интерпретации. Так, в работах [180–182] (Рисунок 28(а-в)) авторы наблюдают интенсивные пики на  $110\text{ см}^{-1}$  и  $165\text{--}168\text{ см}^{-1}$ , однако интерпретация данных колебаний в спектре сильно различается: (а) формирование дигидрата  $MAPbI_3$ , (б) совокупность колебаний  $PbI_2$  и полийодидов  $I_x$ , (в) образование анионных вакансий в решетке перовскита и интеркаляция в них молекул кислорода. При этом в работах [183,184] спектры КР  $MAPbI_3$  состоят только из колебаний  $PbI_2$  как основного продукта деградации материала.

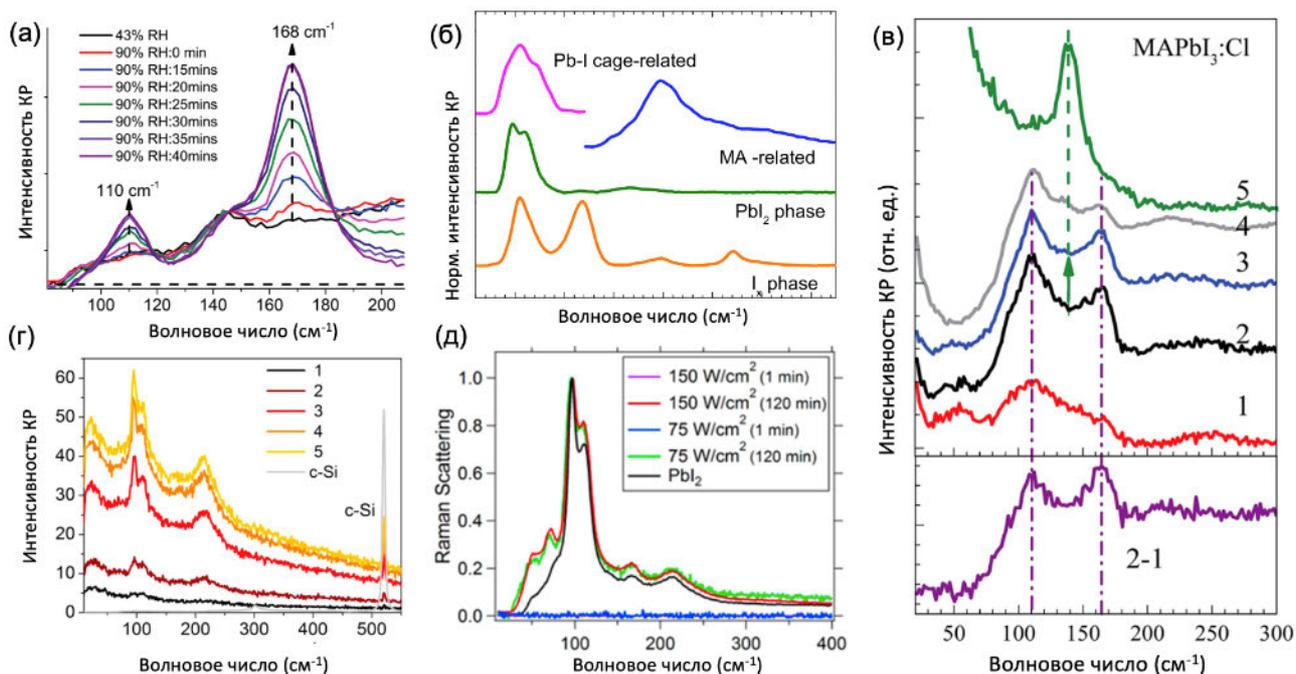


Рисунок 28. Спектры КР, снятые с перовскита  $\text{MAPbI}_3$  в работах (а) [180], (б) [181], (в) [182], (г) [183], (д) [184].

**Электронная микроскопия** является мощным методом локального анализа материалов, однако, как было неоднократно показано в литературе, класс гибридных перовскитов может быть подвержен деградации под действием как сверхвысокого вакуума в камере микроскопа, так и электронного пучка (Рисунок 29), что особенно сильно проявляется в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) с гораздо более высокой энергией электронов по сравнению с растровым микроскопом (РЭМ). Эта особенность системы требует подбора условий съемки микрофотографий, изображений электронной дифракции, а также накопления спектров характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) и данных рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). В работе [185] было показано, что атомарное разрешение на микрофотографиях ПЭМ и исследование механизмов деградации гибридных галогеноплумбатов возможно реализовать только при температуре жидкого азота по методикам, схожим с методиками для исследования биологических образцов. Охлаждение образца также позволяет создать кинетические затруднения для потери органического компонента перовскита в условиях сверхвысокого вакуума внутри микроскопа.

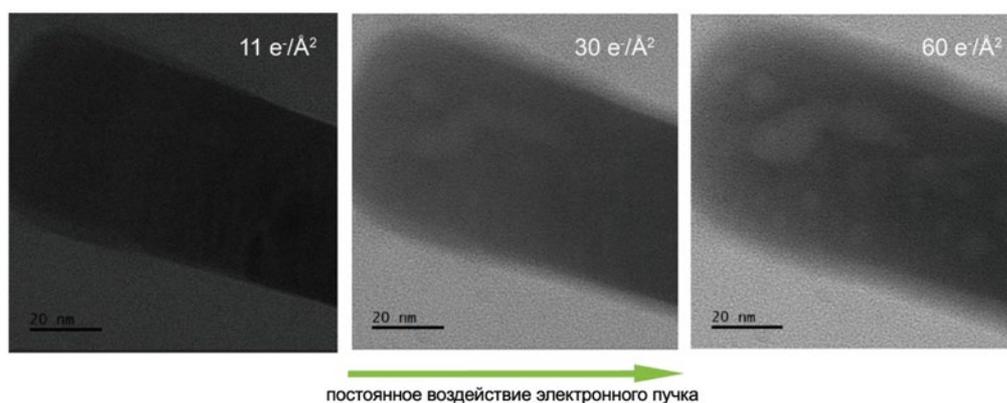


Рисунок 29. Изменения в нитевидном кристалле  $\text{MAPbI}_3$  под действием электронного пучка в ПЭМ [185].

**Рентгеновская дифракция** – обязательный метод исследования кристаллической структуры образцов перовскита до, во время и после воздействия различных факторов эксплуатации. В отличие от других методов характеристики материалов, рентгеновское излучение, используемое в современных дифрактометрах, не приводит к деградации перовскитного материала [186,187].

### 1.3.2 Устойчивость перовскитов в присутствии паров воды

**Гибридные перовскиты  $\text{APbX}_3$ .** Одним из стандартных протоколов исследования стабильности солнечных батарей является тест к повышенной влажности в атмосфере, а также тест на устойчивость материалов к прямому контакту с водой [16,188]. При взаимодействии большинства гибридных перовскитов с молекулами воды наблюдается интенсивная деградация материала с образованием галогенида свинца, сопровождающаяся характерным изменением окраски с темной на желтую ( $\text{PbI}_2$ ) или белую ( $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ). Это объясняется разрушением фазы перовскита, вызванном, в частности, образованием более сильных водородных связей между атомами кислорода и протонами органического катиона  $\text{O}\cdots\text{H}$  по сравнению с аналогичными связями  $\text{I}\cdots\text{H}$  внутри структуры перовскита [189]. Более детально стадии деградации перовскита от воды были исследованы в условиях контролируемой обработки образцов атмосферой с известной влажностью. Для  $\text{MAPbI}_3$  было обнаружено пороговое значение относительной влажности (RH – relative humidity) воздуха ~55-58%, при превышении которого начинают происходить структурные изменения в перовскитной фазе и последующее разложение пленок перовскита в течение нескольких часов (Рисунок 30(а)) [52,190]. При этом механизм деградации йодоплюмбата метиламмония заключается в последовательном образовании промежуточных фаз моногидрата  $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и затем дигидрата  $\text{MA}_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Рисунок 30(б)). Образование моногидрата является полностью

обратимым, что было экспериментально доказано, в то время как переход к фазе дигидрата сопровождается потерей молекул иодида метиламмония и необратимому переходу в фазу  $\text{PbI}_2$  [191]. Процесс гидратации  $\text{MAPbI}_3$  приводит к сильному падению КПД солнечных элементов из-за разрушения трехмерного неорганического каркаса из октаэдров  $\text{PbI}_6$ .

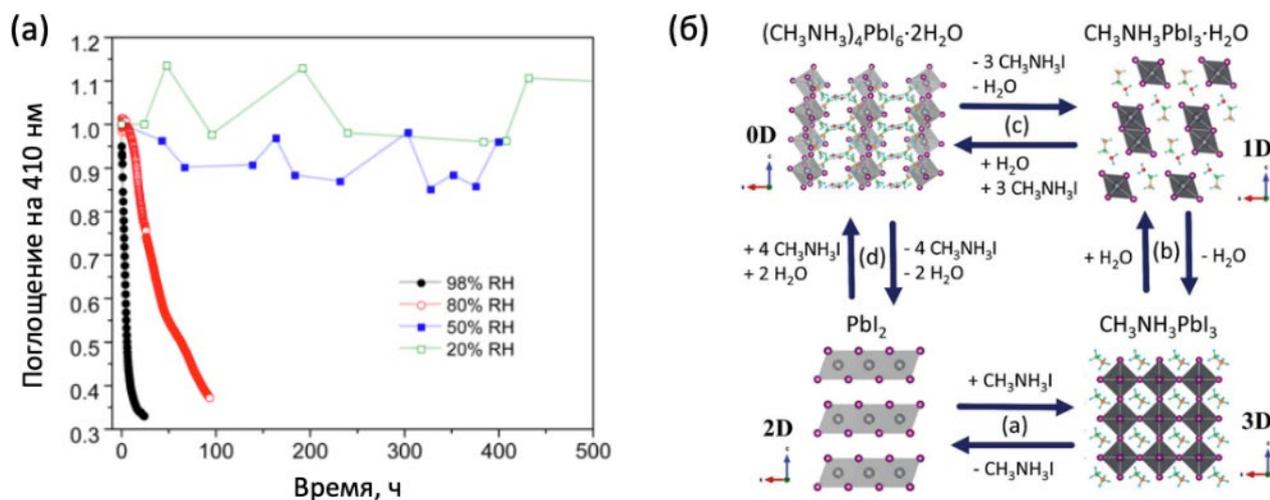


Рисунок 30. (а) Зависимость оптической плотности  $\text{MAPbI}_3$  на 410 нм во времени при различной относительной влажности (RH) атмосферы [192]. (б) Схематичное изображение равновесий в системе  $\text{PbI}_2$ - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ - $\text{H}_2\text{O}$  [5].

В случае перовскитов на основе катиона формаидиния также наблюдается быстрое разложение светопоглощающего материала при контакте с водой с образованием галогенида свинца. Однако механизм деградации фотоактивной перовскитной фазы  $\alpha$ - $\text{FAPbI}_3$  начинается с перехода в низкоразмерную фазу  $\delta$ - $\text{FAPbI}_3$  светло-желтого цвета (Рисунок 31(а)) [193], структура которой представляет собой гранносочлененные цепочки октаэдров  $\text{PbI}_6$ , между которыми располагаются катионы формаидиния (Рисунок 31(б, в)). Такое строение кристаллической решетки  $\delta$ - $\text{FAPbI}_3$  приводит к облегчению дальнейшей потери катионов  $\text{FA}^+$  через взаимодействие с молекулами воды.

Несмотря на различия в механизмах деградации  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{FAPbI}_3$ , можно выделить общую закономерность в формировании промежуточных фаз с низкой симметрией, тенденцию к потере органического катиона через более энергетически выгодное взаимодействие с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и образование галогенида свинца, как конечного продукта распада перовскита. Предположительно, замедлить данный процесс можно с помощью частичного замещения органического катиона на катион  $\text{Cs}^+$ , однако в литературе описаны примеры деградации квантовых точек состава  $\text{CsPbI}_3$  во влажной среде [194]. Оптимизация катионного и анионного состава увеличивает стабильность гибридных перовскитов к высокой влажности, но не решает данную проблему в полной мере [195]. Гораздо более эффективным подходом является герметизация устройства [196], а также переход к слоистым перовскитам,

в составе которых присутствуют органические катионы  $\dot{A}$  с неполярными функциональными группами [11].

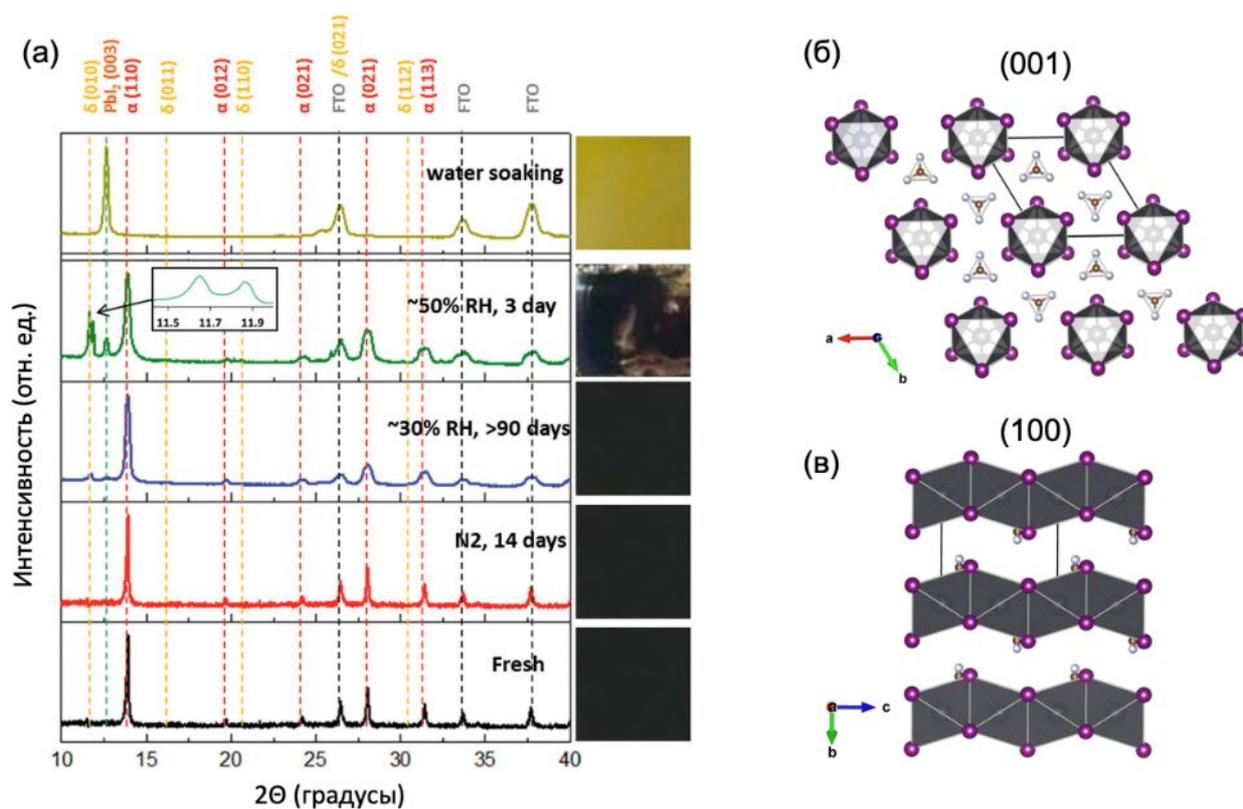


Рисунок 31. (а) Дифрактограммы тонких пленок  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> до и после воздействия разной влажности. (б, в) Проекция кристаллической структуры  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> в направлении (001) и (100) [193].

**Слоистые йодоплюмбаты.** Стабильность слоистых перовскитов к повышенной влажности значительно превышает аналогичные показатели для перовскитов APbX<sub>3</sub> (Рисунок 32(а)) [197]. Однако слоистые перовскиты все же имеют тенденцию к деградации под действием влаги. Этому может способствовать как наличие катионов метиламмония внутри перовскитных слоев, так и другие причины, требующие более детального исследования. Например, авторами работы [198] была обнаружена полная деградация пластинки PEА<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> после её выдерживания во влажном воздухе (35% влажности) в течение 17 часов (Рисунок 32(б)). При этом в составе данного образца не присутствовали катионы МА или FА. Вероятно, деградация слоистого перовскита PEА<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> обусловлена диффузией молекул воды и кислорода в межслоевое пространство с дальнейшим взаимодействием катионов фенилэтиламмония с H<sub>2</sub>O через водородные связи (авторы работ экспериментально данную гипотезу не доказывают). Этому может способствовать наличие зазора между слабо связанными Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием неполярными концами катионов PEА, что характерно для всех представителей слоистых перовскитов с одноаммонийными катионами  $\dot{A}$ . Этому недостатка лишены структуры, в которых перовскитоподобные слои связаны между

собой одним диаммонийным катионом вместо двух, что на практике приводит к более высокой устойчивости данных соединений к воздействию влаги и других факторов (Рисунок 32(в, г)), делая соединения этого семейства отличными кандидатами для использования в ПСЭ и других оптоэлектронных устройствах.

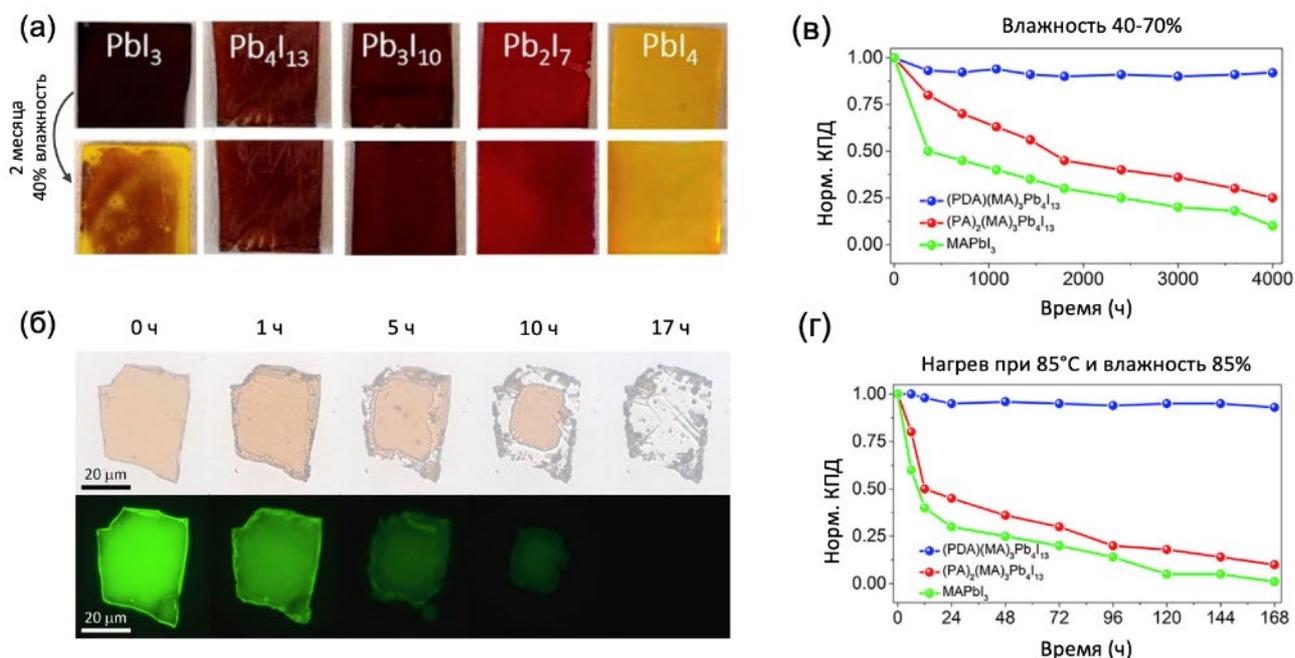


Рисунок 32. (а) Фотографии пленок  $MAPbI_3$  и серии перовскитов  $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  ( $n = 1-4$ ) до и после 2 месяцев воздействия 40% влажности [197]. (б) Микрофотографии пропускания и флуоресценции монокристаллической пластинки  $PEA_2PbI_4$  в ходе 17 часов выдерживания на воздухе [198]. (в, г) Зависимости КПД ПСЭ на основе  $MAPbI_3$ ,  $(PA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$  и  $(PDA)(MA)_3Pb_4I_{13}$  в условиях повышенной влажности (в) и при 85°C и 85% относительной влажности (г) [12].

Еще одним механизмом деградации слоистых перовскитов под действием влажности, характерным для соединений с  $n > 1$ , является так называемое диспропорционирование «высшей» слоистой фазы (напр.  $BA_2MA_3Pb_4I_{13}$ ) на соединения с меньшим  $n$  и фазу  $PbI_2$  [199]. Избыток катионов метиламмония при диспропорционировании, вероятнее всего, переходит в растворимую форму по тому же механизму образования водородных связей  $H \cdots O$  с водой, как и в случае деградации  $MAPbI_3$ . В настоящий момент данное направление исследований является крайне актуальным в силу большого разнообразия слоистых перовскитов и малого количества проведенных исследований в этой области.

### 1.3.3 Термическая стабильность перовскитов

Утвержденный международными протоколами рабочий диапазон температур для

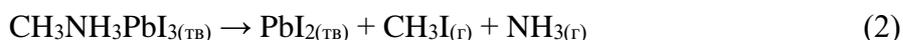
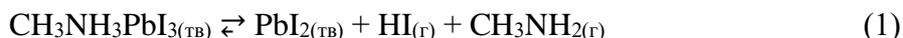
допустимой работы солнечных батарей составляет от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $+85^{\circ}\text{C}$  [14]. Стабильный солнечный элемент и все составляющие его материалы должны успешно проходить циклирование в обозначенном температурном диапазоне (Раздел 1.2.5). Химическая природа и строение гибридных перовскитов, описанное в разделе 1.1, указывает на потенциально низкую термическую стабильность данных соединений. Действительно, согласно литературным данным, перовскит  $\text{MAPbI}_3$  обладает относительно низкой свободной энергией образования Гиббса, где ключевой вклад в стабилизацию кристаллической структуры вносит энтропия (Таблица 3).

Таблица 3. Расчетные значения стандартной энтальпии  $\Delta_f H^{\circ}_{298}$ , энтропии  $\Delta_f S^{\circ}_{298}$  и свободной энергии Гиббса  $\Delta_f G^{\circ}_{298}$  образования перовскитов  $\text{MAPbX}_3$  из соответствующих галогенидов  $\text{MAX} + \text{PbX}_2$ , а также энергия Гиббса разложения  $\Delta_r G^{\circ}_{298}$  перовскитов по реакции (1) [200].

Образец	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$\Delta_f S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль·К	$\Delta_f G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$\Delta_r G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль
$\text{MAPbCl}_3$ (тв.)	$-4.45 \pm 0.34$	$39 \pm 2$	$-15.99 \pm 0.34$	$113 \pm 1$
$\text{MAPbBr}_3$ (тв.)	$-7 \pm 1$	(39) *	(-18) *	$131 \pm 4$
$\text{MAPbI}_3$ (тв.)	$5 \pm 1$	$49.3 \pm 0.2$	$-10 \pm 1$	$128 \pm 1$

\* Величины в скобках представляют собой приближенные оценки стандартной энтропии и энергии Гиббса для  $\text{MAPbBr}_3$

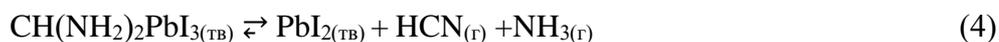
Длительное выдерживание перовскита  $\text{MAPbI}_3$  при  $85^{\circ}\text{C}$  может приводить к разложению материала, которое сопровождается выделением газообразных продуктов распада и твердой фазы галогенида свинца, приводя к необратимому разрушению светопоглощающего слоя [4,201]. В литературе выделяют две потенциальные реакции термического разложения  $\text{MAPbI}_3$  [202,203]:



Считается, что протекание реакции (1) может быть обратимым в условиях герметично закрытой системы, в то время как процесс разложения перовскита по реакции (2) является полностью необратимым и более энергозатратным из-за необходимости разрыва достаточно прочной C-N связи. Образование всех приведенных выше летучих продуктов распада перовскита было экспериментально подтверждено с помощью масс-спектропии [203,204]. А с помощью *in-situ* метода широкоугольной дифракции рентгеновского излучения со скользящим падением пучка (GIWAXD) авторам работы [4] удалось обнаружить образование промежуточной фазы в процессе термолита перовскита, которая предположительно представляет собой слоистую фазу  $\text{PbI}_2$ , интеркалированную выделяющимися молекулами (например,  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{NH}_3$ ). Стоит отметить, что указанная в литературе температура начала

разложения перовскита  $\text{MAPbI}_3$  варьируется от работы к работе в диапазоне от  $85^\circ\text{C}$  до почти  $300^\circ\text{C}$  в зависимости от метода исследования (РФА, ТГА, электронная микроскопия или АСМ), скорости нагрева и времени выдерживания образца при заданной температуре [205]. Наиболее реалистичным значением стоит считать  $85^\circ\text{C}$ , поскольку это значение было получено при длительном выдерживании пленки перовскита при постоянной температуре [12], в то время как метод ТГА может приводить к макрокинетическим затруднениям высвобождения газообразных продуктов, завышая тем самым температуру начала разложения навески вещества. Более того, в работе [206] было обнаружено медленное протекание термоллиза  $\text{MAPbI}_3$  уже при  $60^\circ\text{C}$ , скорость которого составила 5% от скорости термоллиза при  $85^\circ\text{C}$ .

Анализ продуктов термического разложения  $\text{FAPbI}_3$  выявил протекание следующих реакций [207]:



Обе представленные реакции являются потенциально обратимыми, в отличие от случая с  $\text{MAPbI}_3$ , что делает катион формамидиния перспективной заменой часто используемому в составе перовскита катиону метиламмония. Более того, было показано, что скорость термоллиза  $\text{FAPbI}_3$  систематически ниже аналогичной скорости деградации  $\text{MAPbI}_3$  при нескольких значениях температуры [208]. Авторы работы [208] считают, что это связано с химическим строением катиона формамидиния, который формирует большее число водородных связей с анионной подрешеткой за счет наличия двух амино-групп. Частичное замещение органического катиона на  $\text{Cs}^+$  также позволяет повысить термическую устойчивость перовскита [209,210], однако полное замещение приводит к образованию неустойчивой при комнатной температуре перовскитной фазы  $\text{CsPbI}_3$ , которая претерпевает фазовый переход в низкоразмерную  $\delta$ -модификацию [46]. Таким образом, наиболее термостабильным составом, находящимся в перовскитной фазе при комнатной температуре, является твердый раствор  $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ , где  $x \leq 0,15$ .

Термическая стабильность *слоистых перовскитов* является более высокой по сравнению с  $\text{ABX}_3$ . Так, в ходе выдерживания перовскитов  $\text{MAPbI}_3$ ,  $(\text{PA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$  и  $(\text{PDA})(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$  при  $85^\circ\text{C}$  в течение 144 часов было обнаружено, что пленка  $\text{MAPbI}_3$  полностью деградирует до фазы  $\text{PbI}_2$  спустя 120 ч. В свою очередь, слоистый перовскит  $\text{PA}_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$  (структурный тип Р-П) проявляет лишь начальные признаки разрушения по данным РФА, а перовскит  $(\text{PDA})\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$  (структурный тип Д-Я) и вовсе не проявляет признаков какой-либо деградации кристаллической структуры даже спустя 168 часов выдерживания при  $85^\circ\text{C}$  (Рисунок 33).

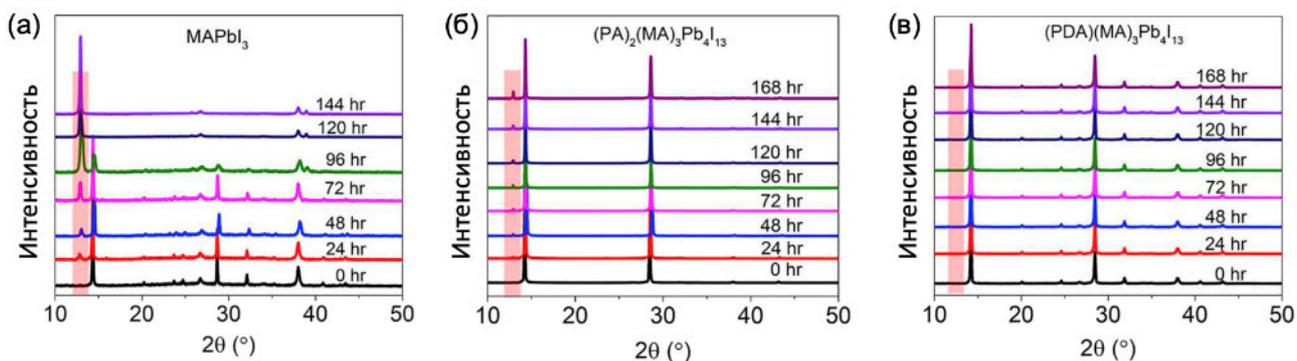


Рисунок 33. Дифрактограммы  $\text{MAPbI}_3$  (а),  $\text{PA}_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$  (б) и  $(\text{PDA})(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$  (в) на разных этапах выдерживания при  $85^\circ\text{C}$  [12].

Повышенная термическая устойчивость слоистых перовскитов объясняется более отрицательной энтальпией образования слоистых фаз по сравнению с  $\text{MAPbI}_3$  (Таблица 4). Однако с увеличением толщины перовскитоподобных слоев  $n > 5$  наблюдается изменение знака в величине энтальпии образования в сторону больших положительных значений, достигая  $+242$  кДж/моль для состава  $\text{BA}_2\text{MA}_6\text{Pb}_7\text{I}_{22}$ , что указывает на меньшую термодинамическую устойчивость данных представителей гомологического ряда [92].

Таблица 4. Значения стандартной энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ_{298}$  для ряда слоистых перовскитов  $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  и  $\text{MAPbI}_3$  [92].

Соединение	Число слоев $n$	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль
$\text{BA}_2\text{PbI}_4$	1	$-50 \pm 1$
$\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$	2	$-68 \pm 2$
$\text{BA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$	3	$-29 \pm 1$
$\text{BA}_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$	4	$-80 \pm 3$
$\text{BA}_2\text{MA}_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$	5	$-20 \pm 2$
$\text{BA}_2\text{MA}_5\text{Pb}_6\text{I}_{19}$	6	$139 \pm 2$
$\text{BA}_2\text{MA}_6\text{Pb}_7\text{I}_{22}$	7	$242 \pm 2$
$\text{MAPbI}_3$	$\infty$	$5 \pm 1$

На практике это приводит к преимущественной кристаллизации слоистых фаз с меньшим  $n$ , а также примеси трехмерного перовскита  $\text{MAPbI}_3$  [174]. Данная особенность системы осложняет синтез однофазных пленок слоистых перовскитов с  $n > 1$ , так как даже при нанесении составов с  $n = 2$  или 3 может происходить образование примесей с  $n_i < n$  и  $n_i > n$ . Отсюда же следует описанный ранее механизм деградации слоистых перовскитов через диспропорционирование на фазы с меньшим числом  $n$  [121].

На данный момент в литературе достаточно мало работ, посвященных измерениям и

расчетам термодинамических параметров слоистых перовскитов ввиду относительно небольшого периода времени с начала их изучения, большого разнообразия и сложности этого класса соединений. Так, все еще не известны величины энтропии образования для семейства  $VA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ , а также не опубликованы аналогичные работы для представителей фаз Диона-Якобсона.

### 1.3.4 Стабильность галогенопльумбатов в окислительной атмосфере

Наличие кислорода в атмосфере в ходе сборки и эксплуатации ПСЭ может приводить к последующей деградации материалов устройства. Однако согласно литературным данным, выдерживание пленок  $MAPbI_3$  и перовскитных солнечных элементов в атмосфере сухого воздуха не приводит к заметной деградации оптических свойств материала и КПД солнечных элементов (Рисунок 34(а)) [211]. Ситуация кардинально меняется, когда к фактору окислительной среды добавляется электронное возбуждение системы посредством ее освещения. В этом случае наблюдается быстрая и необратимая деградация светопоглощающего материала с образованием фазы  $PbI_2$  желтого цвета с краем поглощения на 520 нм (Рисунок 34(б)). При этом стоит отметить, что освещение образцов в инертной атмосфере не привело к деградации материала (Рисунок 34(в)), указывая на критическое влияние именно совокупности факторов окислительной среды и облучения светом на скорость и механизм деградации гибридных перовскитов.

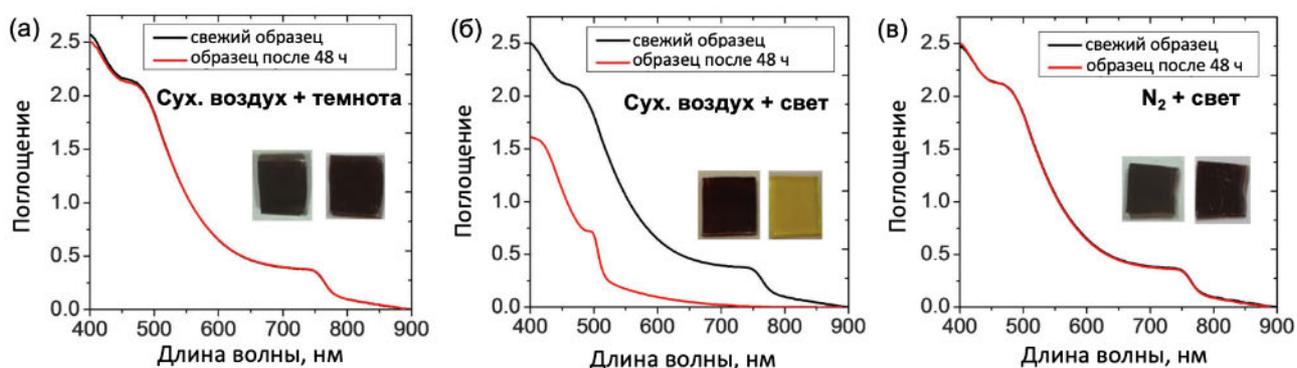


Рисунок 34. Изменение оптических свойств пленок  $MAPbI_3$  до и после выдерживания в сухом воздухе и темноте (а), в сухом воздухе и постоянном освещении (б), в атмосфере азота и постоянном освещении (в) [211].

Детальное исследование механизма деградации перовскита в условиях освещения в присутствии кислорода представлено в ряде работ, согласно которым ключевым фактором ускоренной деградации гибридных галогенопльумбатов является образование фотовозбужденных активных форм кислорода, в частности, супероксид-ионов  $O_2^{\cdot-}$  [6,212–214]. Экспериментальное обнаружение супероксид-радикалов в облучаемых образцах перовскита было проведено в работе [6] с помощью флуоресцирующей метки из

гидроэтидина, интенсивность флуоресценции которой на длине волны 610 нм прямо пропорциональна количеству радикалов  $O_2^{\bullet-}$ . Формирование супероксид-иона происходит при передаче фотовозбужденного электрона с края зоны проводимости перовскита на молекулу кислорода, которая обладает более низким по энергии окислительно-восстановительным потенциалом  $O_2/O_2^{\bullet-}$  (Рисунок 35(а)). Согласно теоретическим расчетам, данный процесс происходит с участием анионной вакансии, на которой молекула  $O_2$  локализуется на начальной стадии процесса деградации, после чего происходит перенос электронной плотности с ближайшего фотовозбужденного атома йода на молекулу кислорода (Рисунок 35(б)). Далее активные формы кислорода взаимодействуют с органическим катионом метиламмония в составе гибридного перовскита, приводя к его депротонированию и образованию летучего метиламина. Избыточное количество иодид-анионов также может подвергаться окислению с выделением молекул  $I_2$ :

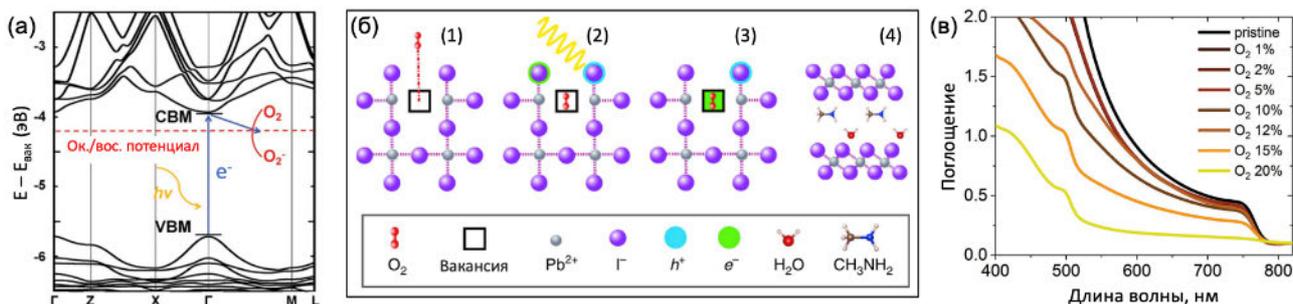
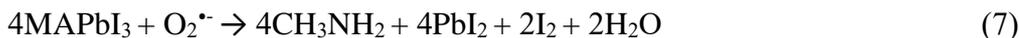


Рисунок 35. (а) Зонная структура  $MAPbI_3$  и положение окислительно-восстановительного потенциала  $O_2/O_2^{\bullet-}$  [212]. (б) Схематичное изображение механизма деградации перовскита под действием кислорода и света [214]. (в) Спектры поглощения пленок  $MAPbI_3$  после облучения симулятором солнца в течение 10 ч с разным содержанием кислорода в атмосфере [213].

Важно отметить, что согласно реакции (7), одна молекула кислорода может привести к депротонированию до четырех органических катионов в окружении надпероксид-радикала. Также конечным продуктом деградации является вода, которая способна запустить механизм гидратации гибридного перовскита, описанный в разделе 1.3.2. В дополнение к реакциям (5-7) в материале может также происходить формирование химической связи между атомами свинца и кислорода, приводя к образованию  $Pb(OH)_2$  и  $PbO$  [212]. Это означает, что даже

небольшое содержание кислорода в атмосфере способно привести к быстрой и необратимой фотодеградациии гибридных йодоплюмбатов, что согласуется с экспериментальными данными в работе [213], где появление края поглощения  $PbI_2$  возникает уже при 10%  $O_2$  в атмосфере (Рисунок 35(в)). Размер зерен также влияет на скорость фотоокислительной деградации поликристаллических пленок перовскита, поскольку приведенный выше механизм протекает преимущественно на поверхности и межзеренных границах перовскита, где концентрация вакансий и других типов дефектов максимальна, а сорбция молекул кислорода наиболее вероятна [212,213].

Помимо протекания процессов фотоокисления, взаимодействие материала с кислородом может сопровождаться диффузией атомов кислорода в решетку перовскита с образованием точечных дефектов, влияющих на транспортные свойства материала [215]. Так же, как и в случае с супероксид-радикалом, диффузия кислорода в решетку перовскита протекает только под действием света по вакансионному механизму (задействованы вакансии по йоду) [214]. Интенсивность этого процесса прямо пропорциональна интенсивности освещения (Рисунок 36(а)). Сопутствующая скорость деградации также увеличивается при увеличении мощности источника освещения при неизменном парциальном давлении кислорода (Рисунок 36(б)). Образующиеся при этом точечные дефекты могут быть как дефектами замещения в позиции йода  $O_I'$ , так и междуузельными дефектами  $O_i''$  из-за относительно малого размера  $O^{2-}$  ( $3.42\text{\AA}$ , для сравнения размер  $I = 4.40\text{\AA}$ ) [214]. В обоих случаях данные дефекты являются акцепторами электронов, провоцируя снижение их концентрации и рост концентрации дырок с увеличением парциального давления кислорода над перовскитом (Рисунок 36(в, г)).

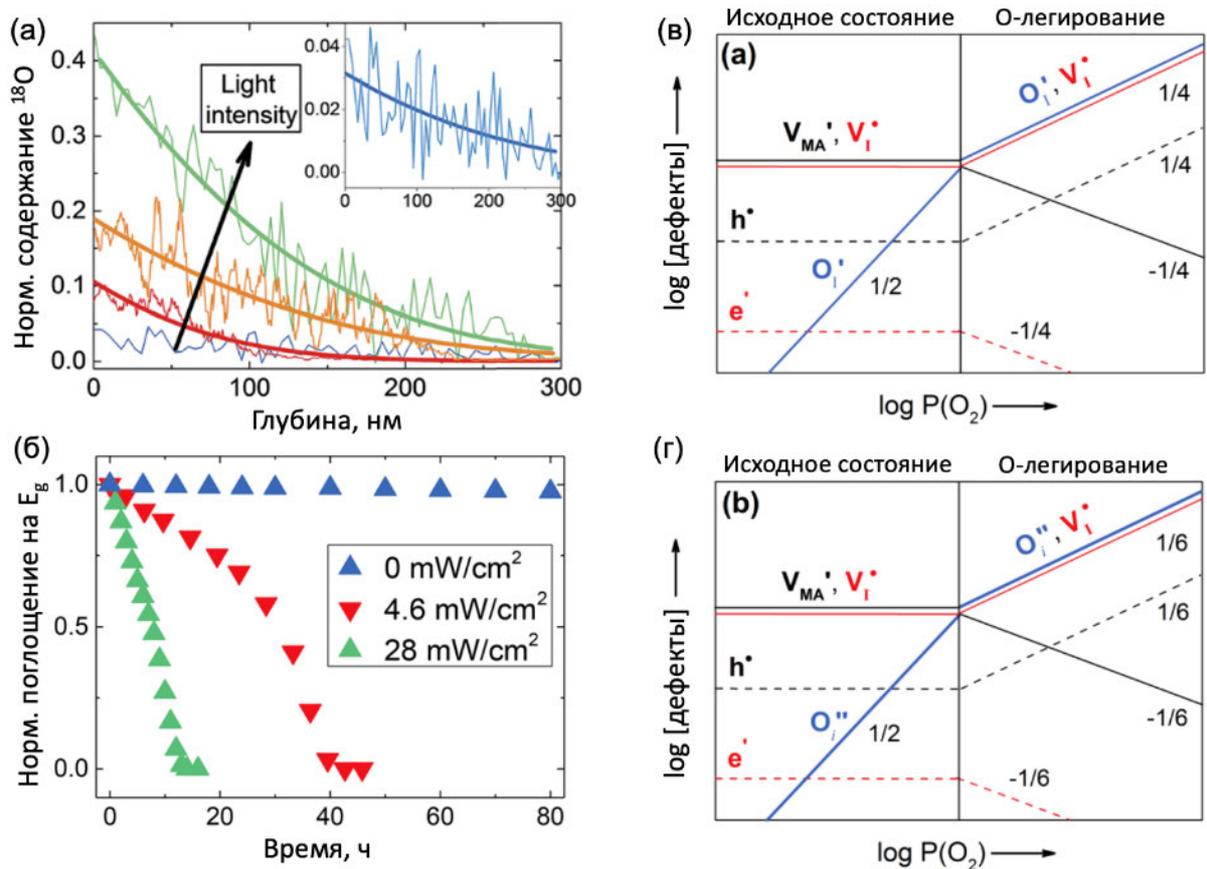


Рисунок 36. (а) Профили содержания кислорода  $^{18}\text{O}$  в пленке  $\text{MAPbI}_3$  после выдерживания в атмосфере кислорода при разной интенсивности освещения. (б) Зависимость оптической плотности перовскита от времени облучения светом разной мощности. (в, г) Диаграммы Крегера-Винка концентрации точечных дефектов в  $\text{MAPbI}_3$  как функция парциального давления кислорода в случае дефектов замещения  $\text{O}_i'$  (в) и междуузельных дефектов  $\text{O}_i''$  (г) [215].

Таким образом, электронное возбуждение гибридных перовскитов играет ключевую роль в активации механизмов их деградации в окислительной атмосфере. Учитывая постоянное присутствие фактора облучения светом в ходе эксплуатации ПСЭ, наличие молекул кислорода на любой стадии изготовления устройства и отсутствие надежной его герметизации могут привести к быстрой и необратимой деградации перовскитного материала. Одним из способов увеличения стабильности материалов к окислению является, как и в случае фактора повышенной температуры, замещение катионов метиламмония на катионы формамидиния и цезия, менее подверженных депротонированию. Однако данный подход не решает проблему полностью из-за тенденции к накоплению дефектов в анионной подрешетке (увеличение концентрации вакансий  $\text{V}_I'$ ) путем окисления  $\Gamma^-$  до  $\Gamma^0$  ( $2\Gamma^0 = \text{I}_2\uparrow$ ), ведущему к разрушению кристаллической структуры перовскита. Для уменьшения концентрации вакансий по йоду можно проводить обработку перовскита иодидами различных органических катионов (напр. MAI или PEAI). Образцы после такой процедуры гораздо менее подвержены

деградации под действием кислорода и освещения ввиду снижения эффективности диффузии кислорода внутрь перовскитной решетки и в некоторых случаях благодаря барьерным свойствам модификатора [212,214]. При этом важно отметить, что фотостабильность слоистых перовскитов к окислительной атмосфере на текущий момент в литературе практически не освещена, открывая поле для исследований в этой области.

### **1.3.5 Фотохимическая стабильность перовскитов**

Одним из важнейших факторов эксплуатации солнечных элементов является солнечное излучение, энергия которого переходит как в электронное возбуждение системы, так и в ее нагрев из-за сильного электрон-фононного взаимодействия в гибридных перовскитах, как было описано в разделах 1.1.4 и 1.1.5. Взаимодействие гибридных перовскитов со светом приводит к протеканию целого комплекса процессов: модуляции дефектной структуры (изменение концентрации и типов дефектов), активации электронной и ионной проводимости, изменению параметров кристаллической решетки, фазовому расслоению твердых растворов перовскита, фотохимической деградации материала. Некоторые из перечисленных процессов могут приводить к улучшению функциональных свойств материала, в то время как другие – к их ухудшению. Отдельно стоит отметить важность корректной постановки эксперимента по изучению фотохимических процессов в гибридных перовскитах, так как наличие дополнительных факторов, таких как молекулы кислорода или воды в атмосфере, а также неизбежный нагрев материала при поглощении фотонов могут кардинально изменить механизм деградации перовскитного слоя и все экспериментально определяемые характеристики процесса.

В предыдущем разделе 1.3.4 был рассмотрен механизм деградации гибридных перовскитов под одновременным воздействием света и кислорода. В данном разделе будут рассмотрены фотохимические процессы, протекающие внутри перовскитного материала без факторов взаимодействия с окружающей атмосферой и материалами прилегающих слоев.

#### *1.3.5.1 Взаимодействие галогенидных перовскитов со светом*

Как уже было описано в разделе 1.1.6, гибридные перовскиты содержат большое количество точечных дефектов в поликристаллической пленке  $\sim 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. При этом облучение гибридных перовскитов видимым светом может провоцировать как генерацию новых дефектов [162], так и уменьшение их концентрации [216], что отражается в ухудшении (Рисунок 37(а)) или, наоборот, улучшении (Рисунок 37(б)) оптических свойств материала (интенсивности ФЛ, времени жизни носителей заряда) во времени [176,217]. Данные

изменения могут быть как обратимыми, так и необратимыми. Это зависит от мощности излучения, предыстории и формы образца (пленка, кристалл), области засветки (объем или поверхность) и пр. [113,218].

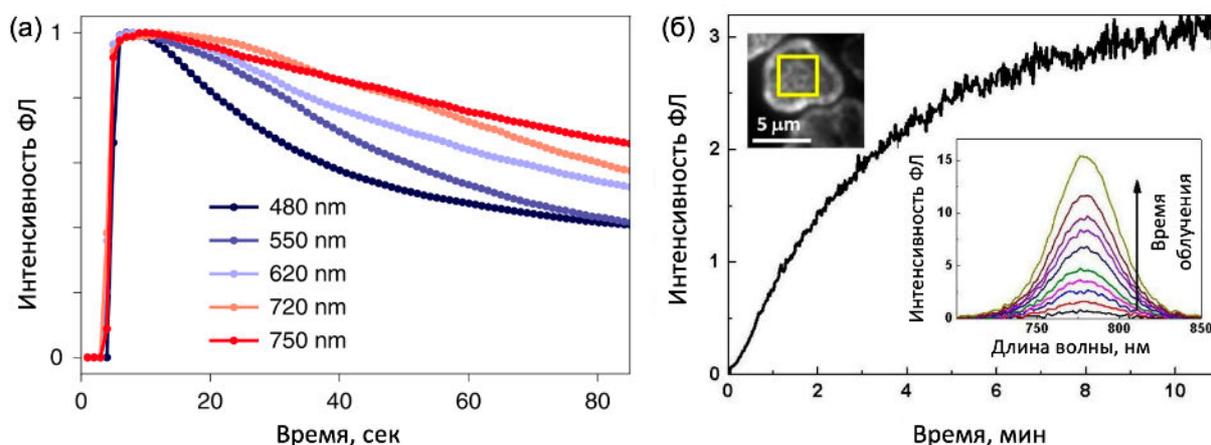


Рисунок 37. (а) Зависимость интегральной интенсивности пика ФЛ перовскита  $\text{MAPbI}_3$  при разной длине волны возбуждающего излучения [219]. (б) Рост интенсивности ФЛ  $\text{MAPbI}_3$  под действием облучения светом [217].

Электромагнитное излучение в видимом диапазоне может инициировать ионную миграцию как на микромасштабах (Рисунок 38(а)), так и макроскопически, увеличивая вклад ионной проводимости (объемной миграции заряда) в материале (Рисунок 38(б)). Одним из основных компонентов, участвующих в миграции, является йод и его ионы, что было подтверждено экспериментально по образованию иодидов серебра и меди на границе контакта перовскита с соответствующим металлом [220]. В литературе, однако, все еще ведется дискуссия о механизме ионной проводимости перовскита: через вакансии  $V_I$  [220] или посредством междоузельных атомов  $I_i$  [176].

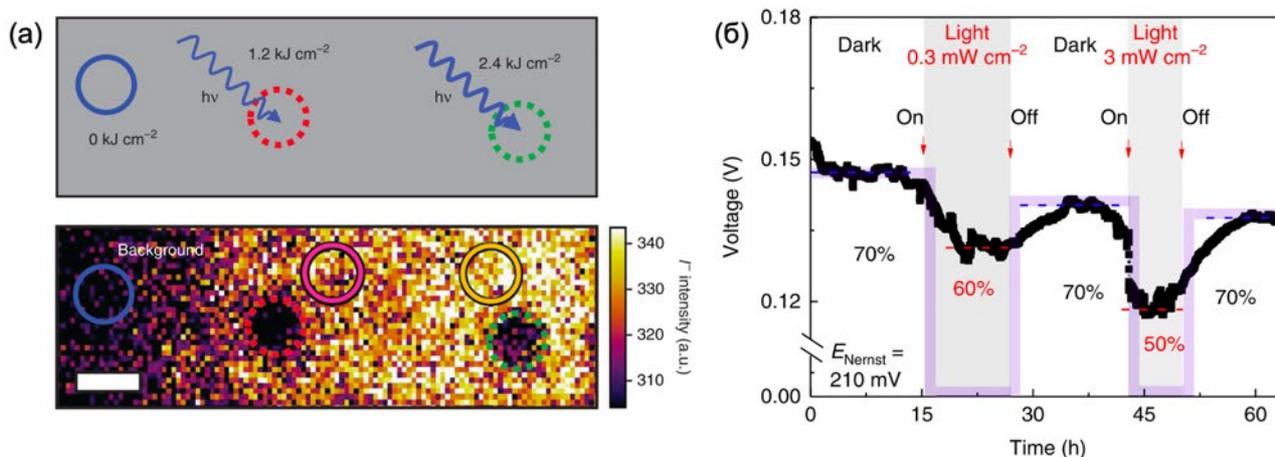


Рисунок 38. (а) Распределение атомов йода в пленке перовскита по данным времяпролетной масс-спектрометрии вторичных электронов (ToF-SIMS) с указанием областей экспонирования лазером согласно схеме сверху [221]. (б) Напряжение открытой цепи в ячейке с пленкой  $\text{MAPbI}_3$  в качестве электролита в зависимости от условий ее освещения [179].

Интенсивность электромагнитного излучения напрямую влияет на степень отклика перовскитного материала: с ростом мощности излучения растет вклад ионной проводимости за счет уменьшения энергетического барьера ( $E_a$ ) для миграции атомов йода, что вероятнее всего обусловлено сильным электрон-фононным взаимодействием в данном классе материалов, а также локальным искажением кристаллической решетки при образовании поляронов. Так, согласно работе [222]  $E_a^{\text{ион}} = 0.82$  эВ при  $0.05$  мВт/см<sup>2</sup> и  $0.14$  эВ при  $20$  мВт/см<sup>2</sup>. Эту закономерность авторы работы также успешно применили в ходе двухстадийного синтеза MAPbI<sub>3</sub> под действием света для получения более качественного светопоглощающего материала.

### 1.3.5.2 Способность гибридных перовскитов и ПСЭ к восстановлению функциональных характеристик

Еще одной важной особенностью гибридных галогенидных перовскитов является потенциальная способность к «самозалечиванию» – восстановлению функциональных характеристик материала при удалении фактора, приводящего к его деградации. Эта особенность перовскитов также проявляется в восстановлении рабочих характеристик ПСЭ при выдерживании устройства в темноте достаточное время (Рисунок 39) [219]. Считается, что главным условием возникновения самозалечивания перовскита в составе ПСЭ или любого другого многослойного устройства является отсутствие потерь любого из компонентов материала за счет наличия непроницаемых слоев [223]. Однако авторы работы [158] обнаружили, что для минимизации деградации ПСЭ помимо отсутствия потерь компонентов необходимо также отсутствие миграции ионов металлов, содержащихся в соседних слоях (например, металлический электрод, spiro-OMeTAD, легированный комплексом Li<sup>+</sup>). При этом важно отметить, что наличие миграции металлов удалось подтвердить только методом времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов, в то время как спектры поглощения, дифрактограммы и морфология пленки перовскита в составе ПСЭ после деградации остались идентичны исходным несмотря на сильное падение КПД.

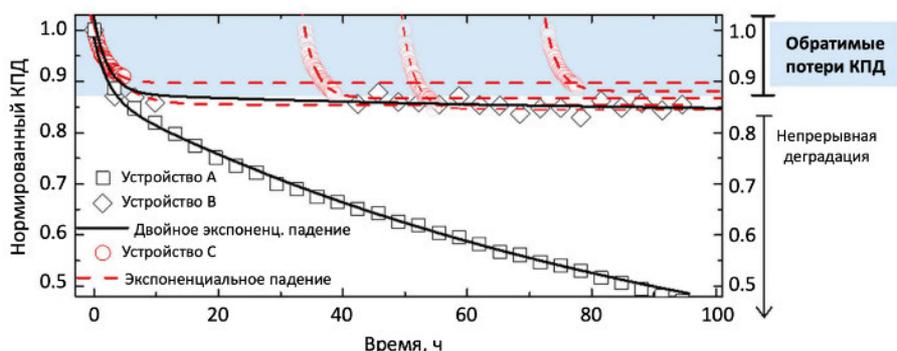


Рисунок 39. Обратимые и необратимые изменения КПД ПСЭ в процессе эксплуатации [152].

Возможность самозалечивания перовскитов вне ПСЭ была продемонстрирована на примере кристаллов бромоплюмбатов методом двухфотонной спектроскопии ФЛ, которая позволяет регистрировать спектры в глубине кристалла [218,224]. Было обнаружено, что лазерное излучение провоцирует в зависимости от катионного состава перовскита и мощности лазера либо разгорание ФЛ, либо ее тушение (Рисунок 40(в)). Интенсивность данного процесса снижается со временем для всех составов и мощностей, но скорость снижения заметно отличается, являясь минимальной для полностью неорганического CsPbBr<sub>3</sub>.

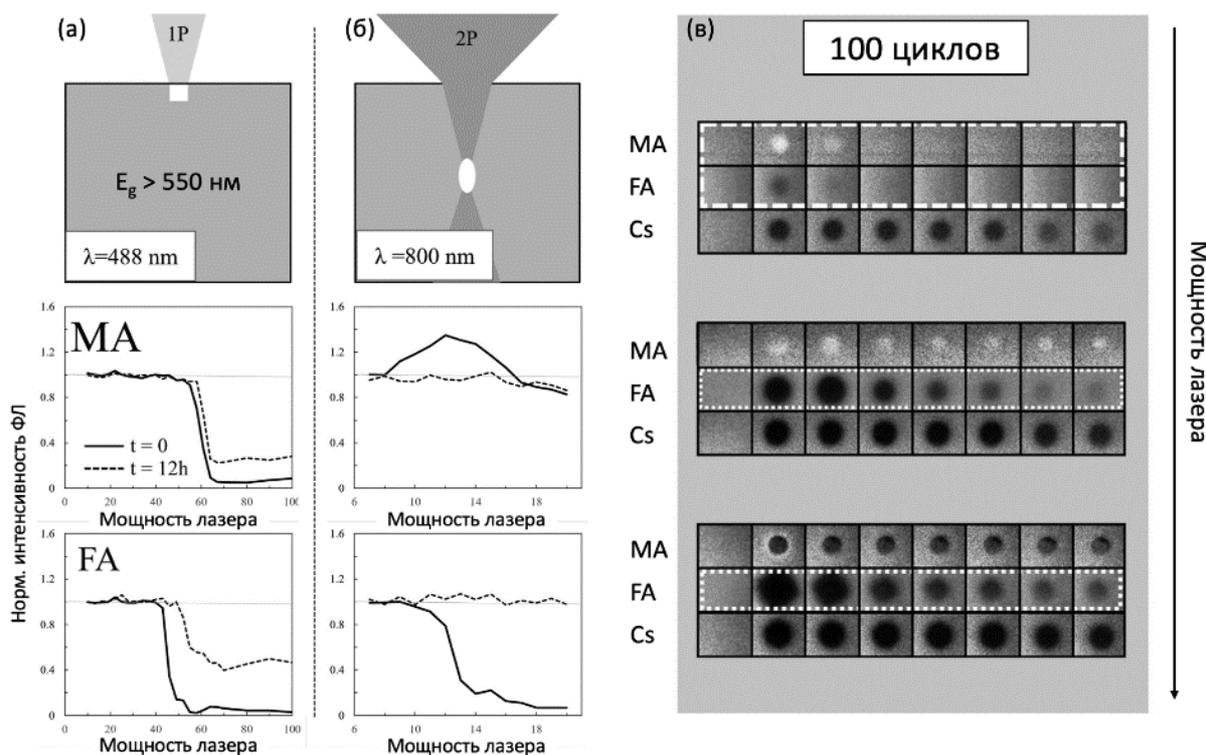


Рисунок 40. Интенсивность однофотонной (а) и двухфотонной ФЛ (б) кристаллов MAPbBr<sub>3</sub> и FAPbBr<sub>3</sub> сразу после облучения (—) и спустя 12 ч в темноте (---) при разной мощности лазера. Сверху схематично приведены условия измерения ФЛ. (в) Интенсивность двухфотонной ФЛ кристаллов APbBr<sub>3</sub> (A – MA, FA, Cs) спустя разное время после облучения и на разной мощности лазера [218,224].

Еще одним важным наблюдением в работе [218] стало практически необратимое снижение интенсивности однофотонной ФЛ при достижении > 50% мощности лазера, в то время как в случае двухфотонной ФЛ сигнал полностью восстанавливается спустя 12 ч выдерживания образца в темноте (Рисунок 40(а, б)). Авторы работы связывают это с протеканием необратимых фотоиндуцированных процессов вблизи поверхности кристалла, возбуждаемой в случае однофотонной ФЛ (глубина проникновения лазера ~ 2,5 мкм для однофотонной ФЛ, и ~ 110 мкм для двухфотонной). Однако стоит отметить, что используемые в ПСЭ пленки перовскита не превышают по толщине 1 мкм, поэтому наблюдаемые для

кристаллов бромоплюмбатов процессы самозалечивания, вероятно, не будут проявляться для поликристаллических пленок йодоплюмбатов. С этой точки зрения вопрос о возможности самозалечивания гибридных йодоплюмбатов в виде поликристаллических пленок остается открытым.

### 1.3.5.3 Фазовое расслоение твердых растворов

Характерным механизмом фотодеградации гибридных перовскитов смешанного состава является фазовое расслоение, которое может быть как обратимым [225,226], так и необратимым [227]. Наиболее ярко фазовое расслоение наблюдается для перовскитов состава  $APb(Br_xI_{1-x})_3$ , выражающееся в образовании йод- и бром-обогащенных фаз под действием видимого света (Рисунок 41). Но также известны случаи расслоения смешаннокатионных твердых растворов перовскита [228]. Данный процесс обусловлен возникающей под действием света ионной миграцией. Длина волны пика люминесценции смешанноанионных составов, как правило, сдвигается в красную область спектра из-за преимущественной эмиссии образующихся йод-обогащенных доменов с меньшей  $E_g$  (Рисунок 41(а, б)).

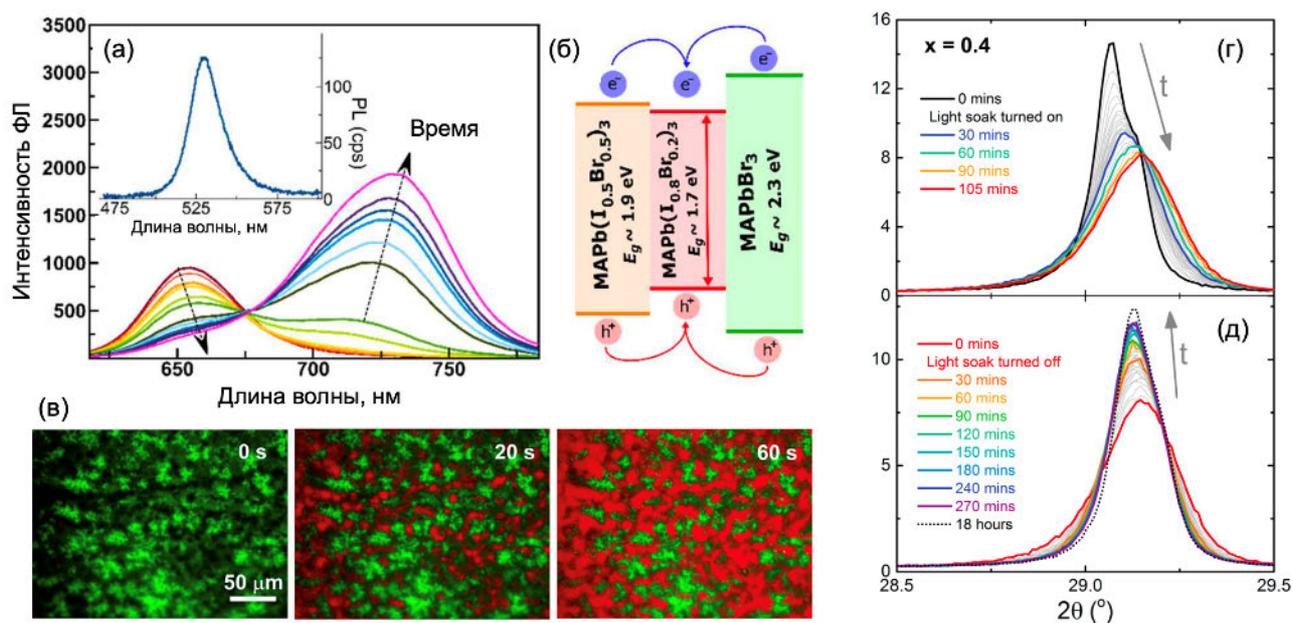


Рисунок 41. (а) Изменение спектра фотолюминесценции  $(MA)Pb(Br_{0.5}I_{0.5})_3$  во времени под действием лазера 405 нм. (б) Схематичное изображение зонной диаграммы перовскита в области фазового расслоения, объясняющее преимущественную эмиссию наиболее узкозонного полупроводника [230]. (в) Изображения оптического люминесцентного микроскопа пленки  $(MA)Pb(Br_{0.5}I_{0.5})_3$  на разном времени облучения [205]. (г, д) Эволюция рефлексов (004) и (220) фазы  $(MA)Pb(Br_{0.4}I_{0.6})_3$  на РФА во время (г) и после (д) воздействия света [229].

На дифрактограммах также наблюдается небольшой сдвиг, уширение и/или расщепление рефлексов при увеличении времени облучения (Рисунок 41(г)). При

выдерживании образца в темноте может происходить частичное или полное восстановление исходных параметров как рефлексов на дифрактограмме, так и пика ФЛ [229]. Стоит отметить, что фазовое расслоение наблюдается только для составов перовскита  $\text{APb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$  с содержанием брома более 20% ( $x > 0,2$ ).

На данный момент в литературе нет единой модели процесса расслоения фаз. Одна из теорий базируется на иницировании ионной миграции от поверхности пленки в её объем за счет наличия дефектов в материале. Фазовое расслоение при этом обусловлено различием в скоростях миграции  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$  и возможно более высокой стабильностью фаз с одним типом аниона, приводя к образованию обедненных по бромобластей [229]. Авторы другой модели рассуждают о влиянии электрон-фононного взаимодействия на иницирование фазового расслоения за счет локального искажения кристаллической решетки перовскита при образовании полярона и протекании процессов зародышеобразования для йод-обогащенных областей [231]. В большинстве работ авторы наблюдают обратимое в темновых условиях расслоение фаз, однако данному процессу может сопутствовать необратимая деградация сформировавшихся при расслоении менее стабильных к свету йод-обогащенных перовскитных областей, что ведет к деградации материала в целом [227]. Минимизировать проблему фазового расслоения смешанноанионных перовскитов удастся путем оптимизации катионного состава: замена катиона А с  $\text{MA}^+$  на смесь  $\text{FA}^+_x\text{Cs}^{+}_{1-x}$  в составе  $\text{APb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$  позволяет стабилизировать твердый раствор к облучению светом.

#### 1.3.5.4 Фотохимические реакции, протекающие при облучении гибридных перовскитов

Фотохимическое образование молекулярного йода в процессе облучения гибридных перовскитов было продемонстрировано в ряде работ различными методами: спектрофотометрия неполярного растворителя над образцом [178,179], масс-спектрометрия [204], индикаторные реакции с металлами [232]. Наиболее близкими аналогами гибридных перовскитов, также подвергающимися фотохимической деградации с выделением молекулярного галогена, являются галогениды свинца. Облучение данных соединений УФ или видимым светом с  $E_{hv} > E_g(\text{PbX}_2)$  в инертной атмосфере приводит к протеканию окислительно-восстановительных реакций и выделению молекулярного галогена и металлического свинца:



где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ . Механизм протекающего фотолиза принято делить на три стадии: (1) образование центров окраски, (2) ионная миграция и образование молекул  $\text{X}_2$  и металлических

кластеров, (3) десорбция молекул галогена с поверхности кристалла или пленки [233]. Межзонному поглощению света и генерации свободных носителей заряда сопутствует захват фотосгенерированных дырок на поверхностных дефектах материала, приводящий к окислению галогенид-анионов. Нейтральные атомы галогена димеризуются и испаряются с поверхности материала, образуя новые вакансии  $V_X^\cdot$ , которые мигрируют с поверхности в объем образца. Электроны, в свою очередь, захватываются на вакансиях  $V_X^\cdot$ , образуя центры окраски  $(V_X^\cdot + e^-)^x$ , которые могут взаимодействовать с атомами свинца в решетке  $Pb_{Pb}^x$ , восстанавливая их до  $Pb_{Pb}^0$  [234]. Далее может протекать реакция диспропорционирования  $2Pb_{Pb}^0 \rightarrow Pb_{Pb}^x + Pb_{Pb}^{2-}$  с образованием металлических кластеров из нейтральных атомов металлического свинца  $Pb_{Pb}^{2-}$  [235]. Важной особенностью протекающего механизма фотолиза галогенидов свинца является наличие критической температуры для миграции анионных вакансий (200K для  $PbBr_2$  и  $PbCl_2$ , 430K для  $PbI_2$ ), ниже которой не наблюдается фотохимического разрушения материала [236].

Таким образом, большинство работ, посвященных исследованию процессов фотохимического разрушения гибридных перовскитов, так или иначе базируется на ранее открытом механизме фотолиза галогенидов свинца. Авторами различных работ было экспериментально подтверждено фотохимическое образование молекулярного йода, а также металлического свинца при облучении гибридных перовскитов видимым светом (Рисунок 42), что указывает на протекание аналогичной окислительно-восстановительной реакции:



Многоточием в реакции (9) обозначены дополнительные продукты фотохимической деградации гибридных перовскитов за счет наличия органического катиона в их составе.

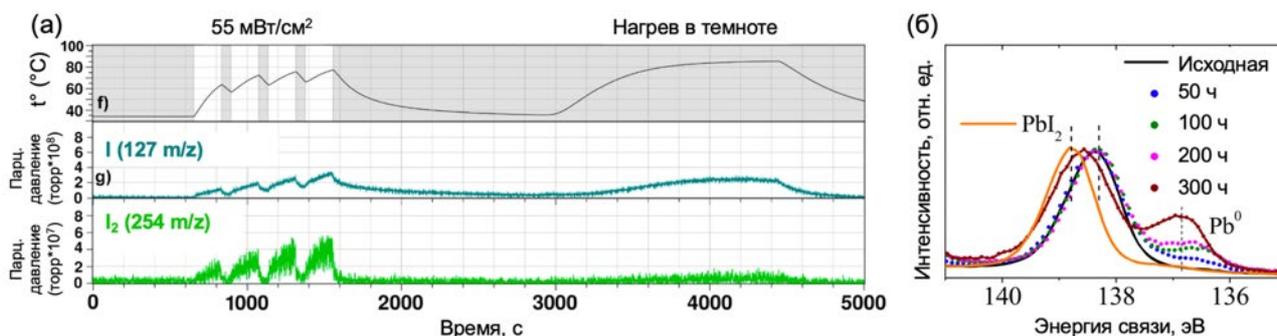


Рисунок 42. (а) Зависимость парциального давления частиц I и I<sub>2</sub> от облучения светом 55 мВт/см<sup>2</sup> и нагрева до 85°C образца MAPbI<sub>3</sub> [204]. (б) Часть РФЭ спектра для Pb 4f, снятого с образца MAPbI<sub>3</sub> до и во время облучения светом 100 мВт/см<sup>2</sup> при 70°C [237].

Важно отметить, что авторы работы [204] наблюдают в случае перовскита MAPbI<sub>3</sub> генерацию йода даже в условиях нагрева в темноте, из чего они делают вывод об отсутствии

энергетического барьера для генерации молекул  $I_2$  в отличие от процесса фотолиза  $PbI_2$ , где энергия возбуждающего излучения должна превышать ширину запрещенной зоны полупроводника. Предполагается, что это связано с постоянным высвобождением продуктов распада катиона метиламмония ( $CH_3NH_2$ ,  $CH_3I$  и  $NH_3$ ) и сопутствующей потерей сверхстехиометричного йода (относительно основного продукта деградации перовскита  $PbI_2$ ) в форме  $HI$ ,  $I$  и/или  $I_2$ . Однако данная серия экспериментов проводилась в условиях сверхвысокого вакуума, что могло ускорить или даже спровоцировать потерю легколетучих компонентов перовскита с образованием частиц  $PbI_2$  и кластеров металлического свинца, как это было показано в работах [238] и [239] с помощью методов ПЭМ и СХПЭЭ (Рисунок 43).

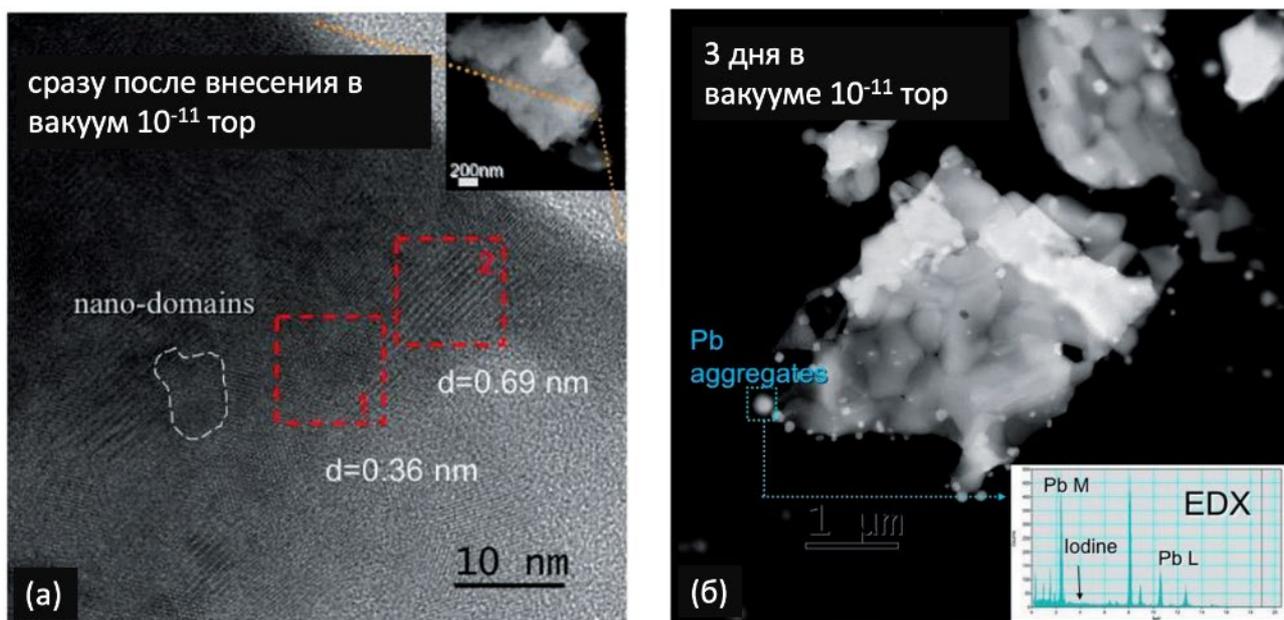


Рисунок 43. Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения образца  $MAPbI_3$  сразу после внесения в сверхвысокий вакуум ( $10^{-11}$  торр) (а) и спустя 3 дня в вакууме (б). На вставке в (б) приведен спектр ХПЭЭ с частицы, обозначенной синим прямоугольником [238].

Выделение газообразных продуктов деградации перовскита является довольно серьезной проблемой как из-за смещения химического равновесия в сторону продуктов распада, так и по причине механического повреждения вышележащих слоев внутри ПСЭ, приводя к потере их целостности (Рисунок 44). Данная особенность гибридных перовскитов обуславливает необходимость использования непроницаемых и механически прочных функциональных слоев в составе ПСЭ, а также необходимость проведения герметизации солнечного элемента с целью минимизации потерь летучих продуктов распада светопоглощающего материала [240].

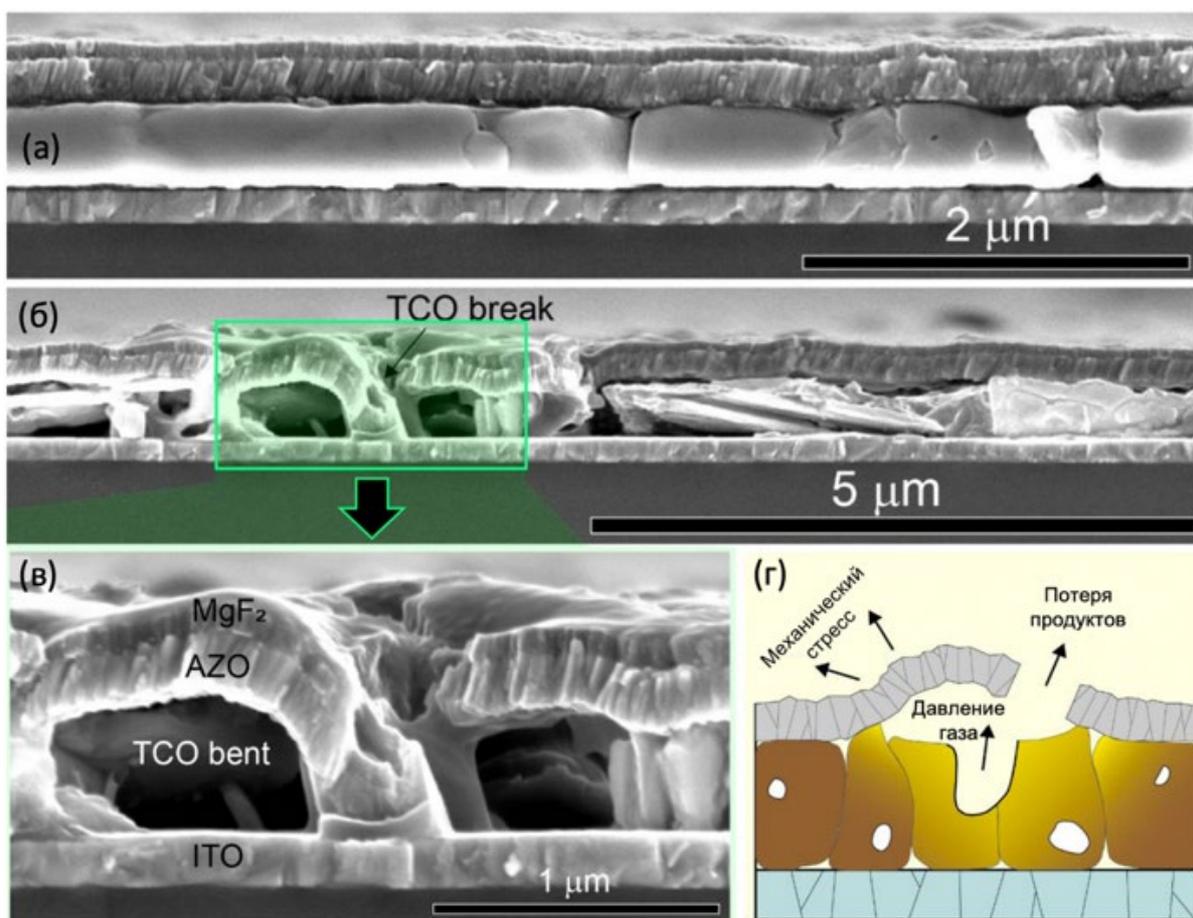


Рисунок 44. Изображения РЭМ ПСЭ до (а) и после (б, в) облучения устройства видимым светом. (в) Увеличенная область изображения (б) с наиболее сильной деформацией слоев над перовскитом и соответствующей ей схемой наблюдаемой деформации пленок (г) [241].

В литературе также представлены результаты о влиянии длины волны электромагнитного излучения на механизм и скорость фотохимической деградации перовскита. Так, при сравнении образцов  $\text{MAPbI}_3$  в ходе облучения красным, зеленым или синим светодиодом было выявлено закономерное увеличение глубины и скорости деградации перовскита при уменьшении длины волны источника света (Рисунок 45(а-в)). Помимо этого, в случае синего светодиода в РФЭ спектрах и дифрактограммах наблюдаются признаки металлического свинца (Рисунок 45(г-и)), что авторы работы [242] объясняют последующим протеканием фотолиза  $\text{PbI}_2$  до металлического свинца по описанному выше механизму. В случае же зеленого или красного светодиода, энергии излучения недостаточно для электронного возбуждения и фотолиза иодида свинца. Также в одной из работ авторы продемонстрировали наличие пороговой длины волны возбуждающего излучения (520 нм), превышение которой позволяет улучшить оптические свойства перовскита, а в обратном случае ( $\lambda < 520$  нм) – привести к их ухудшению [243]. Авторы связывают данное пороговое значение длины волны с краем поглощения иодида свинца.

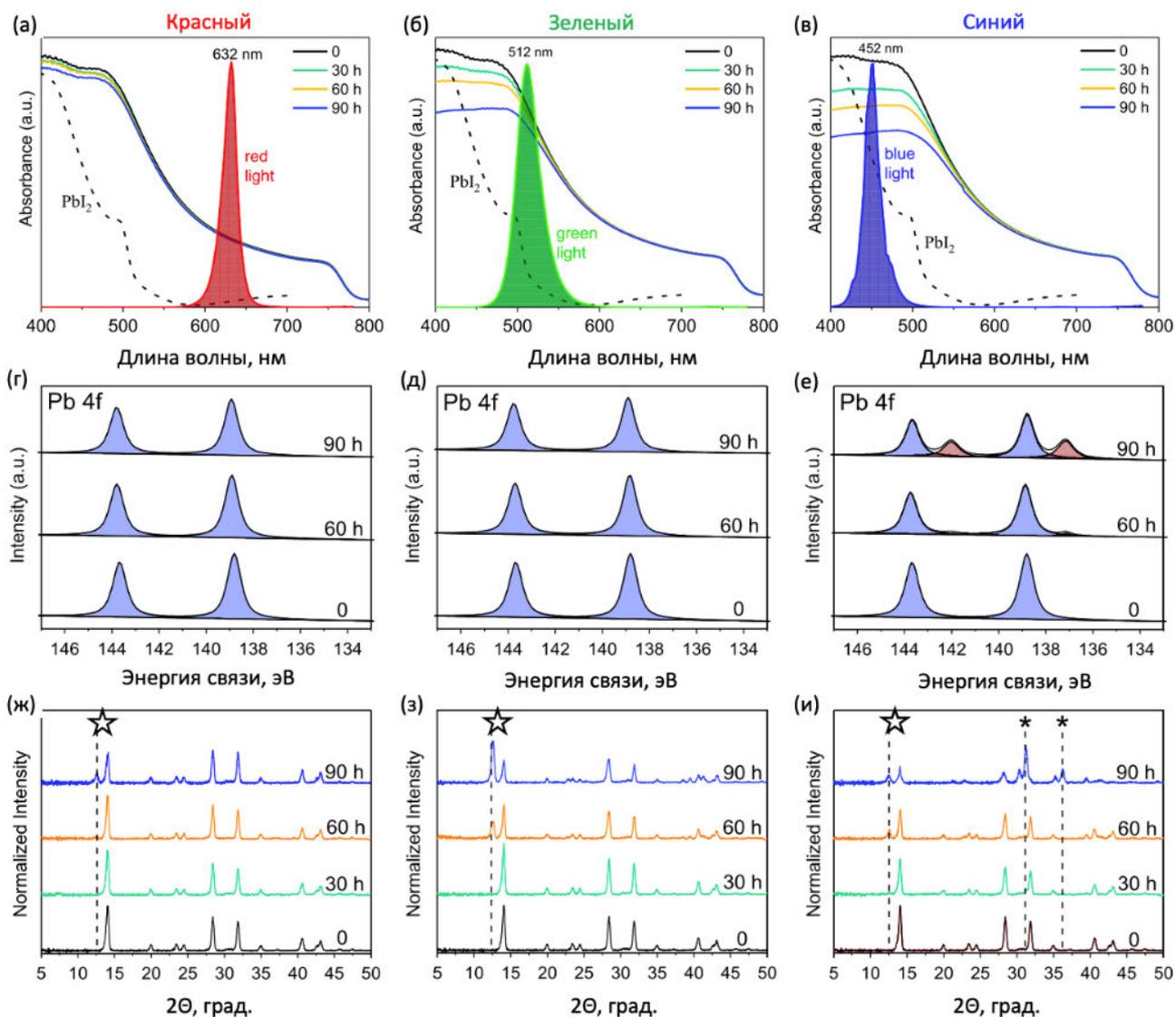


Рисунок 45. Эволюция спектров поглощения (а-в), РФЭ спектров в области Pb 4f (г-е) и дифрактограмм (ж-и) в ходе облучения плёнок MAPbI<sub>3</sub> красным (а, г, ж), зеленым (б, д, з) или синим (в, е, и) светодиодом с указанием относительного положения линии возбуждения и края поглощения перовскита и иодида свинца. Фаза PbI<sub>2</sub> обозначена знаком (☆), фаза металлического свинца знаком (\*) [242].

Влияние сопутствующего фотолиза PbI<sub>2</sub> на процесс деградации гибридного перовскита также описано в работе [241], авторы которой продемонстрировали, что PbI<sub>2</sub> более подвержен деградации с образованием металлического свинца в условиях постоянного освещения белым светом, чем перовскит MA<sub>x</sub>FA<sub>1-x</sub>Pb(I<sub>y</sub>Br<sub>1-y</sub>)<sub>3</sub>. Но ключевую роль в процессе фотолиза перовскита, по мнению авторов работы [241], так же как и работы [244], играет молекулярный йод, провоцирующий протекание автокаталитических реакций деградации. Считается, что йод способствует депротонированию катиона метиламмония с образованием газообразного метиламина. Потеря органического катиона, в свою очередь, ведет к формированию PbI<sub>2</sub> и его последующему фотолизу до Pb<sup>0</sup> и I<sub>2</sub>. Стоит отметить, что воздействие молекулярного брома

на перовскит  $\text{MAPbBr}_3$  не приводит к заметной деградации материала, что объясняется более высокой энергией связи  $\text{Pb-Br}$  и соответственно более высокой энергией решетки бромидного перовскита (Таблица 3 в разделе. 1.3.3). В случае же обработки парами брома перовскитов состава  $\text{MAPb(I}_y\text{Br}_{1-y})_3$  наблюдается полное замещение йода на бром и формирование фазы  $\text{MAPbBr}_3$  [244].

Еще одним дискуссионным вопросом в области фотохимической стабильности гибридных перовскитов является определение центров первичной деградации светопоглощающего материала и накопления твердофазных продуктов его распада (напр.  $\text{Pb}$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbO}$ ). В большинстве случаев такими центрами считаются поверхностные дефекты и межзеренные границы в поликристаллических пленках перовскита [177,245]. В пользу этого выступают экспериментальные результаты о более высокой ионной проводимости по межзеренным границам в перовските, чем по объему зерна [246], а также результаты об увеличении фотохимической стабильности перовскитных пленок, пассивированных по границам зерен [247]. В ходе исследования деградации перовскита в присутствии молекул кислорода [213] и воды [193] было также показано первоначальное разрушение материала на границах зерен и распространение фронта деградации в объем зерна. Локальное исследование фотолиза нитевидных кристаллов  $\text{MAPbI}_3$  методом ПЭМ высокого разрешения показало формирование нанокристаллов  $\text{PbI}_2$  на поверхности перовскитных вискерсов [185]. Однако в работе [241] авторы демонстрируют локальное разрушение перовскита внутри ПСЭ под действием света и нагрева с сохранением целостности оптоэлектронных свойств соседних областей устройства. Предположительно, это связано с наличием микро- или макроскопических дефектов в устройстве, которые становятся центрами необратимой деградации материалов, преимущественно увеличивая свои размеры, а не количество центров.

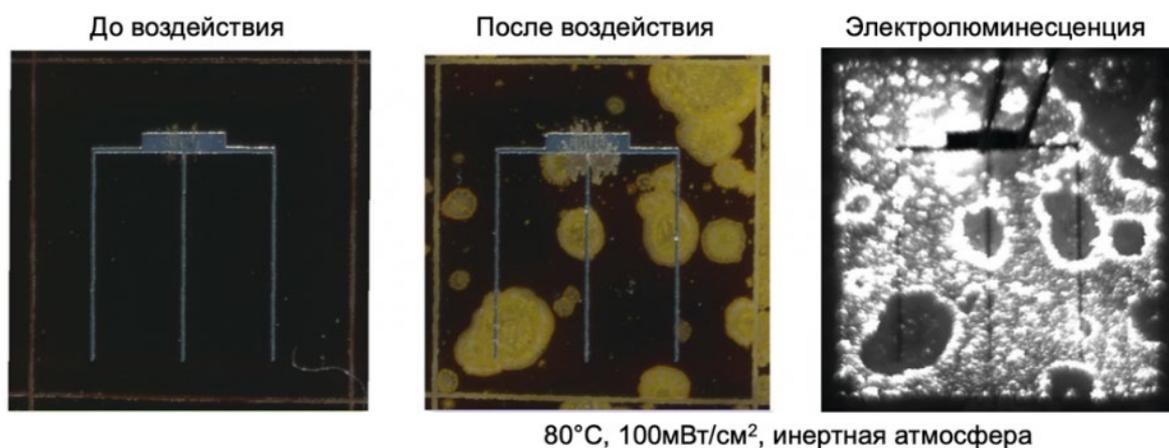


Рисунок 46. Фотографии ПСЭ до и после выдерживания в инертной атмосфере при  $80^\circ\text{C}$  и облучении светом мощностью  $100\text{ мВт/см}^2$ , а также снимок электролюминесценции образца ПСЭ после деградации [241].

Таким образом, в ряде работ механизм фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов считается двухстадийным: (1) потеря органического компонента и образование  $PbI_2$ , (2) фотолиз  $PbI_2$  и дальнейшее провоцирование деградации перовскита за счет взаимодействия с продуктами фотолиза иодида свинца [237,248,249]. Тем не менее, в некоторых публикациях авторы не проводят четкой границы между стадиями образования иодида свинца и стадией дальнейшей автокаталитической деградации перовскита, так как известно, что при фотолизе гибридных перовскитов может происходить одновременное выделение всех известных продуктов деградации:  $Pb$ ,  $PbI_2$ ,  $I_2$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $H_2$  и др.[155,176,250]. Более того, в литературе встречается большое число работ, демонстрирующих обратимые процессы деградации функциональных свойств как ПСЭ в целом [219], так и перовскитного материала в отдельности [251], что указывает на наличие «нулевой» стадии деградации материала без изменения его химического состава и кристаллической структуры, что типично для процессов накопления первичных центров распада в твердофазных превращениях с сигмоидным характером протекания реакции. При этом химия йода в гибридных перовскитах (окислительно-восстановительные реакции  $I^- \rightarrow I^0$ , генерация точечных анионных дефектов  $V_I^-$ ,  $I_i^-$  и пр.) играет ключевую роль как в стандартном функционировании материала, так и в процессах его фотолиза [252].

#### 1.3.5.5 Особенности фотолиза слоистых галогеноплюмбатов

Проблема фотохимической стабильности слоистых перовскитоподобных соединений на данный момент находится только на начальной стадии исследования, предопределяя актуальность данного направления. В литературе известны лишь несколько работ, посвященных исследованию фотостабильности слоистых перовскитов состава  $(PEA)_2PbI_4$ ,  $(BA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}$ ,  $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ ,  $(PA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ ,  $(PDA)(MA)_3Pb_4I_{13}$  и  $MAPbI_3$ , как образца сравнения.<sup>4</sup> Авторы работы [253] исследовали фотостабильность эксфолиированных пластинок  $(PEA)_2PbI_4$  под действием лазера с длиной волны 488 нм и удельной мощностью порядка 100-200 мВт/см<sup>2</sup>. Согласно экспериментальным данным, пластинчатый кристалл  $(PEA)_2PbI_4$  подвергается заметной деградации уже спустя 26 минут облучения, что выражается в падении интенсивности люминесценции и возникновении пор и трещин в кристалле (Рисунок 47(б-ж)). Кинетика затухания люминесценции в кристалле также изменяется в сторону уменьшения времен жизни носителей заряда. По данным РФА кристалл  $(PEA)_2PbI_4$  деградирует до фазы  $PbI_2$  (Рисунок 47(и)).

---

<sup>4</sup> Краткие обозначения в формулах соединений: PEA – фенилэтиламмоний, BA – бутиламмоний, PA – пентиламмоний, MA – метиламмоний и PDA – 1,3-пропандиаммоний

Важно отметить, что фотолиз слоистого перовскита протекает только при условии межзонного поглощения света (лазер 488 нм) и не наблюдается в случае облучения лазерами 632 нм и 543 нм (край поглощения  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  находится на длине волны 527 нм). По совокупности экспериментальных данных, авторы работы предлагают механизм фотолиза, заключающийся в потере летучих органических компонентов от края пластины к центру, сопровождающейся кристаллизацией  $\text{PbI}_2$  (Рисунок 47(а)). Вопреки ожиданиям, соединение  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  не проявляет более высокую фотохимическую стабильность по сравнению с  $\text{MAPbI}_3$ , а напротив, склонно к деградации с поверхности образца, что авторы работы объясняют меньшей энергией связи Pb-I, расположенной перпендикулярно плоскости кристалла, в сравнении с аналогичной связью в  $\text{MAPbI}_3$ .

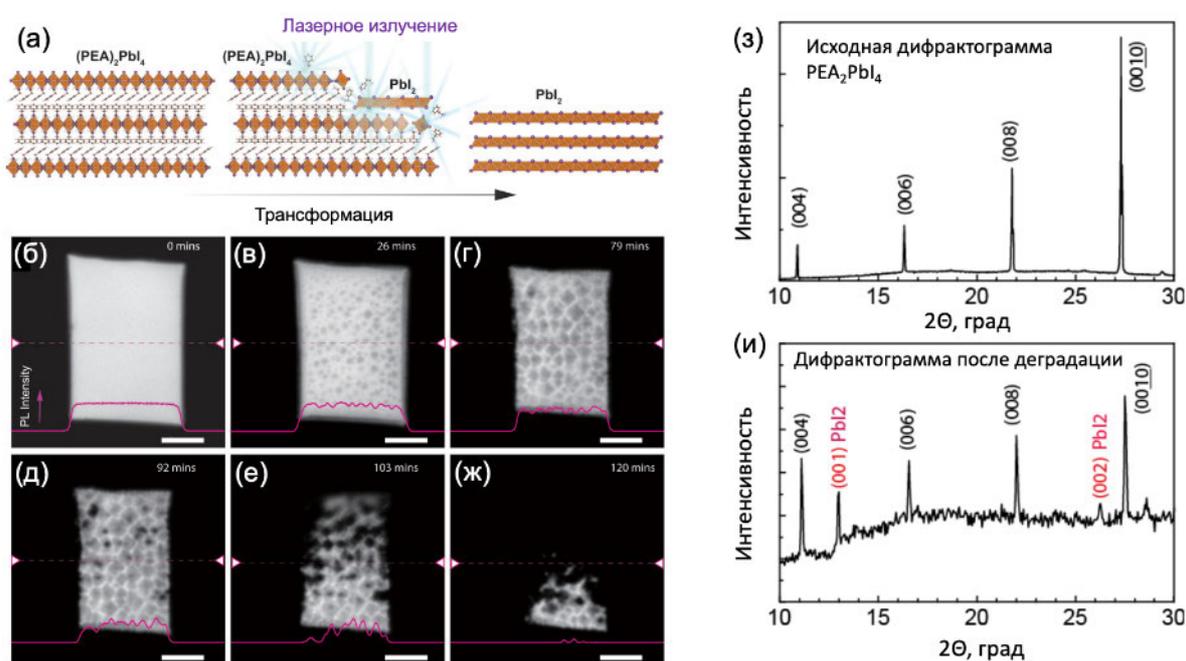


Рисунок 47. (а) Схема предлагаемого механизма фотолиза  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . (б-ж) Эволюция пластинчатого кристалла  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  и профиля его люминесценции (розовая линия) под действием лазерного излучения. (з, и) Дифрактограммы кристалла  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  до (з) и после (и) облучения [253].

Влияние строения органического катиона на стабильность слоистых перовскитов было продемонстрировано в работе [254], где авторы предложили механизм фотодеградации слоистого перовскита через восстановление катионов  $\text{Pb}^{2+}$  молекулами амина с образованием металлического свинца и молекулы имина. Данный механизм реализуется только при наличии  $\beta$ -С-Н связи в молекуле аммония, позволяя подобрать устойчивый к окислению тип катиона (Рисунок 48(а)). Еще в одном исследовании авторы обнаружили, что в процессе фотолиза слоистых перовскитов происходит образование анионного радикала  $\text{X}^{\cdot-}$ , который имеет тенденцию вступать в реакцию электрофильного замещения с ароматическим кольцом

органического катиона  $\dot{A}$  (напр. фенилэтиламмония) [255]. В случае же использования алифатического катиона данное взаимодействие не происходит, что отражается в увеличении фотостабильности материала (Рисунок 48(б)). Фторирование ароматического катиона в пара-положении позволяет повысить его устойчивость к реакциям электрофильного замещения, а также уменьшить смачиваемость светопоглощающего материала благодаря увеличению гидрофобных свойств катиона 4FPEA [255].

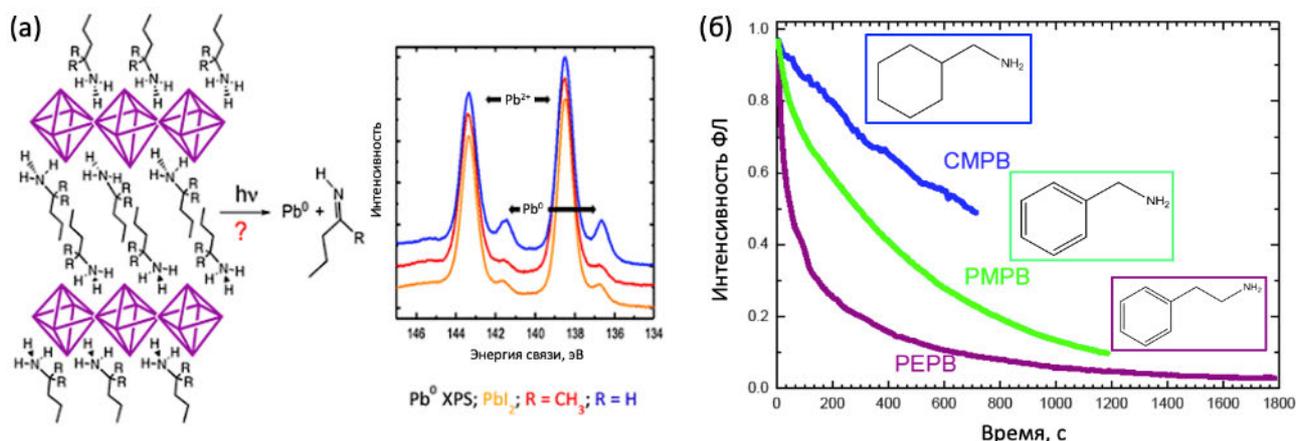


Рисунок 48. (а) Динамика изменения КПД ПСЭ во времени для перовскитов разного состава [256]. (б) Динамика изменения интенсивности фотолуминесценции (ФЛ) для слоистых перовскитов с разным катионом  $\dot{A}$ , формулы которых даны в виде вставок [255].

Подводя итог, стоит отметить, что в литературе на данный момент все еще отсутствуют данные о фотостабильности пленок 2D перовскитов с различной толщиной перовскитоподобного слоя  $n$ , а также о влиянии типа атмосферы на фотостабильность данного класса материалов, что обуславливает актуальность подобных исследований в будущем.

### 1.3.5.6 Сопутствующая коррозия металлических электродов

Как было описано выше, миграция йода может протекать не только внутри перовскитного слоя, но и за его пределами. Так, авторы работы [179] продемонстрировали фотоиндуцированную генерацию молекулярного йода путем его селективной экстракции в неполярном растворителе толуоле, а также в слой металлической меди с образованием  $\text{CuI}$  при облучении перовскита  $\text{MAPbI}_3$ . Этот процесс может приводить к химической коррозии металлического контакта при эксплуатации ПСЭ, что было обнаружено в элементах с серебряным электродом, который подвергается необратимой деградации через образование фазы  $\text{AgI}$  [257]. В данном случае процесс протекает даже в темновых условиях, что может свидетельствовать о влиянии электрохимического потенциала внутри ПСЭ на перераспределение йода между слоями устройства и образование йодида серебра или йодида

меди (в случае медного электрода) [232,258]. Слой перовскита  $\text{MAPbI}_3$  при этом также подвергается разрушению с образованием фазы  $\text{PbI}_2$  желтого цвета (Рисунок 49(а)).

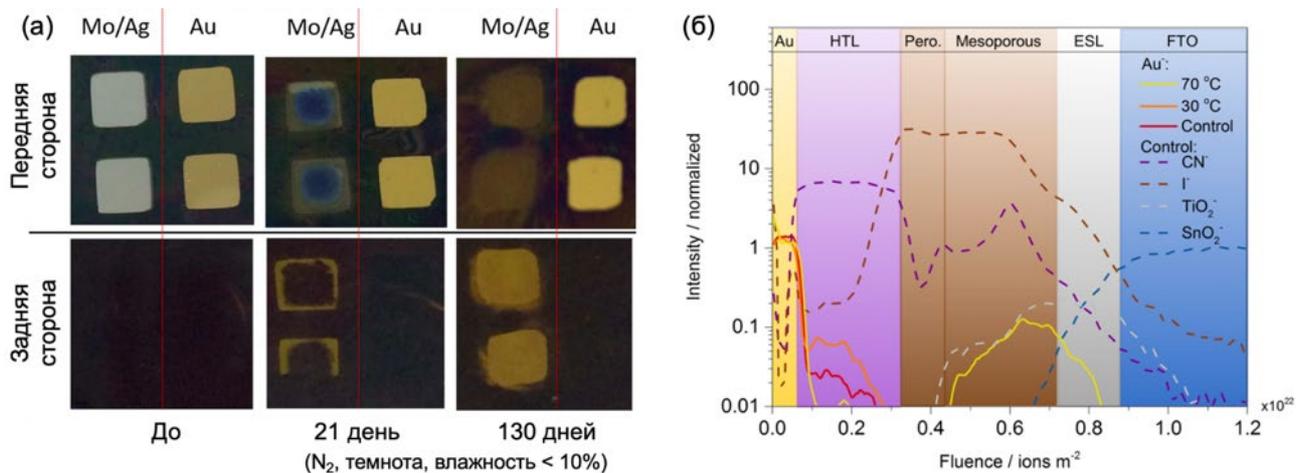


Рисунок 49. (а) Фотографии ПСЭ с двумя типами электродов (Mo/Ag и Au) с передней и задней стороны, до и после выдерживания в указанных условиях [232]. (б) Профили распределения ионов внутри ПСЭ по глубине по данным ToF-SIMS до и после выдерживания элементов при 30°C и 70°C [172].

В отличие от серебра и меди, золото долгое время считалось инертным металлом и повсеместно использовалось в качестве противозэлектрода в ПСЭ. Однако в 2016 году авторы работы [172] продемонстрировали деградацию золотого электрода в составе ПСЭ под действием нагрева. Чуть позднее в работе [259] были опубликованы результаты о фотоиндуцированной миграции йода и золота внутри ПСЭ. Однако ни в той, ни в другой работе авторы не приводят обоснования протекающих химических процессов деградации золотого электрода, оставив данный вопрос открытым.

## 1.4 Достижение долговременной стабильности ПСЭ

Увеличение эксплуатационной стабильности ПСЭ является одной из наиболее остро стоящих задач перед коммерциализацией данного класса устройств. Глобально все подходы к увеличению стабильности ПСЭ можно разделить на три типа: (1) увеличение стабильности светопоглощающего перовскитного материала, (2) подбор наиболее устойчивых к продуктам распада перовскита и другим факторам эксплуатации вспомогательных материалов ПСЭ и (3) герметизация собранного устройства. Каждый из перечисленных подходов находится на текущий момент в стадии разработки и оптимизации, но в рамках данной работы будет рассмотрен только первый тип подходов, наиболее близкий к теме исследования.

Увеличение стабильности гибридных галогенидных перовскитов – это обширная область исследований, в которую входит: (1) оптимизация химического состава перовскита, в

том числе легирование катионами различных металлов и галогенид-анионами; (2) повышение качества получаемых пленок (увеличение размера зерен, уменьшение концентрации дефектов в материале и пр.); (3) «введение» внутрь перовскита окислительно-восстановительную пару (например,  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ ); (4) модификация поверхности и межзеренных границ различными материалами, включая неорганические и органические соли, полимеры, цвиттер-ионы и пр.; (5) замена перовскитов  $\text{APbX}_3$  слоистыми йодоплюмбатами.

#### **1.4.1 Оптимизация состава перовскитов $\text{APbX}_3$**

Как уже было описано в предыдущих разделах, катион метиламмония в составе перовскита может подвергаться депротонированию под действием различных факторов эксплуатации. Замещение МА на более стабильные катионы формамидиния и цезия позволяет значительно повысить термическую устойчивость перовскитного материала, однако небольшое несоответствие ионных радиусов  $\text{FA}^+$  и  $\text{Cs}^+$  размеру кубооктаэдрической пустоты в подрешетке  $[\text{PbI}_3]^-$  обуславливает термодинамическую неустойчивость составов  $\text{CsPbI}_3$  и  $\text{FAPbI}_3$  в кубической фазе перовскита. Именно поэтому требуется подбор оптимального соотношения как катионов, так и анионов, для достижения термодинамической и эксплуатационной стабильности твердых растворов перовскита, включая устойчивость к фазовому расслоению. На данный момент наиболее часто используемыми составами перовскита являются  $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$ ,  $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$ ,  $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{Pb}(\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25})_3$ ,  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.15}\text{PbI}_{2.49}\text{Br}_{0.51}$  и подобные [260].

Также в рамках данного подхода используют малые добавки катионов металлов, не входящих в структуру перовскита, но улучшающих стабильность материала. Например, добавление 5% рубидия увеличило КПД и термическую стабильность ПСЭ на основе смешаннокатионного состава перовскита [48]. Еще одним широко используемым типом добавки являются иодиды щелочных металлов ( $\text{KI}$ ,  $\text{NaI}$ ), повышающие стабильность перовскитов, уменьшающие фазовое расслоение твердых растворов перовскита, а также уменьшающие гистерезис ВАХ ПСЭ [261]. Считается, что добавление  $\text{KI}$  в раствор перовскита приводит к его преимущественному распределению по границам зерен либо в виде отдельных ионов, сорбированных на поверхностных дефектах, либо в виде фаз  $\text{K}_2\text{PbI}_4$ ,  $\text{KPbI}_3$  и/или  $\text{KI}$ . В обоих случаях это способствует снижению ионной миграции по границам зерен, а также уменьшению концентрации дефектов в объеме перовскитного материала. Снижение концентрации дефектов может быть следствием не столько добавки катиона, сколько добавления избыточного количества  $\Gamma$ , способного заполнять анионные вакансии – основной тип дефектов в гибридных йодоплюмбатах. Данный эффект был независимо подтвержден в работе [262].

Еще одним ярким примером повышения стабильности перовскитов при помощи легирования является использование добавки катионов европия, обладающих стандартным окислительно-восстановительным потенциалом  $E^0(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -0.360$  эВ, близким по величине с потенциалом для  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0 = -0.365$  эВ. Таким образом, предполагается, что возникающие при фотолизе перовскита атомы  $\text{Pb}^0$  окисляются катионом  $\text{Eu}^{3+}$ , после чего происходит перенос электрона на также формирующийся в системе  $\Gamma^0$ , восстанавливая его до  $\Gamma$  [263].

#### 1.4.2 Модификация поверхности и межзеренных границ

Несмотря на оптимизацию химического состава галогеноплумбатов, данные материалы в форме поликристаллических пленок могут подвергаться деградации из-за наличия дефектов на поверхности и границах зерен. Так, авторы работы [264] обнаружили, что простая механическая обработка (полировка или использование скотча) поверхности пленок перовскита различного состава может значительно повышать фотостабильность материала (Рисунок 50(а, в)). Данный эффект связан в первую очередь с удалением с поверхности пленки слабо с ней связанных дефектных слоев материала, что отражается как в увеличении интенсивности ФЛ (Рисунок 50(б)), так и в уменьшении плотности мелких дефектных состояний с энергией 0.25-0.35 эВ (Рисунок 50(д)). Ожидаемым результатом такой модификации становится увеличение стабильности ПСЭ (Рисунок 50(г)).

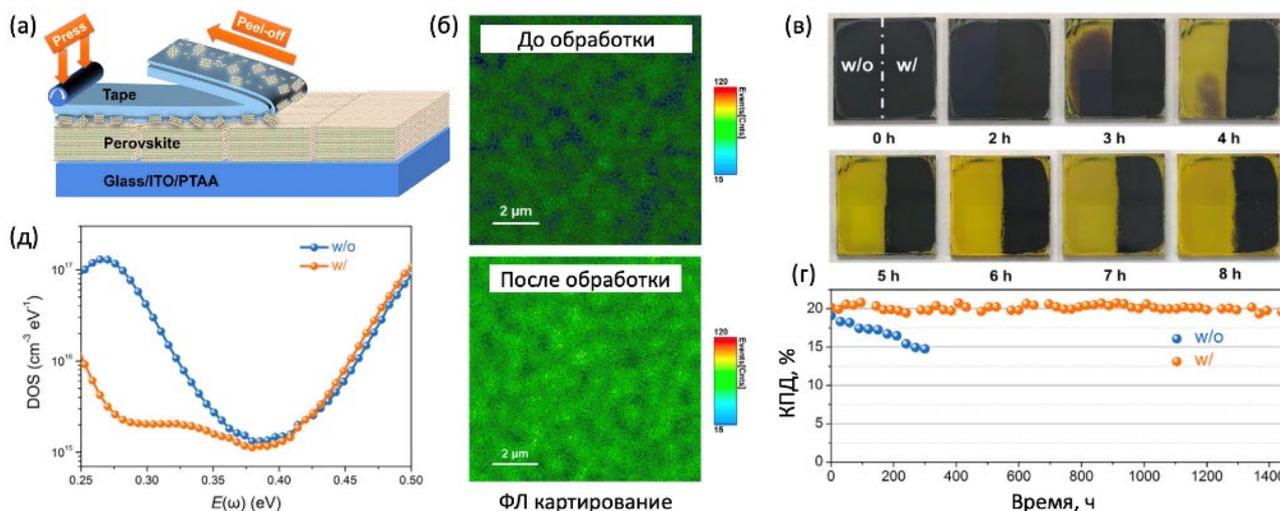


Рисунок 50. (а) Схема поверхностной обработки пленки перовскита. (б) ФЛ картирование поверхности пленки до и после обработки. (в) Фотографии обработанных наполовину пленок  $\text{MAPbI}_3$  после разного времени облучения. (г) Изменение КПД ПСЭ во времени на основе обработанных (w/) и необработанных (w/o) пленок перовскита. (д) Зависимость плотности дефектных состояний пленки  $\text{MAPbI}_3$  с обработкой (оранжевый) и без (синий) [264].

Логичным следствием является необходимость модификации дефектной поверхности и

межзеренных границ пленок перовскита, которую можно провести с использованием огромного количества различных органических и неорганических соединений. Подбор модификатора проводится исходя из возможных дефектов структуры на поверхности кристалла, которые чаще всего представляют собой вакансии по аниону и органическому катиону, а также недокоординированные атомы свинца и йода [265]. К основным требованиям, предъявляемым к модификатору, можно отнести сродство функциональной группы или групп к поверхности перовскита, способность формирования плотного непроницаемого и инертного слоя для продуктов распада перовскита, отсутствие диффузии молекул модификатора внутрь перовскита, минимальное снижение электронной и/или дырочной проводимости через слой модификатора [266].

В настоящий момент известно большое число работ, в которых используются различные модификаторы, а также различные способы их введения в систему, обобщенные в таблице . Можно выделить шесть основных типов модификаторов: соли аммония, основания Льюиса, полифункциональные молекулы, полимеры, ионные жидкости, неорганические материалы. По типу взаимодействия с перовскитом можно выделить пассивацию поверхностных и точечных дефектов в объеме, образование низкоразмерной фазы на поверхности перовскита (т.н. гетероструктуры 2D/3D или 1D/3D), а также формирование тонкого слоя модификатора на межзеренных границах и поверхности пленки перовскита. Из общих соображений можно предположить, что чем больше функций несет модификатор, тем стабильнее должен становиться перовскитный материал. Однако в литературе до сих пор не выявлен наиболее эффективный метод пассивации перовскита, который бы позволил значительно повысить как стабильность материала, так и стабильность устройства на его основе, что обуславливает необходимость дальнейшего проведения систематических исследований в данной области [13].

Таблица 5. Основные типы поверхностных модификаторов для гибридных перовскитов, с указанием способа их введения в систему, а также типа взаимодействия с материалом [265,267–269].

Тип модификатора	Способ его введения	Примеры молекул	Тип взаимодействия с перовскитом
Соли аммония	Добавление в раствор перовскита / нанесение на пленку перовскита сверху	Первичные соли аммония с различными заместителями	1. Заполнение катионной вакансии $V_A$ на поверхности и границах зерен 2. Заполнение вакансий $V_X$ галогенид-анионами в случае I <sup>-</sup> и Br <sup>-</sup> 3. Образование низкоразмерной фазы на
		Четвертичные соли аммония	
		Полимеризующиеся соли аммония	
		Диаммонийные соли	

Тип модификатора	Способ его введения	Примеры молекул	Тип взаимодействия с перовскитом
			интерфейсе перовскит/ДПП
Основания Льюиса	Добавление в раствор перовскита / нанесение на пленку перовскита сверху / добавление к «антирастворителю»	Гетероциклические молекулы и полимеры	1. Связывание с недокоординированными атомами $Pb^{2+}$ на поверхности
Полифункциональные молекулы	Добавление в раствор перовскита / нанесение на пленку перовскита сверху / модификация интерфейса ЭПП/перовскит	Аминокислоты и их соли	1. Пассивация субкоординированных атомов $Pb^{2+}$ 2. Заполнение катионной вакансии $V_A$ на поверхности и границах зерен 3. Заполнение вакансий $V_X$ галогенид-анионами в случае I <sup>-</sup> и Br <sup>-</sup>
		Цвиттер-ионы	
		Молекулы с -ОН и -SH группами	
Полимеры, олигомеры	Нанесение на пленку перовскита сверху / смешивание с раствором ДПП при нанесении на перовскит / модификация интерфейса ЭПП/перовскит / покрытие каждого зерна перовскита тонким слоем полимера	Акрилаты, ксилитены, тефлон и пр.	1. Формирование плотного, непроницаемого и гидрофобного слоя на поверхности перовскита 2. Заполнение микронеровностей в пленке перовскита, снижая вероятность короткого замыкания в ПСЭ 3. Уплотнение слоя ДПП при использовании смеси ДПП+полимер
		$\pi$ -конъюгированные полимеры	
		Олигомерный диоксид кремния, полимеризующиеся функционализированные силаны	
Ионные жидкости	Добавление в раствор перовскита / нанесение на пленку перовскита сверху	Трифторметансульфонат метилтриоктиламмония, тетрафтороборат 1-бутил-1-метилпиперидиния и др.	1. Пассивация дефектов разного знака 2. Повышение гидрофобности перовскитного материала
Неорганические материалы	Нанесение поверх пленки перовскита или ДМП	$PbSO_4$ , Cr, $MoO_x$ и др.	1. Блокирование ионной миграции между слоями ПСЭ 2. Образование плотного, нерастворимого в воде слоя на поверхности перовскита

### **1.4.3 Повышение стабильности ПСЭ при помощи перехода к слоистым йодоплюмбатам**

Одним из многообещающих подходов к увеличению фотостабильности ПСЭ является использование более устойчивых слоистых йодоплюмбатов в качестве светопоглощающего материала. Однако в литературе все еще опубликовано крайне мало систематических исследований в области стабильности слоистых галогеноплюмбатов различной слоистости и

ПСЭ на их основе, что можно видеть из сводной таблицы 6. В большинстве представленных работ отсутствуют эксперименты по фото- и термостабильности ПСЭ на основе многослойных йодоплюмбатов, а также приведено недостаточно данных об устойчивости используемых светопоглощающих материалов к свету вне устройств. На данный момент единственная информация о фотостабильности 2D перовскитов представлена для случая однослойных составов в форме кристаллов, реже в форме пленок.

Таблица 6. Сравнительные данные по всем опубликованным на момент 2021 года работам в области стабильности слоистых йодоплюмбатов и ПСЭ на их основе

Состав перовскита	n, структур. тип	Объект	Условия тестов на стабильность			Ссылка
			Влажность	Нагрев	Свет	
$\text{BA}_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ , 3D	n=4, P-П	ПСЭ	65% RH	-	AM1.5G (атмосфера неизвестна)	[270]
		Пленки	-	80°C	-	
$\text{BA}_2\text{Cs}_{0.55}\text{MA}_{2.45}\text{Pb}_4\text{I}_{13}$	n=4, P-П	ПСЭ	30, 65, 85% влажность	80°C	-	[271]
		Пленки	-	-	-	
$\text{BA}_2(\text{MA}_{0.8}\text{FA}_{0.2})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$	n=4, P-П	ПСЭ	40-60% влажность	-	-	[272]
		Пленки	-	-	-	
$(\text{PDA})(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ , $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$	n=4, Д-Я	ПСЭ	85% влажность	70°C (85% влажность)	-	[273]
		Пленки	-	-	-	
$\text{PA}_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ , $(\text{PDA})(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ , 3D	n=4, P-П, Д-Я	ПСЭ	40-70% влажность	85°C (85% влажность)	AM1.5G (инертная атмосфера)	[12]
		Пленки	40-70% влажность	85°C	п.а.	
$\text{BA}_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$	n=4, P-П	ПСЭ	55-60% влажность	85°C	AM1.5G (воздух, 55-60% влажность)	[274]
		Пленки	-	-	-	
$(\text{MTEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$ , $(\text{BA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$	n=5, P-П	ПСЭ	-	-	AM1.5G (атмосфера $\text{N}_2$ )	[275]
		Пленки	80% влажность	85°C	-	
$(\text{BDA})\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$	n=2, 3, 4, Д-Я	ПСЭ	50-60% влажность (воздух, темнота)	-	-	[276]
		Пленки	-	-	-	
$(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ , $(3\text{AMP})(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ , $(3\text{AMP})(\text{MA}_{0.75}\text{FA}_{0.25})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ , 3D	n=4, P-П, Д-Я	ПСЭ	-	-	AM1.5G (воздух, 50-70% влажность)	[277]
		Пленки	-	-	AM1.5G (воздух, 50-70% влажность)	
$(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ , 3D	n=1, 2, 4, P-П	ПСЭ	78% влажность	-	-	[199]
		Пленки	78% влажность	-	-	
$(\text{R-NH}_3)_2\text{PbX}_4$ (различные R-NH <sub>3</sub> )	n=1, P-П	ПСЭ	-	-	-	[255]
		Пленки	-	-	УФ свет	

Состав перовскита <i>катионы, X = I, Br</i>	n, структур. тип	Объект	Условия тестов на стабильность			Ссылка
			Влажность	Нагрев	Свет	
(PEA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> , 3D	n=1, P-П	ПСЭ	-	-	-	[253]
		Монокрист. пластинки	-	100°C (воздух)	488нм лазер (120мВт/см <sup>2</sup> )	
(PEA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub>	n=1, P-П	ПСЭ	-	-	-	[198]
		Монокрист. пластинки	35% влажность	-	405нм лазер (80, 800 мВт/см <sup>2</sup> )	
(PEA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub>	n=1, P-П	ПСЭ	-	-	-	[278]
		Пленки	80% влажность + УФ свет	-	80% влажность + УФ свет	
(PEA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> , (4F-PEA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub>	n=1, P-П	ПСЭ	-	-	-	[279]
		Кристаллы, пленки	-	-	488нм лазер (2Вт/см <sup>2</sup> ), воздух, 55% влажность	
(BA/PA/HA) <sub>2</sub> (MA) <sub>n-1</sub> Pb <sub>n</sub> I <sub>3n+1</sub> (BA – бутиламмоний, PA – пентиламмоний, HA – гексиламмоний), 3D	n=2-5, P-П	ПСЭ	-	-	-	[280]
		Пленки	50% влажность (свет комнаты)	100°C (50% влажность)	AM1.5G (50% влажность, воздух)	
(A42) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> , (A43) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> , (A44) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> , (L) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> (разные фтор-замещенные катионы)	n=1, P-П	ПСЭ	-	-	-	[281]
		Пленки	40% влажность (воздух)	-	-	

Тем не менее, согласно опубликованным данным, ПСЭ на основе 2D перовскитов проявляют более высокую стабильность к ряду факторов (влажность, нагрев, в некоторых случаях свет), чем ПСЭ на основе 3D перовскитов (Рисунок 51(а)). Наиболее устойчивыми являются устройства на основе 2D йодоплюмбатов с диаммонийными катионами в межслоевом пространстве (структурный тип Диона-Якобсона), которые значительно превосходят по показателям аналоги с одноаммонийными катионами [12]. Однако стоит отметить, что при внимательном изучении результатов РФА и спектроскопии поглощения пленок номинального состава (PDA)(MA)<sub>3</sub>Pb<sub>4</sub>I<sub>13</sub> в работе [12] можно обнаружить, что данный материал обладает спектром поглощения и дифрактограммой, характерной для трехмерной структуры перовскита, а не для слоистого соединения с n=4 (Рисунок 51(б-в)). Это наблюдение обнажает еще одну актуальную на текущий момент проблему в области слоистых галогеноплюмбатов, связанную с контролируемым получением однофазных образцов с диаммонийными катионами заданного состава.

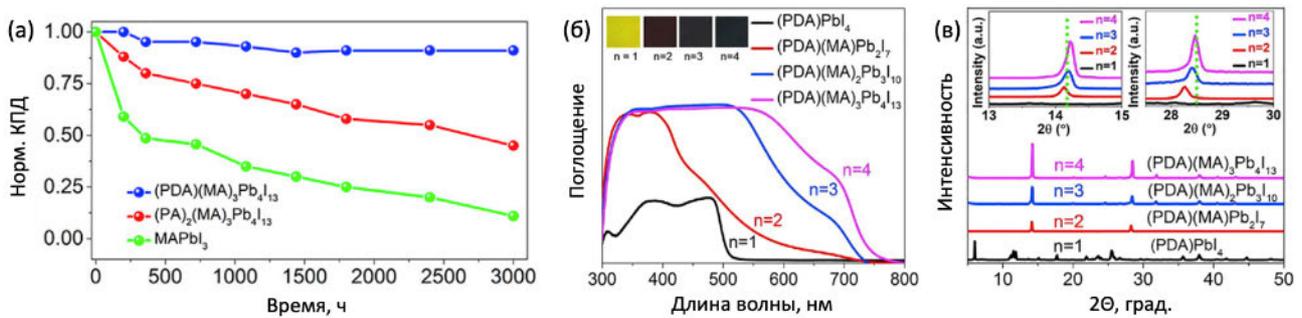


Рисунок 51. (а) Сравнительная динамика изменения КПД ПСЭ для составов  $(PA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ ,  $(PDA)(MA)_3Pb_4I_{13}$  и  $MAPbI_3$ . (б) Спектры поглощения и (в) дифрактограммы пленок номинального состава  $(PDA)(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  с  $n = 1-4$  [12].

#### 1.4.4 Современное состояние проблемы стабильности ПСЭ

За 11 лет развития перовскитной фотовольтаики удалось добиться стремительного взлета КПД данных устройств с 3,8% до 25,5%, а также повысить стабильность ПСЭ с нескольких минут до сотен и даже тысяч часов. Сводный график стабильности различных архитектур ПСЭ на момент 2021 года представлен на рисунке 52(а), на котором видно, что большинство устройств на текущий момент основано на трехмерных перовскитах  $APbX_3$  и демонстрирует стабильность не более 2000 часов при облучении стандартным солнечным светом мощностью  $100 \text{ мВт/см}^2$  и выдерживании в точке максимальной мощности (рассматривались только устройства, в которых КПД снизился менее чем на 25% от исходного). При этом на графике на значительном удалении от основной массы ПСЭ находятся гораздо более стабильные устройства с так называемой тройной мезопористой архитектурой, представляющей собой толстые пористые слои из нано- и микрочастиц  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  и углерода, внутрь которых инфильтрован гибридный галогенидный перовскит с добавкой гидроиодида аминвалериановой кислоты (Рисунок 52(б, в)). Для данных устройств была продемонстрирована стабильность в течение года под открытым небом, а также спустя  $> 9000 \text{ ч}$  непрерывного облучения стандартным солнечным светом, что является наиболее успешным показателем стабильности для устройств на основе гибридных галогенидных перовскитов [282,283]. Это делает устройства с тройной мезопористой архитектурой наиболее привлекательными для дальнейшей коммерциализации, однако данные ПСЭ обладают относительно низкими КПД  $< 15\%$ , а также не могут быть имплементированы в тандемные или гибкие солнечные элементы, что ограничивает потенциальную область их применения.

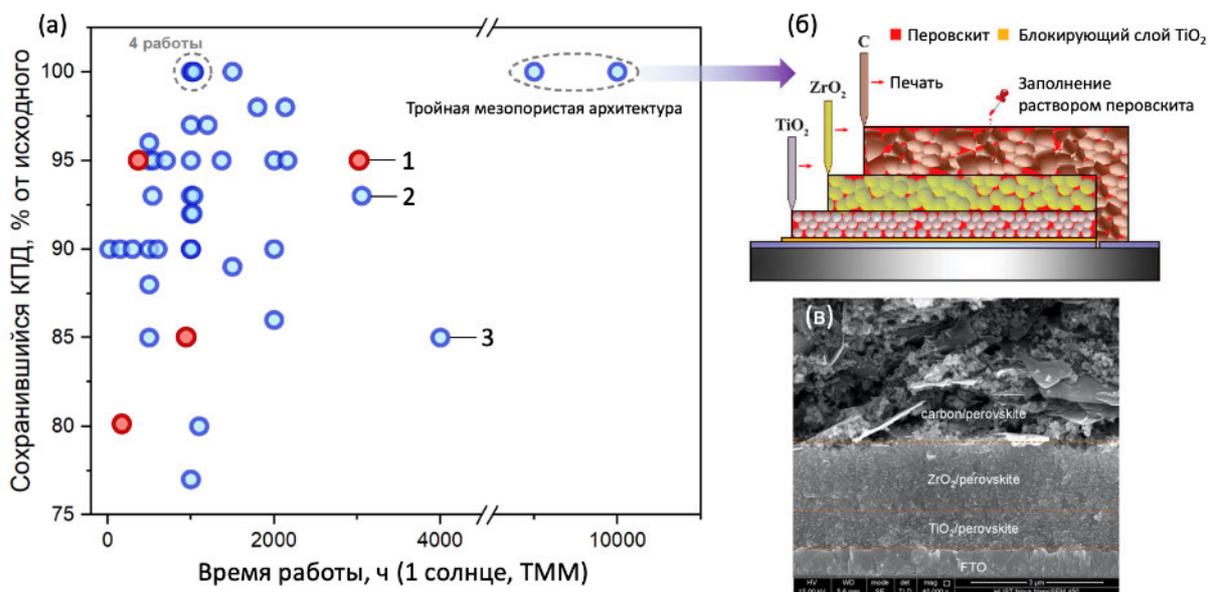


Рисунок 52. (а) Сводный график стабильности ПСЭ на основе трехмерных перовскитов (синие метки) и слоистых галогенопльмбатов (красные метки). Цифрами обозначены наиболее стабильные устройства в группе планарных ПСЭ. Схема строения (б) и изображение скола (в) перовскитного элемента с тройной мезопористой архитектурой.

В случае же планарных архитектур наибольшей стабильностью обладают на текущий момент всего три типа устройств, обозначенных на рисунке 52(а) соответствующими цифрами: (1) ПСЭ на основе галогенопльмбата номинального состава  $(\text{PDA})(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$  с архитектурой FTO/TiO<sub>2</sub>/перовскит/spiro-OMeTAD/Au [12]; (2) ПСЭ на основе состава  $(\text{Cs})(\text{FA})(\text{MA})\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ , стабилизированного на поверхности слоем низкоразмерной фазы  $(\text{PA})\text{PbI}_3$  (PA = пропаргиламмоний), с архитектурой ITO/SnO<sub>2</sub>/перовскит/spiro-OMeTAD/Au [284]; (3) ПСЭ на основе  $\text{MAPbI}_3$ , синтезированного с добавкой хлорида метиламмония (MACl), с инвертированной архитектурой ITO/NiO<sub>x</sub>/перовскит/PCBM/AZO/ITO (AZO – оксид алюминия, легированный цинком) [285]. Таким образом, на данный момент не существует универсального подхода к увеличению стабильности ПСЭ с планарной архитектурой, что обуславливает необходимость дальнейших исследований в этой области, включая систематические работы по определению наиболее эффективных методов увеличения стабильности гибридных галогенидных перовскитов.

## 1.5 Заключение из литературного обзора

Гибридные йодопльмбаты, несомненно, являются перспективными материалами для оптоэлектроники благодаря уникальному сочетанию низкой стоимости и простоты синтеза с высокими показателями фотопроводимости, коэффициента поглощения, времен жизни носителей заряда и т.д. Тем не менее, гибридная органико-неорганическая природа данного класса соединений обуславливает их низкую устойчивость ко множеству внешних факторов

(влажность, температура, свет, электрическое поле). На данный момент в литературе ведутся дискуссии об основном механизме фотодегradации гибридных йодоплюмбатов и разделении вкладов термического и фотохимического разложения материала в общий комплекс процессов. Из-за образования большого количества химически активных продуктов распада гибридных йодоплюмбатов актуальным остается вопрос о вероятности и механизме сопутствующих процессов химической коррозии других функциональных материалов в структуре ПСЭ при контакте с продуктами распада светопоглощающего слоя. Также актуальной задачей на данный момент является расширение области исследований процессов деградации гибридных йодоплюмбатов на новый класс слоистых перовскитоподобных соединений, считающихся перспективной заменой классическим перовскитам  $APbX_3$ . В связи с этим можно выделить несколько важных задач, актуальных при проведении исследований в области деградации и повышения стабильности гибридных перовскитов:

1. Достижение высокой воспроизводимости методик получения гибридных йодоплюмбатов, нивелирующих вклад предыстории синтеза на стабильность исследуемых материалов.
2. Определение продуктов фотохимической деградации гибридных перовскитов под действием УФ и видимого излучения различной интенсивности и продолжительности в зависимости от физико-химических параметров окружающей среды и катионного состава перовскитов.
3. Разработка эффективной методики оценки степени деградации пленок светопоглощающего материала с использованием методов оптической спектроскопии поглощения, фотолюминесценции и рентгеновской дифракции.
4. Комплексное исследование стабильности слоистых йодоплюмбатов, используемых в качестве светопоглощающего материала вместо перовскита  $APbI_3$ , по разработанному протоколу.
5. Исследование взаимодействия наиболее широко используемых материалов металлического электрода (Au, Cu), а также органических электрон- и дырочно-проводящих слоев с йодсодержащими продуктами разложения перовскита  $CH_3NH_3PbI_3$ .
6. Разработка обобщенной модели деградации гибридных йодоплюмбатов на основании полученных экспериментальных результатов.
7. Поиск наиболее перспективных подходов к увеличению стабильности светопоглощающих материалов и перовскитных солнечных элементов на их основе, включая использование слоистых йодоплюмбатов, а также анализ особенностей химической модификации пленок  $APbX_3$ .

Указанные проблемы являются, в той или иной мере, предметом рассмотрения в последующих разделах диссертационной работы.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Синтез материалов

#### 2.1.1 Гибридные перовскиты $APbX_3$

Для синтеза гибридных перовскитов  $APbX_3$  использовали следующие реактивы: иодид метиламмония ( $CH_3NH_3I = MAI$ , 99%, Dyesol), бромид метиламмония ( $CH_3NH_3Br = MABr$ , 99%, Dyesol), иодид формамидиния ( $CH(NH_2)_2I = FAI$ ,  $\geq 99\%$ , Dyesol), иодид цезия ( $CsI$ ,  $>99\%$ , TCI), бромид формамидиния ( $CH(NH_2)_2Br = FABr$ ,  $>98\%$ , Sigma-Aldrich), хлорид метиламмония ( $MACl$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), иодид свинца ( $PbI_2$ ,  $>98\%$ , TCI), бромид свинца ( $PbBr_2$ ,  $>98\%$ , TCI), диметилсульфоксид ( $(CH_3)_2SO = DMCO$ , безводный,  $\geq 99.9\%$ , Sigma-Aldrich), диметилформамид ( $HCON(CH_3)_2 = DMFA$ , безводный, 99.8%, Sigma-Aldrich), хлорбензол ( $C_6H_5Cl = XB$ , безводный, 99.8%, Sigma-Aldrich).

В зависимости от поставленных задач и метода исследования гибридные перовскиты были получены в форме порошка или пленки на стеклянной или проводящей подложке раствором методом. В работе синтезировали следующие составы гибридных перовскитов:  $MAPbI_3$ ,  $MABrPbI_3$ ,  $MA_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$ ,  $FAPbI_3$ ,  $FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI_3$ ,  $MA_{0.25}FA_{0.75}PbI_{2.25}Br_{0.75}$  и  $Cs_{0.05}MA_{0.15}FA_{0.8}PbI_{2.5}Br_{0.5}$ .

**Приготовление растворов.** Для каждого состава перовскита готовили раствор концентрации 1.2M и объемом 0.5-1 мл в ДМФА или смеси ДМФА:ДМСО = 4:1 (объемное соотношение). Мольные соотношения галогенидов свинца и органических катионов соответствовали указанным составам. В случае состава  $MA_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$  в раствор дополнительно добавляли 20%  $MACl$  для улучшения фазового состава и морфологии пленок. Подготовку навесок и их растворение проводили в инертном перчаточном боксе (атмосфера Ar) в герметично закрытых стеклянных виалах при  $60^\circ C$  в течение 60 мин при постоянном перемешивании магнитным якорьком. После этого растворы выносили из бокса и оставляли в закрытых виалах на 5-10 часов при комнатной температуре и постоянном перемешивании до полного растворения мелких частиц.

**Получение порошков перовскита.** Для синтеза порошков раствор желаемого перовскита и 10 мл хлорбензола нагревали до  $100^\circ C$  в инертном перчаточном боксе, после чего 200 мкл раствора медленно прикапывали в ХБ при постоянном перемешивании. Темный осадок перовскита образовывался мгновенно и его отделяли от растворителя с помощью центрифугирования. Остатки растворителя высушивали на плитке при  $100^\circ C$  (в случае перовскита  $FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI_3$  при  $150^\circ C$ ) в инертной атмосфере для предотвращения контакта с

кислородом.

**Очистка подложек.** Для нанесения тонких пленок перовскита использовали подложки из предметного стекла и стеклянные подложки с нанесенным слоем проводящего диоксида олова, легированного фтором (FTO). Используемые подложки размером порядка 1.5x1.5 см предварительно очищали смесью концентрированной серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) и 30% перекиси водорода ( $H_2O_2$ ) в объемном соотношении 3:1 в течение 10 мин, после чего подложки промывали дистиллированной водой, сушили и помещали на 15 мин в озонатор, оснащенный УФ-лампой (Ossila UV Ozone Cleaner). Подложки использовали сразу после проведения очистки.

**Нанесение пленок перовскита.** Пленки перовскита получали методом нанесения раствора на вращающуюся подложку (англ. spin-coating) в сухом продувном перчаточном боксе (относительная влажность продуваемого воздуха 3-8%) при помощи антикоррозионного спин-коатера SpinNXG-P1AH с вакуумным держателем подложек (Apex Instruments, Индия). Основная программа нанесения большинства пленок перовскита состояла из двух этапов: (1) разгон до заданной скорости вращения в течение 3-6 сек, (2) вращение при 5000-6000 об/мин в течение 20-30 сек. 15-20 мкл раствора перовскита наносили на подложку перед началом вращения. 70-150 мкл хлорбензола быстро приливали в центр вращающейся подложки на втором этапе вращения за 5-15 сек до конца программы. После остановки вращения подложку помещали на плитку и выдерживали при  $100^\circ C$  в течение 30 мин для полного удаления растворителя и кристаллизации перовскита. В случае состава  $FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI_3$  отжиг проводили при  $150^\circ C$ , в случае  $MA_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$  - при  $125^\circ C$ . Стоит отметить, что параметры нанесения пленок были оптимизированы в рамках указанных диапазонов для каждого состава перовскита и внешних условий (напр. температура в боксе, процент влажности и др.).

### 2.1.2 Слоистые перовскиты $A_2A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$

Для синтеза слоистых перовскитов использовали следующие реактивы: иодид метиламмония ( $CH_3NH_3I = MAI$ , 99%, Dyesol), иодид н-бутиламмония ( $CH_3(CH_2)_3NH_3I = BAI$ ,  $\geq 99\%$ , Dyesol), иодид 1,4-бутандиаммония ( $(NH_3)_2C_4H_8I_2 = BDAI_2$ ,  $>99\%$ , Sigma-Aldrich), иодид свинца ( $PbI_2$ ,  $>98\%$ , TCI), диметилформамид ( $HCON(CH_3)_2 = ДМФА$ , безводный, 99.8%, Sigma-Aldrich).

В работе синтезировали образцы слоистых перовскитов состава  $BA_2PbI_4$ ,  $BA_2MAPb_2I_7$ ,  $BA_2MA_2Pb_3I_{10}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) и  $(BDA)PbI_4$  ( $n = 1$ ) в форме пленок. Очистку стеклянных подложек проводили по методике, описанной в пункте 2.1.1.

**Приготовление растворов  $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  и  $(\text{BDA})\text{PbI}_4$ .** Растворы  $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  в ДМФА концентрацией 1М и  $(\text{BDA})\text{PbI}_4$  концентрацией 0.7М готовили в инертной атмосфере перчаточного бокса в стеклянных виалах. Для состава  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  ( $n=1$ ) навески  $\text{BAI}$ ,  $\text{MAI}$  и  $\text{PbI}_2$  соответствовали мольным соотношениям, в то время как в случае составов  $n=2$  и  $n=3$  брали избыточные количества  $\text{BAI}$  относительно мольного содержания свинца (+12% для  $n=2$  и +24% для  $n=3$ ) для минимизации количества примесных фаз с другими значениями  $n$ . В случае  $(\text{BDA})\text{PbI}_4$  соотношение  $\text{BDAI}_2$  и  $\text{PbI}_2$  соответствовало стехиометрии. Приготовленные смеси растворяли при  $60^\circ\text{C}$  в течение 60 мин при постоянном перемешивании.

**Нанесение пленок слоистых йодоплюмбатов.** Пленки слоистых перовскитов также получали методом «спин-коатинга» в атмосфере сухого воздуха. Программа нанесения перовскита состояла из двух этапов: (1) разгон до 6000 об/мин за 3 сек и (2) вращение при 6000 об/мин в течение 20 сек. Используемый объем раствора перовскита составлял 20 мкл. После завершения программы вращения полученную пленку выдерживали при  $100^\circ\text{C}$  в течение 10 мин для полного удаления растворителя и кристаллизации йодоплюмбата.

### 2.1.3 Химическая модификация пленок перовскита $\text{APbI}_3$

Химическую модификацию пленок перовскита проводили двумя способами – добавлением модификатора в раствор перовскита и поверхностной пассивацией. В качестве **добавок в раствор перовскита** использовали  $\text{BAI}$  и  $\text{BDAI}_2$ . Количество добавки  $\text{BAI}$  составляло 5% относительно свинца, в то время как количество добавки  $\text{BDAI}_2$  варьировалось в широком диапазоне и составляло 0.5%, 1%, 2.5%, 5%, 7.5% и 10% относительно свинца. Методика нанесения пленок с добавками была аналогична методике нанесения составов без добавки. Для проведения **поверхностной пассивации** использовали растворы  $\text{BAI}$ , мельдония ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ , пропионат триметилгидразиния, >99%<sup>5</sup>) или L-карнитина ( $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_3$ , 3-гидрокси-4-триметиламмониобутаноат, >99%) в изопропанол в концентрации 7 мг/мл в случае  $\text{BAI}$  и 0.25, 0.5 или 1 мг/мл в случае мельдония и L-карнитина. Для этого предварительно синтезированные пленки перовскита различного состава ( $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$ ) помещали в спин-коатер, включали вращение 5000 об/мин, после чего приливали 100 мкл раствора пассиватора в центр подложки. По окончании вращения пленки отжигали при  $100^\circ\text{C}$  в течение 5 минут.

---

<sup>5</sup> Данный прекурсор был приобретен в форме ампул с водным раствором дигидрата мельдония и был осушен на роторном испарителе, растворен в абсолютном спирте и снова осушен, после чего хранился в инертном перчаточном боксе. В полученном прекурсоре может содержаться примесь гидратированной формы мельдония. Данная работа по подготовке реактива была проведена сотрудником химического факультета Рыбальченко А.В.

#### **2.1.4 Реакционные полииодидные расплавы метиламмония**

Для получения полииодидных расплавов метиламмония, жидких при комнатной температуре, использовали йод ( $I_2$ , >99.8%, Sigma-Aldrich) и иодид метиламмония ( $CH_3NH_3I = MAI$ , 99%, Dyesol). Порошки данных реактивов смешивали в стеклянной вiale при комнатной температуре, после чего выдерживали 5-15 мин в ультразвуковой ванне для полной гомогенизации полученной жидкости. Соотношение  $MAI:I_2$  варьировали в зависимости от эксперимента в диапазоне от  $MAI_3$  до  $MAI_7$ .

#### **2.1.5 Йодоаурат метиламмония $MA_2Au_2I_6$**

Йодоаурат метиламмония получали для подтверждения образования данного продукта в ходе химической коррозии золотого электрода продуктами фотолиза перовскита  $MAPbI_3$ . Образец  $MA_2Au_2I_6$  синтезировали в форме порошка и тонкой пленки.

**Порошок  $MA_2Au_2I_6$**  синтезировали путем твердофазной реакции порошков  $I_2$ , Au и MAI (молярное соотношение  $I_2:MAI:Au = 1:1:1$ ) через стадию образования полииодидного расплава в запаянной ампуле при  $150^\circ C$  (для синтеза использовали сушильный шкаф SNOL) в течение 5 дней. **Пленку  $MA_2Au_2I_6$**  получали путем конверсии пленки металлического золота на стекле, предварительно нанесенной термическим напылением в вакууме, расплавом  $MAI_3$  при комнатной температуре. Время конверсии варьировали от 5 до 20 мин в зависимости от толщины золота и требуемой степени его конверсии в фазу  $MA_2Au_2I_6$ . Остатки полииодидного расплава (преимущественно молекулярного йода) тщательно смывали с поверхности образца безводным хлорбензолом для предотвращения растворения фазы  $MA_2Au_2I_6$  более полярными растворителями (напр. изопропиловым спиртом). Остаток иодида метиламмония, нерастворимого в ХБ, удаляли путем отжига образца при  $150^\circ C$  в течение 30 мин, так как согласно данным ТГА, MAI при  $150^\circ C$  сублимируется и/или разлагается, а фаза  $MA_2Au_2I_6$ , напротив, стабильна.

#### **2.1.6 Йодокупрат метиламмония $MACu_2I_3$**

Йодокупрат метиламмония также получали для подтверждения его образования в ходе коррозии медного электрода продуктами фотолиза перовскита  $MAPbI_3$ . Для синтеза использовали MAI и иодид меди (I).

**CuI** получали путем реакции порошка меди с насыщенным раствором йода в изопропанолe в стеклянной вiale при постоянном перемешивании в течение суток для полной конверсии меди. После реакции осадок CuI декантировали, дважды промывали чистым изопропанолом и высушивали на фильтровальной бумаге.

**Фазу  $\text{MAlCu}_2\text{I}_3$**  получали осаждением из раствора  $\text{MAl}$  и  $\text{CuI}$  (мольное соотношение  $\text{MAl}:\text{CuI} = 1:2$ ) в безводном ацетонитриле, а также путем механохимического синтеза при перетирании порошков  $\text{MAl}$  и  $\text{CuI}$  в агатовой ступке.

## **2.2 Сборка перовскитных солнечных элементов**

Сборку перовскитных солнечных элементов с архитектурой  $\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{перовскит}/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$  проводили в несколько этапов: очистка и травление подложек  $\text{FTO}$ , последовательное нанесение электрон-проводящего слоя  $\text{SnO}_2$ , пленки перовскита и дырочно-проводящего слоя  $\text{Spiro-OMeTAD}$ , вакуумное напыление золотого противоэлектрода, герметизация устройства.

### **2.2.1 Травление FTO**

Травление  $\text{FTO}$  необходимо для электрической изоляции пикселей и контактных площадок анода с целью предотвращения короткого замыкания между золотым и прозрачным электродами при измерении КПД устройств. Для этого при помощи скотча формировали узкие открытые полосы  $\text{FTO}$ , предназначенные для локального травления. Саму процедуру травления проводили путем распределения порошка металлического цинка по поверхности открытых областей подложки, после чего на порошок приливали 4М соляную кислоту, вступающую в реакцию с цинком с образованием  $\text{H}_2$ , который восстанавливает диоксид олова в месте протекания реакции. Далее протравленные подложки подвергали процедуре очистки, описанной в разделе 2.1.1.

### **2.2.2 Нанесение электрон-проводящего слоя $\text{SnO}_2$**

Тонкую плёнку диоксида олова (IV) наносили методом химического осаждения из раствора. Раствор прекурсоров готовили путем растворения 0.625 г мочевины в 500 мл дистиллированной воды, в которую затем добавляли 10 мкл меркаптоуксусной кислоты, 0.5 мл 37%  $\text{HCl}$  и 0.1 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В готовый раствор погружали очищенные подложки и выдерживали при  $70^\circ\text{C}$  3 часа. После завершения осаждения подложки промывали дистиллированной водой и выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 2 мин, после чего отжигали при  $180^\circ\text{C}$  в течение 60 мин. Горячие подложки оставляли медленно остывать до комнатной температуры. Данная методика детально описана в публикации [286].

### **2.2.3 Нанесение перовскита**

В качестве светопоглощающего материала в составе ПСЭ использовали перовскит

состава  $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$ . Методика его синтеза приведена в разделе 2.1.1. Также ряд устройств включал в себя химически модифицированные пленки перовскита. Методики объемной и поверхностной пассивации перовскита также приведены выше в разделе 2.1.3.

#### **2.2.4 Нанесение дырочно-проводящего слоя spiro-OMeTAD**

При приготовлении раствора spiro-OMeTAD в инертном боксе использовали хлорбензол (ХБ, безводный, 99.8%, Sigma-Aldrich), ацетонитрил (безводный, 99.8%, Sigma-Aldrich), 4-трет-бутилпиридин (ТБП, 98%, Sigma-Aldrich), лития бис(трифторметан)сульфонимид (Li-TFSI,  $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich), комплекс кобальта (III) с трис(2-(1H-пиразол-1-ил)-4-трет-бутилпиридином, стабилизированный тремя молекулами бис(трифторметан)сульфонимида (FK209, 98%, Sigma-Aldrich). Необходимые количества реактивов и добавок указаны в расчете на 20 солнечных элементов. Навеску spiro-OMeTAD 50 мг растворяли в 498 мкл ХБ. Затем последовательно добавляли 18 мкл ТБП, 10 мкл 1.8М раствора Li-TFSI в ацетонитриле и 4 мкл 0.25М раствора FK209 в ацетонитриле. 25 мкл готового раствора наносили на пленку перовскита в инертном перчаточном боксе, вращающуюся со скоростью 4000 об/мин.

#### **2.2.5 Напыление золотого электрода**

Перед напылением золотых контактов с каждого элемента удаляли слой перовскита и spiro-OMeTAD по периметру элемента для того, чтобы разделить катод и анод, а также провести герметизацию устройства. Каждый элемент устанавливали в держатель с масками для селективного напыления контактов заданной формы и размера. Термическое напыление золота проводили при давлении  $2\text{-}8 \cdot 10^{-5}$  Торр. Навеску золота испаряли из молибденового ленточного испарителя с сечением около  $0.15 \text{ мм}^2$  при токе 20-30А.

#### **2.2.6 Герметизация солнечных элементов**

Для защиты органического p-проводящего слоя от взаимодействия с герметиком на элементы методом вакуумного термического напыления наносили 150-200 нм  $\text{MoO}_3$ . Скорость напыления составляла 0.2-0.5 Å/сек, толщину покрытия контролировали с помощью кварцевых микровесов (измерителя толщины). После напыления оксида молибдена солнечные элементы помещали в инертный перчаточный бокс для завершения процедуры герметизации. В качестве герметика использовали фотополимерную смолу "Nano Clear" (FunToDo, Нидерланды). Около 5 мкл фотополимера наносили на подложку и прижимали куском предметного стекла, которое полностью закрывало пленку перовскита, но оставляло открытыми контакты с обеих сторон устройства. После этого полимер отверждали под УФ-светодиодом (365 нм) в течение 1 мин.

## **2.3 Методы исследования материалов**

### **2.3.1 Рентгенофазовый анализ**

Определение фазового состава полученных образцов до и после экспериментов по исследованию их стабильности проводили при помощи метода порошковой рентгеновской дифракции. Съемка проводилась на рентгеновских дифрактометрах Bruker Advance D8 (Германия) и Rigaku D/MAX 2500 (Япония) в геометрии Брегга-Брентано с использованием  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  излучения ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Диапазон регистрации сигнала составлял  $3 - 60^\circ 2\theta$  с шагом  $0,02^\circ$  и  $0,1$  сек в точке. Обработку дифрактограмм проводили с помощью программного обеспечения (ПО) WinXPOW и OriginPro.

### **2.3.2 Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ**

Исследование морфологии полученных образцов до и после тестирования стабильности к различным факторам проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Zeiss Supra 40 (Германия) при ускоряющем напряжении от 1 до 5 кВ. Анализ элементного состава образцов проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием кремниевого дрейфового детектора X-max 80 (Oxford Instruments) на ускоряющем напряжении 20 кВ. Калибровку РСМА проводили при помощи кобальтового стандарта. Численные данные по спектрам РСМА получали с использованием штатного программного обеспечения INCA, дальнейшая обработка данных проводилась в MS Excel и OriginPro.

Пробоподготовка образцов для измерения толщины пленок включала в себя стадию напыления 5 нм слоя металлического хрома на скол исследуемой пленки при магнетронном распылении хромовой мишени. В случае исследования плохо проводящих образцов (напр. пленок  $\text{PbI}_2$  или пленок перовскита после сильной деградации) тонкий слой хрома также напыляли на поверхность образца.

### **2.3.3 Спектроскопия поглощения**

Спектроскопию поглощения широко использовали в данной работе для анализа оптических свойств тонких пленок перовскита до и после экспериментов по изучению их стабильности, а также для определения продуктов деградации перовскита, растворенных в неполярном растворителе (например, декане).

Анализ оптических свойств тонких пленок перовскита проводили при помощи спектроскопии диффузного отражения (СДО) с использованием интегрирующей сферы

(Lambda 950, Perkin Elmer, США), а также в геометрии съемки на пропускание (Varian Cary 50, Австралия). Диапазон регистрации спектров составлял 200-1000 нм.

Определение ширины запрещенной зоны полупроводниковых образцов по спектрам СДО проводили методом Кубелки-Мунка через аппроксимацию линейного участка графика в координатах  $(F(R)hv)^{1/r}$ , где  $r = 1/2$  для прямозонного полупроводника (п/п), и  $r = 2$  для непрямозонного п/п. Функцию Кубелки-Мунка рассчитывали по формуле:

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = F(R) = \frac{\varepsilon}{S} \quad (10)$$

где  $S$  – коэффициент рассеяния, а  $\varepsilon$  – мольный коэффициент поглощения.

В случае определения  $E_g$  по спектрам пропускания проводили аппроксимацию линейного участка графика Тауца в координатах  $(\alpha hv)^{1/r}$  от  $\lambda$ , где  $\alpha$  – коэффициент поглощения ( $\alpha = A/l$ ),  $A$  – оптическая плотность образца,  $l$  – толщина образца.

Спектры поглощения растворов продуктов фотолиза перовскита в декане проводили на спектрофотометре Varian Cary 50 в кварцевой кювете размером 1x1 см в геометрии на пропускание. Диапазон съемки составлял 200-800 нм. Нормировку спектров проводили на чистый растворитель. Для количественной оценки концентрации йода в декане строили калибровочный график по стандартным растворам йода с известной концентрацией.

#### **2.3.4 Люминесцентная спектроскопия (стационарная и время-разрешенная)**

Исследование люминесцентных свойств гибридных перовскитов проводили при помощи специально собранной установки, оснащенной тремя лазерами с длиной волны 445, 515 и 635 нм. Регистрацию спектров осуществляли при помощи CCD спектрометров USB4000+ и Flame (Ocean Optics, США) и программного обеспечения Ocean View. Измерения проводили как в режиме стационарной фотолюминесценции (ФЛ), так и в режиме время-разрешенной люминесценции с частотой лазерных импульсов 100 кГц и временем одного импульса 30 пс ( $3 \cdot 10^{-11}$  сек). Регистрацию спектров ФЛ проводили как однократно, так и в режиме записи интенсивности люминесценции во времени. Также в некоторых случаях проводили регистрацию спектров ФЛ при температуре жидкого азота. Регистрацию кривых затухания люминесценции проводили на откалиброванном однофотонном детекторе HMP-100-50 (Becker&Nickl, Германия), оснащенном модулем SPC-150. Регистрацию кривых затухания ФЛ проводили в течение 10-30 сек.

Обработку спектров стационарной фотолюминесценции проводили при помощи OriginPro путем аппроксимации полученных пиков одной или несколькими функциями Гаусса. Обработку кривых затухания ФЛ проводили с использованием программного

обеспечения SPC Image (Becker and Hickl) и OriginPro. Для аппроксимации кривых затухания использовали сумму двух экспоненциальных функций затухания, каждой из которых соответствовало время жизни носителей заряда  $\tau$ . Для сравнения времен жизни н.з. для разных образцов проводили усреднение по двум компонентам:  $\tau_{\text{ср.}} = \tau_{1a_1} + \tau_{2a_2}$ , где  $a_i$  и  $\tau_i$  – амплитуда и время жизни н.з. для  $i$ -ой компоненты кривой затухания, соответственно. Усредненные величины участвовали в сравнении.

В ряде случаев пробоподготовка образцов для съемки спектров ФЛ включала в себя герметизацию пленки полиизобутиленом (ПИБ) для изучения влияния объема атмосферы на скорость деградации перовскита. Для этого кусок ПИБ помещали на подложку из предметного стекла того же размера, нагревали до 145°C в инертном боксе, после чего на 30 сек прижимали сверху пленку перовскита для создания плотного контакта по всей площади пленки.

При использовании спектроскопии ФЛ для исследования стабильности перовскитов съемку спектров проводили в нескольких точках образца, после чего спектры нормировали на время накопления сигнала, на интенсивность ФЛ стандарта из рубиновой керамики с последующим усреднением массива спектров для каждого образца. Измерения проводили в инертной атмосфере с содержанием кислорода < 10 ppm.

### **2.3.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния**

Спектроскопия КР использовалась в данной работе для анализа продуктов распада гибридных перовскитов и исследования динамики их деградации под действием лазерного излучения. Измерения проводились на КР спектрометре - микроскопе InVia (Renishaw, Англия), оснащенном тремя лазерами с длиной волны 514, 633 и 785 нм. Калибровка спектрометра проводилась по линии КР монокристаллического кремния на  $520.5 \text{ см}^{-1}$ . Фокусировку лазерного пучка на поверхности образца и регистрацию оптических фотографий исследуемых областей осуществляли с использованием длиннофокусного 50-кратного объектива при общем увеличении до 500 крат. Регистрация спектров КР проводилась в течение 5-180 сек в зависимости от образца и интенсивности возбуждающего лазерного излучения. Фактическую мощность лазерного пучка (514 нм), использованного в большинстве экспериментов для исследования деградации образцов, определяли при помощи кремниевого измерителя мощности (Thorlabs S120VC), которая составила 2.9 мВт при параметре 100% мощности программы управления спектрометром и установлении 50% мощности лазера на блоке управления лазером. Диаметр лазерного пучка в сфокусированном состоянии составлял 1-2 мкм, что соответствует удельной мощности лазера  $\sim 10^5 \text{ Вт/см}^2$ .

Спектроскопию КР в инфракрасной области проводили с использованием КР

микроскопа Ramanscope III, соединенного со спектрометром RFS-100 (Brucker Optics) посредством оптоволоконного кабеля. Для возбуждения использовали Nd-YAG лазер с длиной волны 1064 нм и шириной линии  $1 \text{ см}^{-1}$ . Спектры регистрировали с использованием 10-кратного объектива в течение 3 мин при мощности лазера 200 мВт. Размер лазерного пучка составлял 5-10 мкм.

Обработку спектров КР проводили в программе Fityk с использованием функций Гаусса и Лоренца. Перед деконволюцией спектров вычитали фон, возникающий из-за Рэлеевского рассеяния на образце и сопутствующего сигнала ФЛ.

Методом спектроскопии КР исследовали образцы как в виде порошков, так и в виде тонких пленок. Для экспериментов по исследованию динамики деградации гибридных перовскитов особое внимание уделяли пробоподготовке образцов: для регистрации спектров КР без протекания окислительных процессов образцы синтезировали в инертной атмосфере и герметично закрывали при помощи покровного стекла и отверждаемой эпоксидной смолы. Все этапы пробоподготовки и синтеза проводили в инертном боксе. Важность соблюдения данного требования была подтверждена серией экспериментов, в которых было обнаружено наличие пика, характерного для колебания решетки  $\text{PbO}_x$ , в случае негерметичной инкапсуляции образцов.

### **2.3.6 ИК-спектроскопия**

Для характеристики образцов йодоурата метиламмония использовали ИК-спектроскопию в режиме на отражение (Perkin Elmer Frontier). В качестве зеркала для отражения ИК-излучения применяли золотую пленку под слоем  $\text{MA}_2\text{Au}_2\text{I}_6$  после неполной конверсии золота. Диапазон регистрации спектров составлял  $400\text{-}7000 \text{ см}^{-1}$ .

### **2.3.7 Термогравиметрический анализ**

Исследование температуры термического разложения перовскита  $\text{MAPbI}_3$ , а также иодида метиламмония проводили методом ТГА на приборе NETZSCH STA 449, совмещённом с масс-спектрометром QMS 409, для определения продуктов разложения перовскита. Порошкообразные образцы нагревали в токе аргона со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  в интервале температур от  $25^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$ .

### **2.3.8 Измерение КПД солнечных элементов**

Измерения вольтамперных характеристик ПСЭ проводили с помощью источника-измерителя Keithley 2400 (Keithley Instruments, США) и симулятора солнечного излучения AM

1,5G (Newport LSH-7320). Для съёмки ВАХ солнечных элементов сканирование проводилось с шагом 0,01В от 1.2В до -0.05В с выдержкой 100 мс. Из ВАХ солнечных батарей определяли 4 основных параметра: напряжение открытой цепи ( $V_{OC}$ ), ток короткого замыкания ( $I_{SC}$ ), фактор заполнения (FF) и КПД. Формулы для расчета данных величин были приведены в обзоре литературы в разделе 1.2.3. В процессе измерения образцы обдувались потоком воздуха для предотвращения нагрева выше 50°C, площадь засветки определялась металлической апертурой с площадью 4 мм<sup>2</sup> либо 6 мм<sup>2</sup>.

## 2.4 Методики исследования стабильности

### 2.4.1 Исследование химической коррозии металлических электродов

Исследование химической коррозии металлических электродов продуктами деградации гибридного перовскита проводили для двух металлов – золота и меди.

**Исследование коррозии золота** проводили на порошкообразных образцах золота и перовскита  $MAPbI_3$  (объемное соотношение 1:2) для увеличения площади контакта между данными веществами. В качестве факторов деградации выбрали температуру и УФ-излучение. Условия проведения каждого эксперимента приведены в таблице 7. Анализ протекающих процессов деградации перовскита и возможной коррозии золота проводили методом РФА [287].

Таблица 7. Сводная таблица условий проведения экспериментов для исследования химической стабильности золота к продуктам деградации перовскита.

Фактор деградации	Нагрев	УФ-излучение
Условия эксперимента	150°C	254 нм
Время выдерживания	240 часов	10 часов
Описание установки	Запаянная ампула, выдерживание в сушильном шкафу	Герметично закрытая кварцевая кювета. Сопутствующий нагрев образца ~ 80°C

После выявления неизвестного продукта деградации смеси Au/ $MAPbI_3$  под действием УФ-излучения проводили эксперименты по обработке металлического золота полииодидным расплавом метиламмония для того, чтобы подтвердить гипотезу об образовании полииодидов метиламмония в процессе фотодegradации гибридного перовскита. Описание методик данных экспериментов приведено в пункте 2.1.5, анализ полученного соединения и определение его химического и фазового состава проводили методами РФА, спектроскопии КР, ИК-

спектроскопии, оптической спектроскопии поглощения и РСМА.

**Химическую коррозию меди** исследовали путем прямого взаимодействия металла с полииодидными продуктами деградации перовскита. Для этого медную фольгу или пленку меди на стекле приводили в контакт с расплавом общего состава  $\text{MAI}_{3.5}$  и  $\text{MAI}_7$  при комнатной температуре, после чего продукты взаимодействия анализировали методами РФА и РЭМ. Параллельно с данными экспериментами проводили серию опытов с добавлением частиц  $\text{PbI}_2$  в реакционную смесь меди и расплава  $\text{MAI}_7$  для исследования влияния присутствия иодида свинца на фазовые равновесия в сложной четырехкомпонентной системе  $\text{MAI-I}_2\text{-Cu-PbI}_2$ , имитирующей процессы, протекающие в реальном ПСЭ под действием УФ или видимого излучения (как было обнаружено в случае системы  $\text{MAPbI}_3/\text{Au}$ ). Фазовые равновесия в данной системе анализировали при разных температурах:  $-1^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  и  $100^\circ\text{C}$ . Более детальная информация об условиях проведения этой серии экспериментов приведена в таблице .

#### 2.4.2 Методика анализа деградации перовскитов методом спектроскопии КР

Наиболее подходящим методом *in-situ* анализа продуктов разложения гибридных перовскитов, а также исследования динамики протекающих процессов деградации является спектроскопия КР, так как в процессе экспонирования лазерным пучком с длиной волны  $\lambda < \lambda_{\text{ФЛ}}$  (длина волны фотолюминесценции перовскита) облучаемая область перовскита подвергается деградации и все происходящие изменения с фазой перовскита могут быть одновременно определены спектроскопически с шагом времени 5 – 10 секунд. При этом обнаружено, что наиболее подходящим возбуждающим лазером для семейства перовскитов с  $E_g$  порядка 1.5-1.6 эВ (826-775 нм) является зеленый лазер с  $\lambda = 514$  нм. Более длинноволновые источники возбуждения не позволяют получить качественный спектр КР перовскита  $\text{MAPbI}_3$  и его аналогов с близкой величиной  $E_g$  из-за большого вклада мешающего сигнала ФЛ перовскита, пересекающегося с диапазоном детектирования сигнала КР (Рисунок 53) [288].

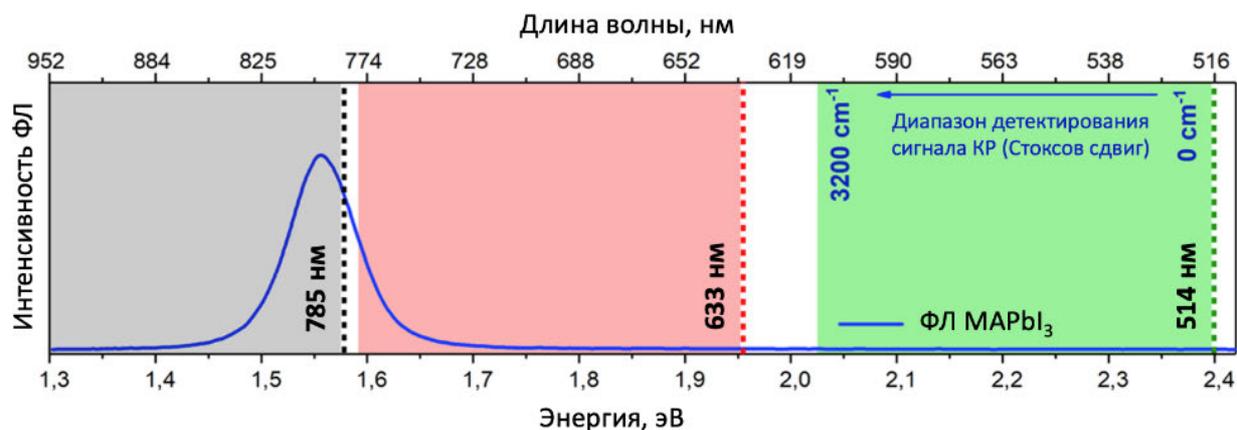


Рисунок 53. Схема относительного положения спектра фотолюминесценции  $\text{MAPbI}_3$  и

диапазонов детектирования спектров КР в случае возбуждения лазерами с длинами волн 514, 633 и 785 нм.

Исследование процессов деградации перовскита под действием лазерного излучения проводили как на порошках, так и на пленках. В таблице приведены основные параметры данной серии экспериментов, включающие варьирование состава перовскита, сравнение спектров КР для порошков и пленок, анализ влияния окружающей атмосферы, а также сравнение спектров КР при использовании различных возбуждающих лазеров в случае более широкозонных полупроводников  $\text{MAPbBr}_3$  и  $\text{PbI}_2$ . Иодид свинца вводили в данную серию экспериментов с целью проанализировать особенности взаимодействия этого материала с лазерным излучением и выявить аналогии или различия с особенностями деградации гибридных перовскитов. Использование красного лазера 633 нм в случае  $\text{MAPbBr}_3$  и  $\text{PbI}_2$  и ИК-лазера 1064 нм в случае  $\text{MAPbI}_3$  позволяло проводить измерения спектров КР без вклада межзонного поглощения и сопутствующей фотохимической деградации данного класса соединений.

Таблица 8. Варьируемые параметры эксперимента по исследованию особенностей деградации гибридных перовскитов методом спектроскопии КР.

Состав	Форма образца	Атмосфера	Используемый лазер
$\text{MAPbI}_3$	порошок/пленка	Воздух (открытый/закрытый), Ar	514 нм, 1064 нм
$\text{MA}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3$	порошок/пленка	Воздух (открытый/закрытый), Ar	514 нм
$\text{FAPbI}_3$	порошок	Ar	514 нм
$\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$	порошок/пленка	Воздух (открытый/закрытый), Ar	514 нм
$\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_{2.25}\text{Br}_{0.75}$	порошок/пленка	Ar	514 нм
$\text{Cs}_{0.05}\text{MA}_{0.15}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.5}\text{Br}_{0.5}$	порошок/пленка	Ar	514 нм
$\text{MAPbBr}_3$	порошок/пленка	Открытый воздух	514 нм, 633 нм
$\text{PbI}_2$	порошок/пленка	Открытый воздух	514 нм, 633 нм

В рамках данного исследования проводили варьирование атмосферы (открытая / закрытая система, окислительная / инертная атмосфера), что позволяло проанализировать вклад присутствия кислорода в механизм деградации перовскита и иодида свинца, а также давало возможность учесть вклад испарения/сублимации летучих продуктов распада перовскита на протекающие процессы. Схематично все виды геометрии съемки образцов перовскита (как пленок, так и порошков) для разных типов атмосфер приведены на рисунке 54. В зависимости от интенсивности получаемого сигнала время накопления спектров и мощность лазера варьировались в пределах 1 – 60 сек и 5 – 100%.



Рисунок 54. Схематичное изображение образцов перовскита в условиях закрытой инертной атмосферы (а), закрытой окислительной атмосферы (б) и открытой окислительной атмосферы (в) в ходе съемки спектров КР.

Изучение динамики протекающих процессов в точке экспонирования лазером проводилось путем повторного накопления спектров КР без изменения относительного положения лазера и образца, а также с сохранением фокусировки лазера и параметров съемки (время накопления 30 сек, временной промежуток между спектрами 10 сек, между измерениями лазерное излучение не попадало на образец). Для получения более достоверных результатов данная процедура повторялась для одного образца несколько раз в разных точках. Также проводилась проверка на воспроизводимость получаемых закономерностей путем повторного измерения серии спектров КР с образцов, синтезированных и подготовленных по тем же методикам, что и предыдущие серии.

В дополнение к данной серии экспериментов проведено более детальное исследование локальных изменений в тонких пленках перовскита под действием лазерного пучка в зависимости от состава перовскита и окружающей атмосферы. Изменения морфологии и элементного состава образцов были исследованы методами РЭМ и РСМА как после однократного воздействия лазера в течение 30 сек, так и после многократного облучения в одной точке. Сравнительные данные были получены для составов  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_{2.25}\text{Br}_{0.75}$  и  $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$  в условиях закрытой и открытой системы, воздуха, а также потока аргона в области экспонирования лазером.

### **2.4.3 Тестирование стабильности гибридных йодоплюмбатов к растворителям**

Для выявления наиболее инертного к гибридным перовскитам растворителя было проведено два эксперимента по взаимодействию пленок  $\text{MAPbI}_3$  с хлорбензолом (эталонный, > 99,95%, Компонент-реактив, Россия), деканом (эталонный, >99%, Компонент-реактив, Россия), дихлорметаном (ОСЧ, >99,8%, Компонент-реактив, Россия), диэтиловым эфиром (ЧДА, >99,5%, ЛенРеактив, Россия), этилацетатом (эталонный, > 99,9%, Компонент-реактив, Россия), диоксаном (ЧДА, > 99,95%, Компонент-реактив, Россия) и тетрагидрофураном (ТГФ, ЧДА, > 99,95%, Компонент-реактив, Россия). Каждый растворитель перед использованием был предварительно осушен над молекулярными ситами с диаметром пор 3Å (Sigma-Aldrich)

в течение 2 суток.

**Эксперимент 1** заключался в выдерживании пленок  $\text{MAPbI}_3$  над 2 мл растворителя в течение 15 часов при комнатной температуре, в инертной среде и темноте. В случае ТГФ пленка перовскита полностью растворялась за 15 ч, поэтому время выдерживания было сокращено до 10 мин. По истечению заданного времени пленки перовскита отделяли от растворителя и осушали потоком сухого аргона. Образцы исследовали методами РЭМ и РФА. Также для исследования устойчивости перовскита к среде декана при повышенной температуре проводили выдерживание пленок  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{FACsPbI}_3$  в декане при  $65^\circ\text{C}$  в течение 22 часов в темноте.

**Эксперимент 2** заключался в исследовании динамики изменения оптических свойств перовскита под действием паров растворителя. Для этого использовали герметичную продувную ячейку со стеклянным окном, в которую помещали пленку перовскита и через которую продували поток аргона, контролируемо смешиваемый с парами растворителя. Измерения проводили двумя методами – стационарной и время-разрешенной ФЛ с возбуждающим лазерным излучением 635 нм. Перед началом измерений ячейку с образцом продували несколько минут сухим аргоном, после чего начинали детектировать сигнал ФЛ в течение 1-2 минут. Затем в ячейку начинали подавать пары растворителя в течение 120 сек, после чего снова включали поток чистого аргона. Поток газа во всех измерениях был одинаковый. В случае стационарной ФЛ в качестве аналитического сигнала принимали интегральную интенсивность пика ФЛ перовскита в диапазоне 700-850 нм с интервалом регистрации сигнала 100 мс. В случае время-разрешенной ФЛ накопление данных по каждой динамике затухания проводили в течение 10 сек без перерыва между ними. Расчет среднего времени жизни носителей заряда проводили при помощи аппроксимации каждой кинетики двумя экспоненциальными функциями в программе SPCImage (Becker and Nickl, Германия).

#### **2.4.4 Методика исследования фотодегradации пленок йодоплюмбатов различного состава в среде неполярного растворителя**

В дополнение к спектроскопии КР, для определения продуктов фотохимической деградации гибридных перовскитов в условиях облучения менее мощными источниками по всей площади образца, а также для анализа динамики и глубины протекания фотолиза предложено использовать **абсорбционную спектрофотометрию** неполярного растворителя, находящегося над пленкой перовскита в ходе его облучения. В качестве растворителей выбирали алифатические углеводороды, а именно гексан, гептан и декан. Инертность данного класса растворителей к гибридным перовскитам  $\text{APbX}_3$  экспериментально подтверждена при

помощи методики, описанной в предыдущем разделе [166]. Также было проведено тестирование устойчивости перовскитов к нагреву в среде неполярного растворителя с помощью методов РЭМ и РФА. Для этого предварительно измеряли температуру растворителя вблизи пленки перовскита с помощью хромель-алюмелевой термопары в процессе облучения образца, которая составила не более 57°C (Рисунок 55).

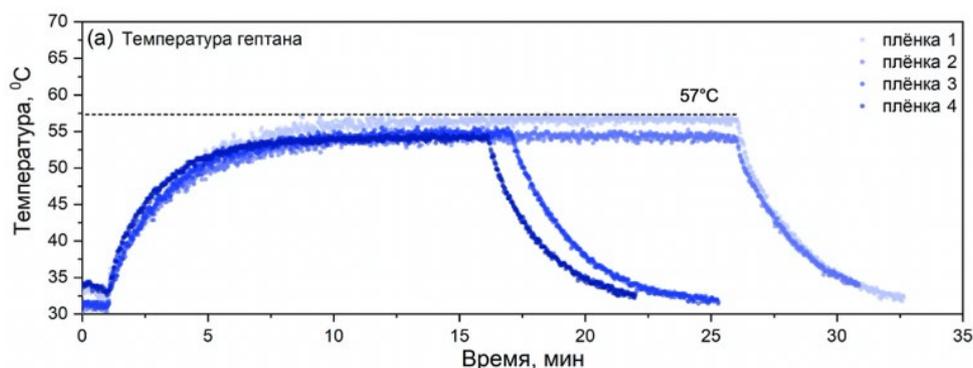


Рисунок 55. Зависимость температуры гептана вблизи пленки  $\text{MAPbI}_3$  от времени облучения синим светодиодом мощностью  $300 \text{ мВт/см}^2$ .

Использование неполярного растворителя в процессе облучения перовскита позволяло экстрагировать некоторые продукты его деградации (например, молекулярный йод) и определять их количество методом спектроскопии поглощения. На рисунке 56 представлено два варианта постановки эксперимента, один из которых проводили при облучении сразу нескольких пленок перовскита, помещенных в герметичные стеклянные виалы, светодиодом мощностью  $300 \text{ мВт/см}^2$ . В данном случае для измерения спектров поглощения декана проводили отбор всего объема растворителя (2 мл) и заполнение виалы новой порцией декана. При обработке спектров поглощения в данной серии экспериментов спектры для каждого образца суммировали перед проведением дальнейших оценочных расчетов. Установка №1 использовалась для экономии времени при проведении длительных (более 4 часов) экспериментов по фотодegradации пленок  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{FACsPbI}_3$ .

В случае слоистых галогеноплюмбатов скорость фотолиза образцов значительно превышала аналогичный показатель для перовскитов  $\text{APbI}_3$ , поэтому в данном случае использовали второй вариант установки: в герметичную кварцевую кювету помещали образец перовскита и 2 мл декана, после чего проводили последовательное измерение спектров поглощения декана через определенные промежутки времени (10-30 мин). Облучение образцов проводили с помощью расфокусированного лазера с длиной волны 435 нм и мощностью  $100 \text{ мВт/см}^2$ . Также для ряда экспериментов использовали дегазированный декан. Дегазацию проводили путем трехкратной вакуумной откачки в течение 5 минут виалы или кюветы с растворителем в шлюзе перчаточного бокса с заполнением шлюза инертным газом

между откачками до вакуума  $\sim 0,1$  мбар. После дегазации емкость с растворителем и образцом закрывали в боксе и не открывали на протяжении всего эксперимента.

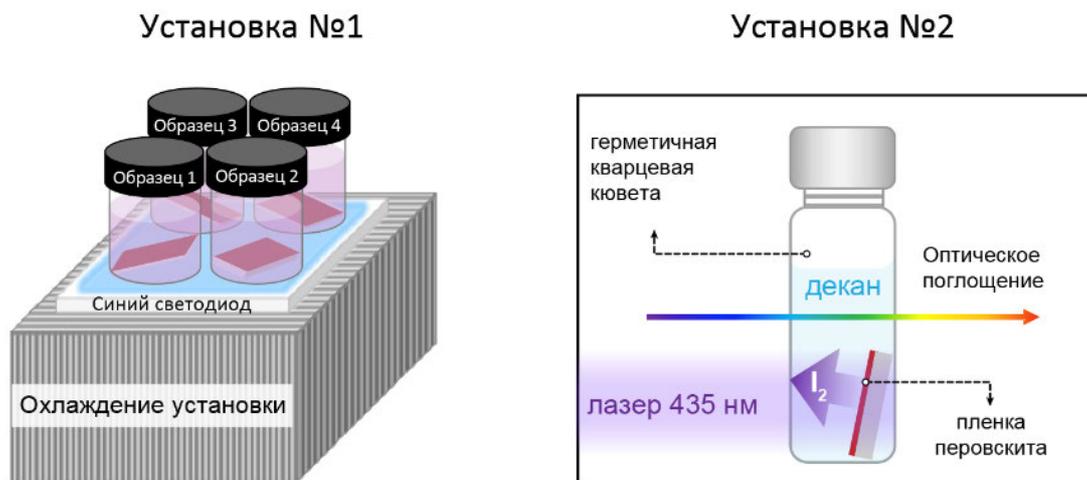


Рисунок 56. Варианты организации эксперимента по облучению пленок перовскита в среде неполярного растворителя.

В обоих вариантах эксперимента спектры поглощения декана снимали на спектрофотометре Lambda 35 в диапазоне 300-850 нм со скоростью сканирования 240 нм/мин. Для определения концентрации выделяющегося йода проводили градуировку спектрофотометра по растворам  $I_2$  в декане с известной концентрацией (Рисунок 57). В качестве параметра измерений использовали площадь пика поглощения йода в диапазоне 400 – 650 нм, полученную из аппроксимации кривой функцией Гаусса.

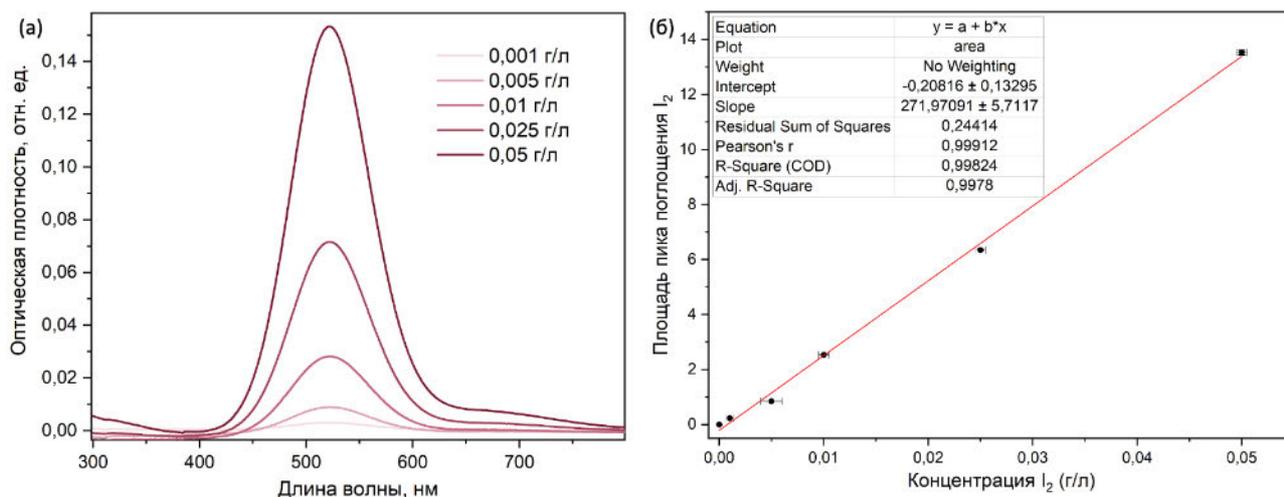


Рисунок 57. Спектры поглощения растворов йода разной концентрации в декане (а) и соответствующий им градуировочный график с линейной аппроксимацией (б).

С помощью данного метода исследовали следующие составы перовскита:  $MAPbI_3$ ,  $MAPbI_3+5\%BAI$ ,  $FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI_3$ ,  $BA_2PbI_4$ ,  $BA_2MAPb_2I_7$ ,  $BA_2MA_2Pb_3I_{10}$ . В дополнение к

спектрофотометрии в рамках данной методики также проводили анализ морфологии, элементного и фазового состава пленок до и после деградации методами РЭМ, РСМА, РФА и оптической спектроскопии поглощения. Определение доли выделившегося йода из каждого образца перовскита проводили при помощи оценки общего количества йода в пленке известной толщины (толщину определяли методом РЭМ) и площади. Используемые значения плотности перовскитов разного состава указаны в таблице 9.

Таблица 9. Значения плотности гибридных йодоплюмбатов разного состава

Состав перовскита	$\text{MAPbI}_3$ , $\text{MAPbI}_3+5\%\text{BAI}$ , $\text{FA}_{0.85}\text{CS}_{0.15}\text{PbI}_3$	$\text{BA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$	$\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$	$\text{BA}_2\text{PbI}_4$
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4	3,44	3,22	2,7

#### 2.4.5 Протокол исследования фото- и термостабильности пленок перовскита при помощи спектроскопии ФЛ

Для характеристики стабильности пленок перовскита по отношению к видимому свету, а также нагреву в газовой атмосфере (инертной или окислительной) использовали спектроскопию фотолюминесценции, как в непрерывном режиме регистрации в точке, так и в режиме периодического измерения спектров в ходе эксперимента. В качестве источника света использовали светодиоды белого или синего цвета, спектры излучения которых приведены на рисунке 58. Удельную мощность синего излучения светодиодов измеряли с помощью сертифицированного кремниевого солнечного элемента и варьировали, в зависимости от поставленных задач, в диапазоне от 100 до 400 мВт/см<sup>2</sup>. Удельная мощность излучения белого светодиода составляла 100 мВт/см<sup>2</sup>.

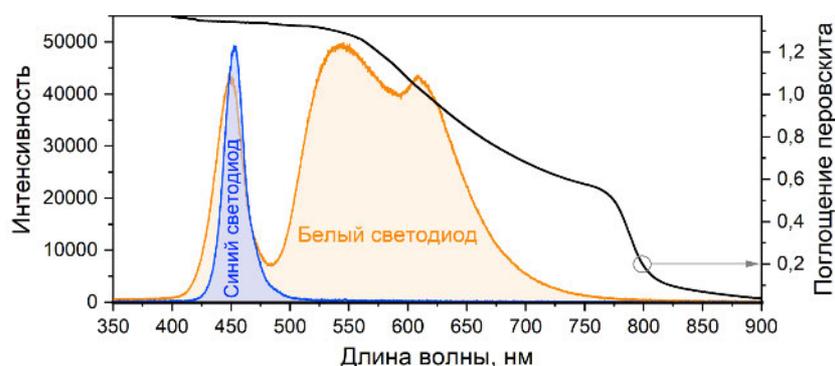


Рисунок 58. Спектры излучения синего и белого светодиодов, используемых при облучении пленок перовскита.

В случае **непрерывной регистрации в точке** производили фокусировку лазерного пучка на исследуемую пленку образца, после чего перед началом регистрации сигнала

проводили небольшое смещение образца в сторону для экспонирования свежей области пленки. Образец в процессе измерения мог находиться на открытом воздухе или в ячейке, заполненной инертным газом. Для изучения влияния внешних факторов, таких как температура или освещение, на спектры ФЛ перовскита образец помещали на нагревательную плитку или устанавливали над светодиодом на некотором расстоянии. В ходе каждого подобного эксперимента пленку перовскита закрепляли неподвижно относительно оптической оси спектрометра для предотвращения смещения образца.

Более универсальным методом исследования стабильности перовскита является **периодическая характеристика спектров ФЛ** между облучением или нагревом образцов. Длительность воздействия варьировали в зависимости от скорости деградации образца в диапазоне от нескольких минут до сотен часов. Также в дополнение к анализу фотостабильности, проводился ряд экспериментов по установлению термостабильности материалов различного состава, температура нагрева составляла 100°C для ускорения возможных процессов термической деградации. Схема методики измерения, изображенная на рисунке 59(а), включает в себя первичную характеристику образцов с помощью регистрации нескольких спектров ФЛ в различных точках и их статистическую обработку, после чего на весь массив образцов оказывалось необходимое воздействие (нагрев или облучение светом). Периодически образцы снимали с эксперимента для повторной характеристики по аналогичной методике, после чего возвращали обратно. Общее время эксперимента варьировали в зависимости от стабильности оптических свойств исследуемых образцов.

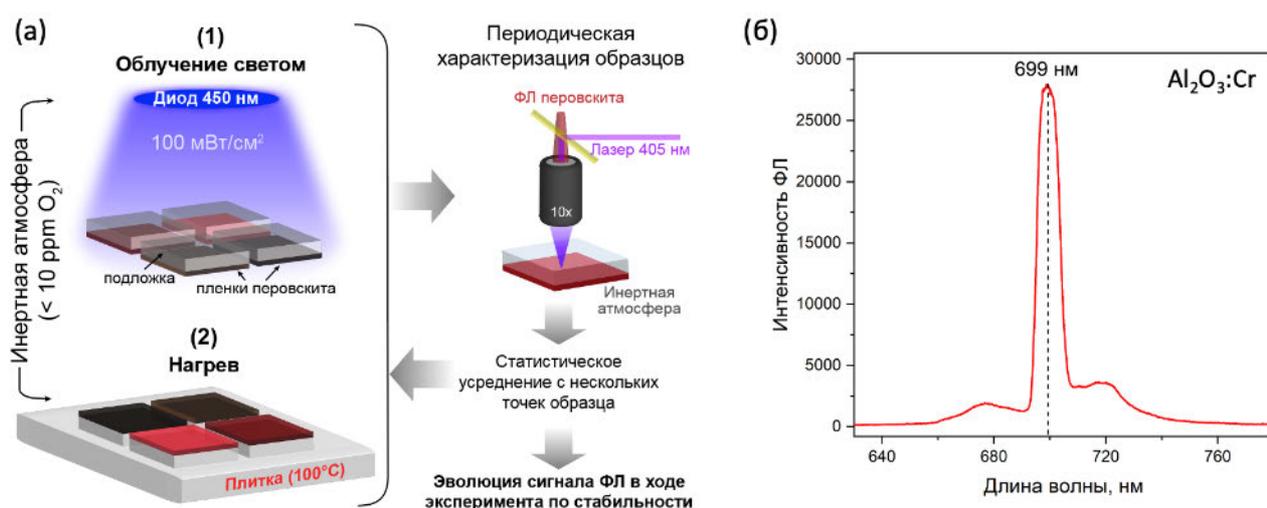


Рисунок 59. (а) Схема проведения эксперимента по исследованию фотохимической и термической стабильности пленок перовскита в условиях инертной атмосферы при помощи спектроскопии ФЛ. (б) Спектр ФЛ рубиновой керамики, используемой для нормировки получаемых данных на стандартный образец.

Для обеспечения воспроизводимости и точности проводимых измерений спектров ФЛ в разное время в рамках одного или нескольких экспериментов использовали внешний стандарт из рубиновой керамики, обладающий стабильным сигналом ФЛ вне зависимости от времени экспонирования лазером, температуры или типа окружающей атмосферы. Спектр ФЛ стандарта приведен на рисунке 59(б). При обработке получаемых данных сначала проводили нормировку каждого спектра ФЛ перовскита на время накопления сигнала, после этого массив спектров с одного образца усредняли и нормировали на максимум интенсивности усредненного спектра ФЛ стандарта, снятого непосредственно перед образцами перовскита в текущей серии экспериментов. Данная процедура позволяет минимизировать вклад приборной ошибки, связанной с юстировкой прибора в разные дни эксперимента, а также получить более достоверные данные о равномерности оптических свойств в образце до и во время эксперимента. Обработанные результаты представляют собой график зависимости интенсивности или площади пика ФЛ перовскита от времени воздействия света или температуры.

В рамках данного протокола тестирования стабильности варьировался тип окружающей атмосферы, а также объем доступного пространства. В первом случае эксперименты проводились в трех различных атмосферах с различным содержанием кислорода: сухой воздух ( $2 \cdot 10^5$  ppm O<sub>2</sub>), 99.993% аргон (~70-100 ppm O<sub>2</sub>) и инертная атмосфера перчаточного бокса (< 10 ppm O<sub>2</sub>). Для съемки спектров ФЛ атмосфера, в которой находились образцы, сохранялась. Например, при выносе и вносе образцов из инертного бокса использовали герметичную ячейку с прозрачным стеклом. В некоторых экспериментах проводили варьирование объема атмосферы от «неограниченного» объема перчаточного бокса или продувной камеры до ограниченного объема 10 мл и нулевого объема за счет герметизации образца непроницаемым материалом (поверх пленки перовскита наносили размягченный при 140°C полиизобутилен, который сверху закрывали куском стекла). Объем 10 мл создавался при использовании герметичной стеклянной вialsы соответствующего объема.

В дополнение к описанному выше протоколу также проводили анализ материалов до и после деградации с помощью методов РФА, РЭМ, оптической спектроскопии поглощения и низкотемпературной ФЛ. Исследования проводили для следующих составов перовскита: MAPbI<sub>3</sub>, MA<sub>0.15</sub>FA<sub>0.85</sub>PbI<sub>3</sub>, FA<sub>0.85</sub>CS<sub>0.15</sub>PbI<sub>3</sub>, BA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>, BA<sub>2</sub>MAPb<sub>2</sub>I<sub>7</sub>, BA<sub>2</sub>MA<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>I<sub>10</sub>, а также образцов перовскита MAPbI<sub>3</sub> и MA<sub>0.15</sub>FA<sub>0.85</sub>PbI<sub>3</sub>, пассивированных одним из органических модификаторов.

#### **2.4.6 Методика исследования стабильности ПСЭ**

Для изучения фотостабильности ПСЭ герметизированные устройства помещали под непрерывное облучение источником белого света мощностью  $100 \text{ мВт/см}^2$  в режиме открытой цепи. Нижнюю плиту, на которой располагались образцы, подключали к системе термостатирования для обеспечения постоянной температуры  $25^\circ\text{C}$ . Периодически образцы снимали с облучения и регистрировали их ВАХ и КПД по методике, описанной в разделе 2.3.8.

### **3. Результаты и их обсуждение**

В области исследования механизмов деградации гибридных йодоплюмбатов и солнечных элементов на их основе, а также в области повышения стабильности ПСЭ все еще остается нерешенным целый ряд вопросов и задач. В связи с этим в данном разделе диссертации рассмотрение процессов деградации солнечных батарей последовательно начнется с вопросов химической коррозии вспомогательных слоев солнечного элемента продуктами фотохимической деградации гибридных галогенидных перовскитов, после этого будут проанализированы особенности фотоиндуцированного разложения перовскитов в зависимости от окружающей среды, параметров электромагнитного излучения и химического состава галогеноплюмбата, включая рассмотрение основных продуктов распада. В заключении сформулирована обобщающая модель фотохимической деградации гибридных галогеноплюмбатов различного состава и размерности кристаллической структуры, а также предложены и протестированы несколько подходов к увеличению фотохимической стабильности светопоглощающего материала в составе ПСЭ.

#### **3.1 Исследование стабильности материалов ПСЭ к продуктам распада перовскита**

Как было описано в обзоре литературы, в процессе эксплуатации ПСЭ ярким образом может проявляться деградация сразу нескольких материалов солнечного элемента, включая металлические электроды и органические дырочно-проводящие слои. Одним из наиболее известных примеров является необратимая деградация серебряного электрода при взаимодействии с компонентами гибридного перовскита. Однако серебро недостаточно химически инертный металл, поэтому гораздо чаще в составе прямой архитектуры ПСЭ используется золотой электрод, а в инвертированной архитектуре – медный, в связи с чем актуальной практической задачей является исследование химической стабильности данных материалов к продуктам разложения перовскита. Определение продуктов деградации металлических электродов также дает косвенные свидетельства о характере протекающих процессов деградации близлежащего перовскита и продуктах его распада, поскольку электроды могут выступать в качестве своеобразной «химической ловушки» ряда из них. Подобный анализ оказывается актуален как для углубления знаний о процессах эксплуатационной деградации перовскитных солнечных элементов, так и для общего фундаментального понимания причин и последствий фотохимической и химической деградации светопоглощающих слоев на основе гибридных перовскитов.

### 3.1.1 Механизм коррозии золотого электрода

Анализ химической коррозии золота, находящегося в контакте с перовскитом  $\text{MAPbI}_3$ , проводили при помощи метода РФА после длительного воздействия высокой температуры или облучения УФ-светом. Фактор повышенной влажности в данном случае не рассматривался, поскольку образующиеся фазы моногидрата перовскита и иодид свинца (Приложение Б) химически не взаимодействуют с металлическим золотом. Выбор температуры длительного нагрева смеси порошков  $\text{MAPbI}_3/\text{Au}$  основывался на экспериментальных данных ТГА, совмещенного с масс-спектрометром, полученных с порошка  $\text{MAPbI}_3$ , синтезированного в тех же условиях (Рисунок 60). Согласно результатам анализа, разложение гибридного перовскита начинается при температуре чуть более  $100^\circ\text{C}$  и достигает максимума выделения продуктов деградации органического компонента на первой ступени массопотери при  $150^\circ\text{C}$ . Второй пик ионного тока наблюдается выше  $325^\circ\text{C}$  и включает в себя помимо органических фрагментов катиона  $\text{MA}^+$  атомы йода. Стоит отметить, что большая атомная масса йода может увеличивать время его обнаружения, а относительно высокая скорость нагрева образца в рамках метода ТГА ( $5\text{-}10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) способствует завышению температуры начала разложения перовскита, что было отмечено в обзоре литературы в разделе 1.3.3. Исходя из приведенных соображений, температура  $150^\circ\text{C}$  является оптимальной для проведения испытания стабильности золота в смеси  $\text{MAPbI}_3/\text{Au}$  к выделяющимся продуктам разложения перовскита. В этих условиях потенциально может протекать образование иодида золота при контакте металла с молекулярным или атомарным йодом в области деградации светопоглощающего материала [287].

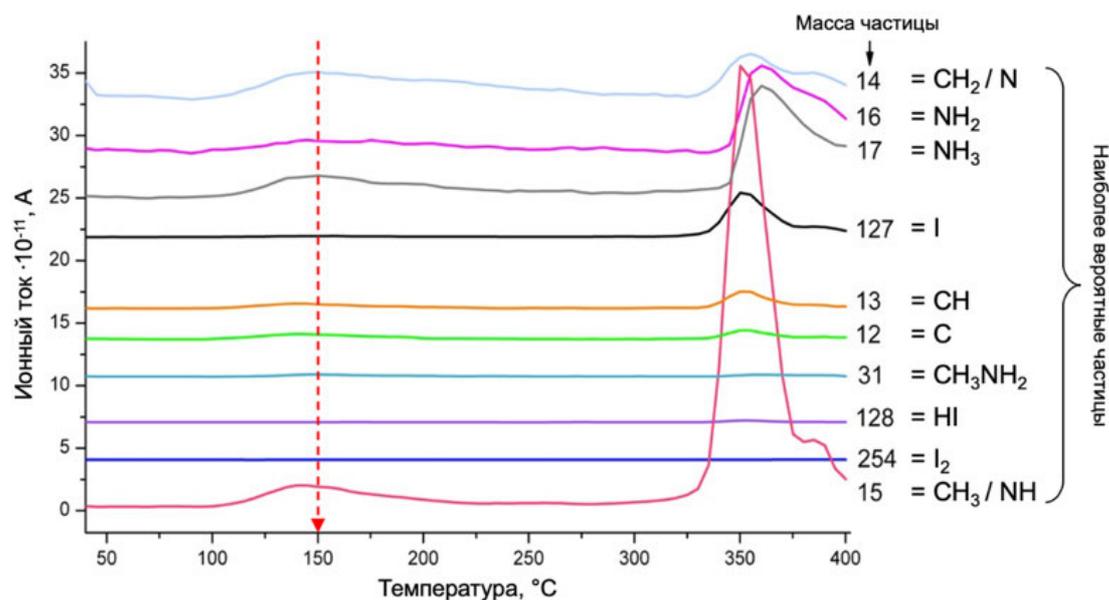


Рисунок 60. Данные масс-спектрометрии  $\text{MAPbI}_3$  в диапазоне температур  $25 - 400^\circ\text{C}$  в рамках проведения ТГА.

Выбор источника освещения основывался на литературных данных об усилении фотодегradации гибридных перовскитов при уменьшении длины волны излучения. В таблице в экспериментальной части работы представлены более подробные условия проведения каждого эксперимента. По результатам РФА было обнаружено образование фазы  $PbI_2$  после каждого типа воздействия на образцы, однако в случае УФ-облучения на дифрактограмме также присутствуют рефлексы неизвестного продукта деградации смеси  $MAPbI_3/Au$ , обозначенные знаком «\*» (Рисунок 61).

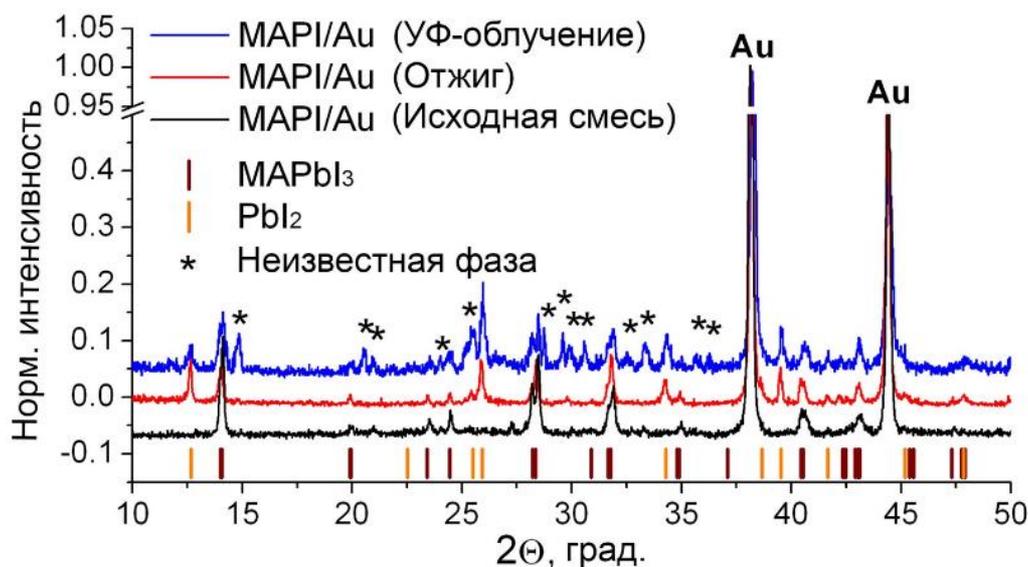


Рисунок 61. Дифрактограммы смеси  $MAPbI_3/Au$  ( $MAPI$  – краткое обозначение  $MAPbI_3$ ) до и после длительного воздействия высокой температуры и УФ-света. Знаком «\*» обозначены рефлексы, относящиеся к неизвестному продукту деградации образца после воздействия УФ.

Наиболее вероятно, что при облучении перовскита ультрафиолетом происходит наиболее интенсивное выделение йодсодержащих продуктов распада, способных вступить в химическую реакцию с металлическим золотом (например, с образованием  $AuI$ , как происходит в случае образования  $AgI$  в ПСЭ с серебряным электродом [171]). Однако набор рефлексов неизвестного соединения не соответствует карточке йодида золота (I) (карточка №15-521 в базе данных PDF). Более того, образование заметного количества фазы  $AuI$  возможно только в достаточно жестких условиях в ходе взаимодействия расплавленного йода с золотом при  $170^\circ C$  (Рисунок 62).

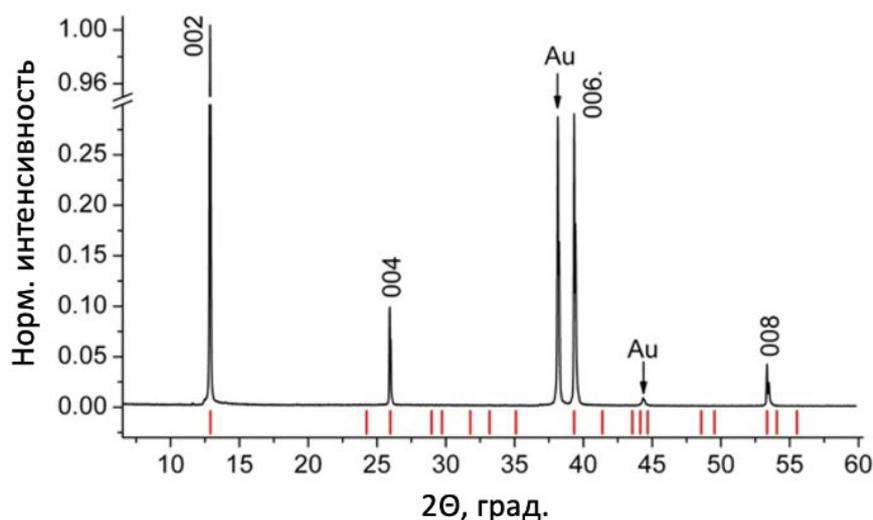


Рисунок 62. Дифрактограмма золота после реакции с расплавленным йодом при 170°C

Напротив, близкое расположение рефлексов «\*» к рефлексам гибридного перовскита указывает на потенциальную близость кристаллических структур  $\text{MAPbI}_3$  и неизвестного соединения. А недавнее открытие полийодидных расплавов метиламмония  $\text{MAI}_x$  и демонстрация их высокой реакционной способности по отношению к металлическому свинцу с образованием перовскита  $\text{MAPbI}_3$  [118] свидетельствует о возможном образовании полийодидов метиламмония в процессе фотохимического разрушения перовскита. Среди известных из литературы продуктов фотолиза  $\text{MAPbI}_3$  можно выделить  $\text{I}_2$ ,  $\text{HI}$  и  $\text{MAI}$ , для которых возможно протекание следующих реакций:



В пользу данной гипотезы также выступает известная химическая реакционная способность растворов полийодидов щелочных металлов ( $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ) по отношению к металлическому золоту с образованием растворимых йодоауратных комплексов  $[\text{AuI}_2]^-$ ,  $[\text{AuI}_4]^-$ , используемая при травлении золотых контактов в микроэлектронике [289].

Для проверки этой гипотезы был проведен ряд экспериментов по анализу продуктов взаимодействия  $\text{MAI}_x$  с металлическим золотом. На рисунке 63 приведены результаты первого эксперимента, демонстрирующие образование фазы черного цвета с набором рефлексов на РФА, хорошо совпадающим с положениями рефлексов «\*» неизвестного продукта деградации (обозначены красными вертикальными линиями на рисунке). Также было замечено сходство дифракционной картины полученного соединения с карточкой известной фазы  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$  (Рисунок 63(в)), что позволило предположить образование изоструктурной фазы йодоаурата метиламмония  $\text{MA}_2\text{Au}_2\text{I}_6$  в процессе реакции золота с  $\text{MAI}_x$ .

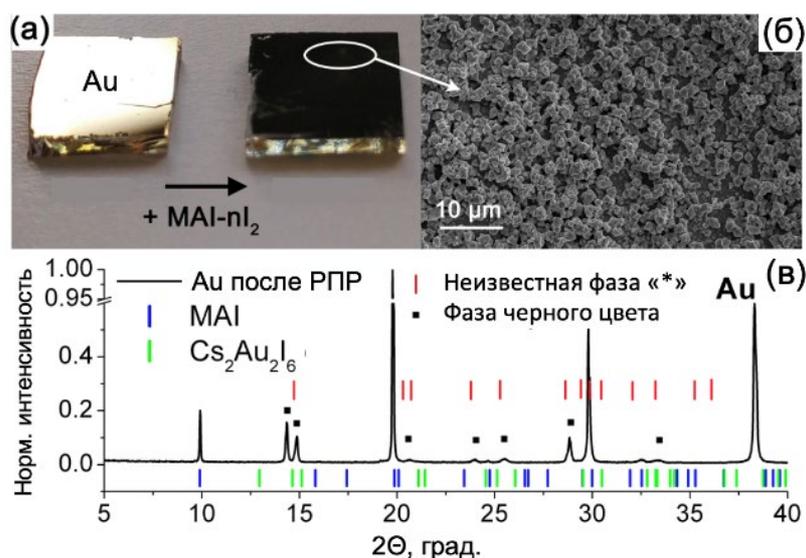


Рисунок 63. (а) Фотография золотой пленки до и после взаимодействия с MAI<sub>3</sub>. (б) Микрофотография РЭМ поверхности черной пленки. (в) Дифрактограмма черной пленки, указывающая на содержание фазы MAI, остатков металлического золота и фазы йодоаурата.

Для получения чистой фазы MA<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>I<sub>6</sub> без примеси золота и иодида метиламмония был проведен твердофазный синтез в запаянной ампуле при 150°C из порошков I<sub>2</sub>, MAI и Au. Полученный черный порошок исследовали методами РФА, РСМА, спектроскопией КР и ИК, а также УФ-видимой спектроскопией поглощения. По результатам анализа данных порошковой дифракции (Рисунок 64(а)) данное соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пространственная группа I4/mmm), параметры решетки после уточнения:  $a = b = 8.457 \pm 0.009 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.42 \pm 0.01 \text{ \AA}$ . Для сравнения, родственное соединение Cs<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>I<sub>6</sub> имеет чуть меньшие параметры решетки  $a = b = 8.284 \text{ \AA}$ ;  $c = 12.092 \text{ \AA}$  [290,291], что связано с меньшим ионным радиусом Cs<sup>+</sup> (1.81 Å) по сравнению с MA<sup>+</sup> (2.70 Å) [292]. Данное семейство соединений обладает тетрагональной перовскитоподобной структурой, состоящей из сильно искаженных октаэдров Au<sup>+1</sup>I<sub>6</sub> и Au<sup>+3</sup>I<sub>6</sub>, соединенных вершинами. В кубооктаэдрических пустотах между октаэдрами располагаются катионы MA<sup>+</sup> или Cs<sup>+</sup> (изображение структуры приведено на рисунке 64(а)). Наличие в составе соединения атомов одновалентного и трехвалентного золота является причиной удвоенных индексов в формуле MA<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>I<sub>6</sub>. Вместо октаэдрического изображения элементов кристаллической структуры йодоаурата метиламмония можно также использовать понятия линейного (Au<sup>+1</sup>I<sub>2</sub>) и плоско-квадратного (Au<sup>+3</sup>I<sub>4</sub>) фрагментов.

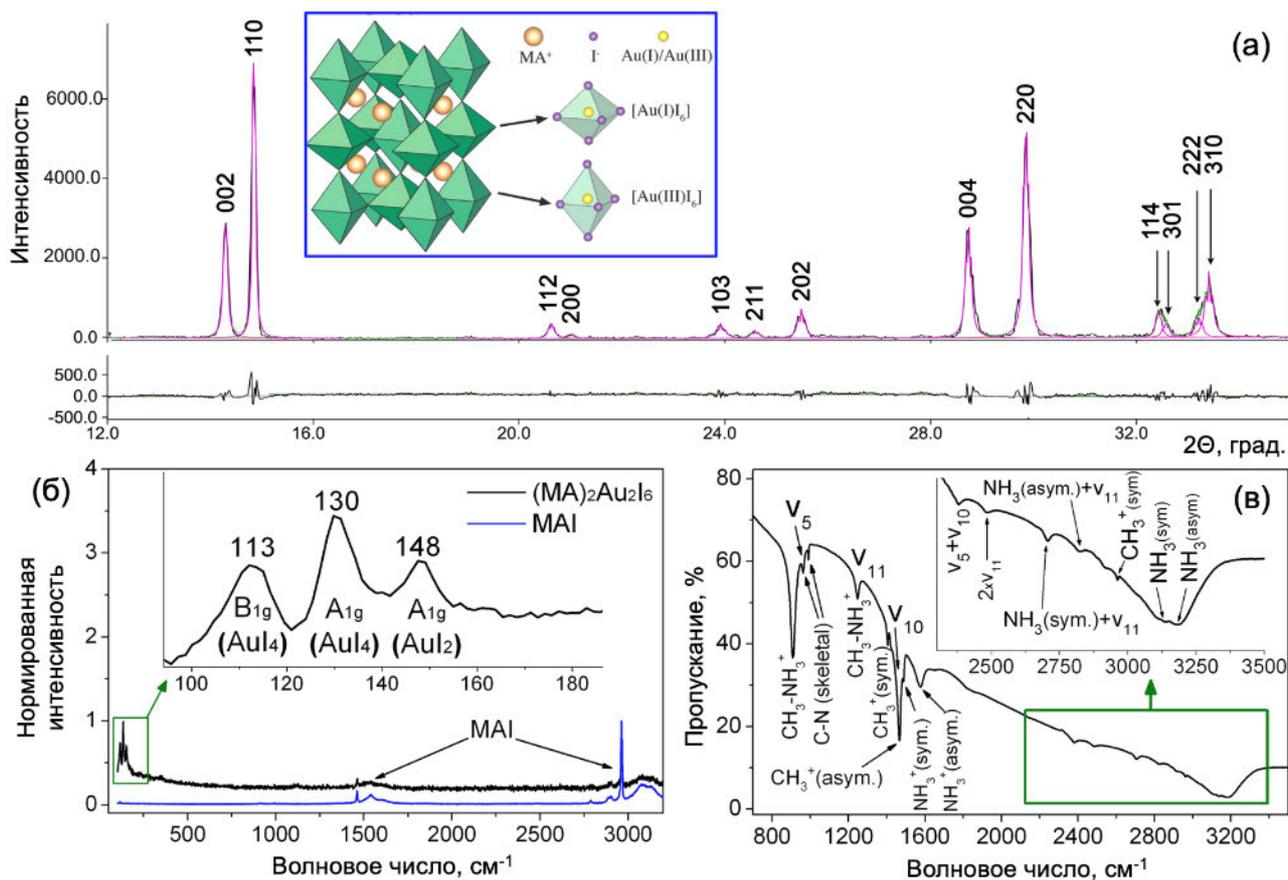


Рисунок 64. Дифрактограмма (а), а также спектры КР (б) и ИК (в) образца  $MA_2Au_2I_6$  после твердофазного синтеза в ампуле. В синей рамке приведена кристаллическая структура фазы  $MA_2Au_2I_6$ .

Согласно анализу симметрии кристаллической структуры йодоурата с пространственной группой  $I4/mmm$  в ней присутствует две неэквивалентные позиции атомов I: I(1) с координатами  $(x, x, 0)$  и I(2) с координатами  $(1/2, 1/2, z)$  и соответствующими теоретически рассчитанными колебаниями КР:  $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$  для I(1) и  $A_{1g} + E_g$  для I(2) [293,294]. В полученных спектрах комбинационного рассеяния образца  $MA_2Au_2I_6$  можно наблюдать выраженные колебания в области низких частот на 113, 130 и 148  $cm^{-1}$ , которые соответствуют модам  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$  (для  $AuI_4$ ) и  $A_{1g}$  (для  $AuI_2$ ) (Рисунок 64(б)). На более высоких частотах колебания органического катиона имеют слабую интенсивность, что может быть связано с уменьшением интенсивности колебаний катиона  $MA^+$  внутри анионной подрешетки  $Au_2I_6^{2-}$ . Наличие в структуре образца органических катионов было дополнительно подтверждено с помощью ИК-спектроскопии, представленной на рисунке 64(в). Согласно спектроскопии диффузного отражения (СДО) соединение  $MA_2Au_2I_6$  является узкозонным полупроводником с краем поглощения при  $1.17 \pm 0.01$  эВ (Рисунок 65(а)). По данным РСМА-картирования распределение атомов Au и I в образце равномерное, что указывает на отсутствие скопления частиц металлического золота или смеси фаз с разной стехиометрией.

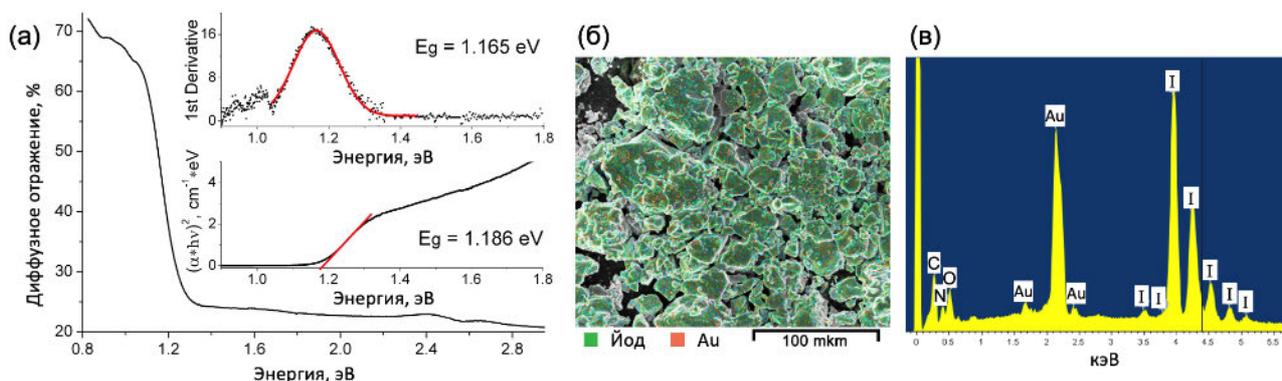


Рисунок 65. (а) Спектр СДО и результат вычисления  $E_g$  образца  $MA_2Au_2I_6$  двумя методами: по первой производной (сверху) и методом Тауца (снизу). (б, в) Результаты элементного картирования порошка  $MA_2Au_2I_6$  методом РСМА.

При тщательном сравнении положения рефлексов фазы  $MA_2Au_2I_6$  с рефлексами ранее неизвестного продукта деградации смеси  $MAPbI_3/Au$  после 10 часов облучения УФ-светом можно заметить полное соответствие пиков фаз (Рисунок 66(а)).

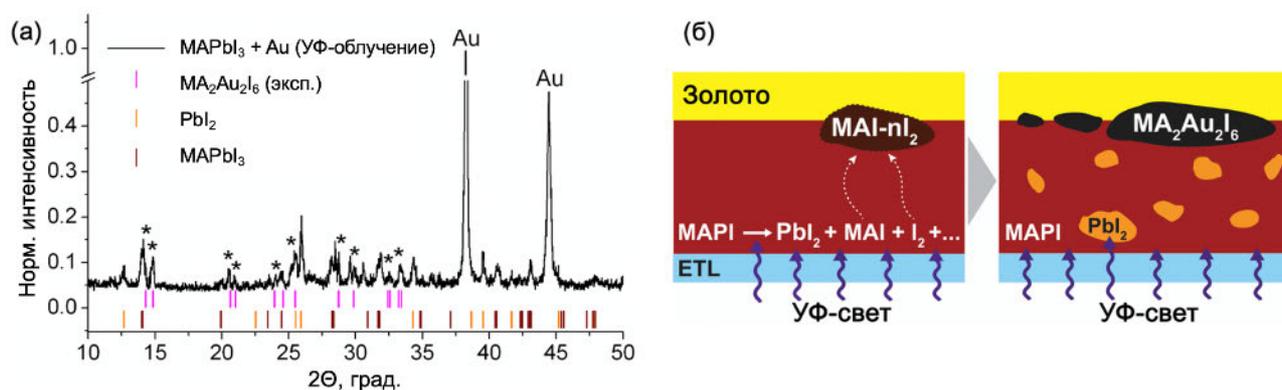


Рисунок 66. (а) Дифрактограмма смеси  $MAPbI_3/Au$  после 10 часов облучения УФ-светом с относительным положением рефлексов фазы  $MA_2Au_2I_6$  (розовые линии) и рефлексов неизвестного ранее продукта деградации (\*). (б) Схематичное изображение механизма фотохимической деградации гибридного перовскита и сопутствующей ему коррозии золотого электрода.

Таким образом, в данной работе впервые экспериментально продемонстрирована химическая коррозия золота полииодидными продуктами фотохимической деградации перовскита через образование ранее неизвестной фазы йодоаурата метиламмония. Наличие света является ключевым фактором реализации данного механизма, который схематично изображен на рисунке 66(б). В случае воздействия на смесь  $MAPbI_3/Au$  повышенной температуры не наблюдается протекания каких-либо процессов коррозии металла, что можно связать с отсутствием реакционных полииодидных продуктов распада перовскита.

### 3.1.2 Механизм коррозии медного электрода

Основываясь на предложенном в предыдущем разделе механизме коррозии золотого электрода, было проведено дополнительное исследование особенностей химической деградации медного электрода – более дешевого и доступного аналога золота, поскольку в литературе данная проблема недостаточно освещена. Некоторые авторы демонстрируют химическую стабильность медного электрода [295], в то время как другие показывают образование иодида меди (I) в ходе эксплуатации ПСЭ [258,296]. CuI также известен как полупроводник p-типа, используемый в качестве дырочно-проводящего слоя в ПСЭ [297]. Поэтому формирование иодида меди (I) на интерфейсе Cu/ДПМ или ДПМ/перовскит в ходе эксплуатации ПСЭ гипотетически может не приводить к деградации устройства и даже препятствовать короткому замыканию ПСЭ из-за разрушения целостности дырочно-проводящего слоя. Тем не менее, возможность образования полииодидных продуктов фотохимической деградации перовскита приводит к необходимости более детального исследования особенностей взаимодействия металлической меди с полииодидными расплавами, а также изучения особенностей фазообразования в более сложной четырехкомпонентной системе Cu – Pb – MAI – I<sub>2</sub>.

Для этих целей был проведен ряд экспериментов, первый из которых заключался в изучении взаимодействия пленки металлической меди толщиной 100 нм с полииодидным расплавом метиламмония разной стехиометрии: MAI<sub>3,5</sub> и MAI<sub>7</sub>. По результатам данного эксперимента было обнаружено формирование двух основных продуктов коррозии: CuI и фазы йодокупрата метиламмония MACu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, недавно открытой и расшифрованной коллегами автора (Рисунок 67(a)) [298]. Элементарная ячейка кристаллической структуры MACu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> моноклинной сингонии относится к пространственной группе P2<sub>1</sub>/m. Данная структура состоит из двойных цепочек {[Cu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]<sup>-</sup>}<sub>∞</sub> вдоль направления [010], между которыми располагаются катионы метиламмония, связанные с анионной подрешеткой водородными связями N-H...I (Приложение В). Ширина запрещенной зоны MACu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> составляет ~3.4 эВ. В свою очередь, иодид меди (I) кристаллизуется при комнатной температуре в кубической структуре сфалерита (γ-CuI), имеет выраженный p-тип проводимости и ширину запрещенной зоны E<sub>g</sub> = 3.1 эВ [297].

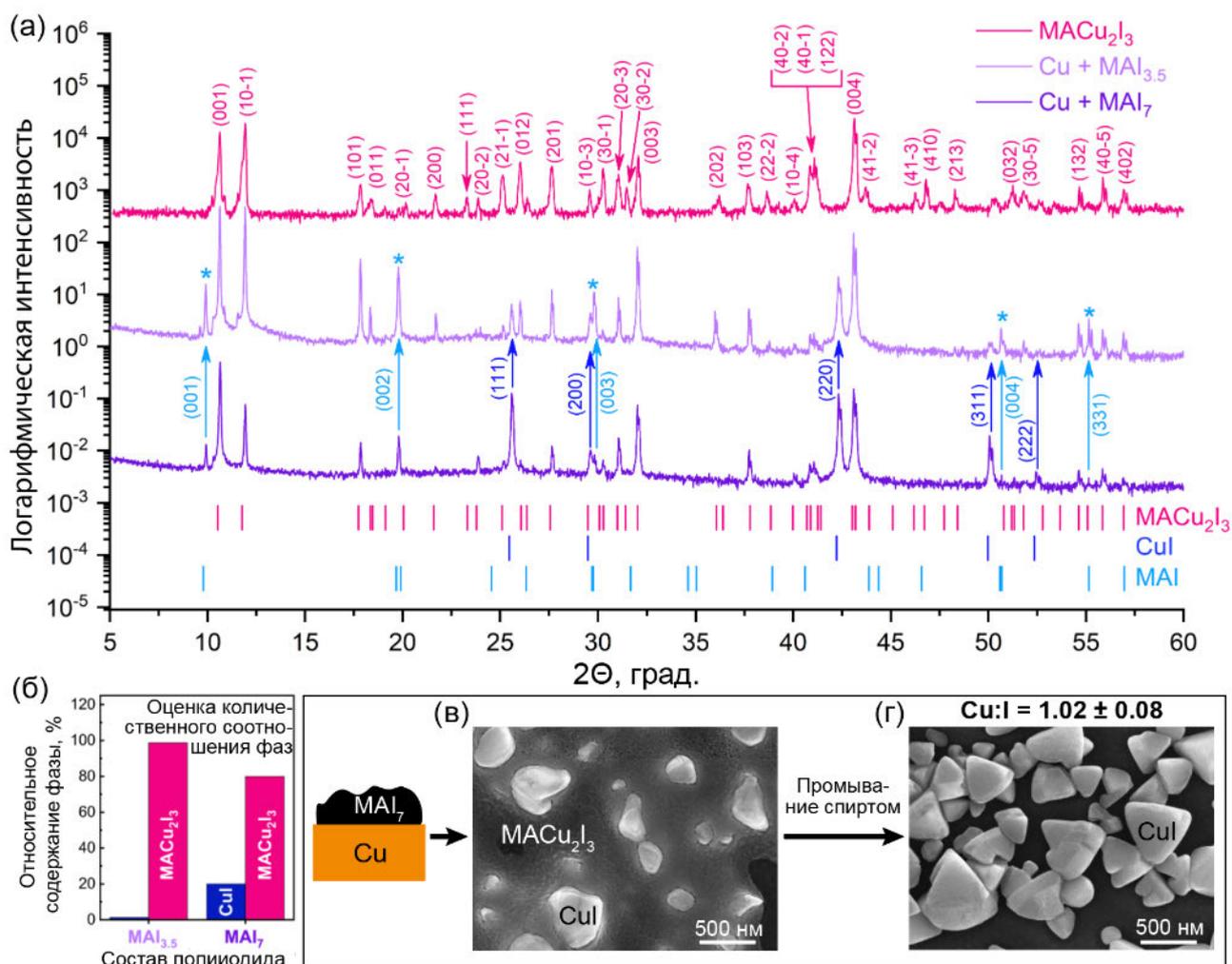


Рисунок 67. (а) Диффрактограммы порошка  $MACu_2I_3$  и медной пленки после взаимодействия с  $MAI_{3.5}$  и  $MAI_7$ . Вертикальными линиями обозначены теоретические положения рефлексов фаз  $MACu_2I_3$  (розовый),  $CuI$  (синий) и  $MAI$  (голубой). (б) Гистограмма относительного распределения фаз  $MACu_2I_3$  и  $CuI$  в образце. (в, г) Изображения РЭМ пленки меди после реакции с  $MAI_7$  (в) и после промывания данного образца изопропанолом с указанием элементного соотношения  $Cu:I$  в образце (г).

По данным РФА обнаружено, что количество фазы  $MACu_2I_3$  после взаимодействия меди с  $MAI_x$  значительно превышает количество образующегося иодида меди в случае обоих составов полииодида (Рисунок 67(б)), указывая на участие катиона метиламмония полииодидного расплава в протекающих химических реакциях коррозии меди, смещая равновесие в сторону реакции (14):



Изменение стехиометрии  $MAI_x$  в сторону большего содержания йода ( $MAI_{3.5} \rightarrow MAI_7$ ), ожидаемо сдвигает соотношение фаз  $CuI \div MACu_2I_3$  в сторону большего содержания иодида

меди (Рисунок 67(б)), однако йодокупрат метиламмония остается в избытке. Присутствие двух соединений в образце также можно наблюдать с помощью электронной микроскопии, где присутствуют светлые кристаллы пирамидальной формы и темная аморфная на вид фаза (Рисунок 67(в)). Промывание данного образца в изопропанолe приводит к растворению соединения темного цвета с сохранением светлых частиц, которые согласно данным РСМА являются кристаллами CuI с соотношением элементов Cu:I = 1.02 ± 0.08 (Рисунок 67(г)). Второй компонент образца, растворимый в изопропанолe, вероятнее всего является смесью йодокупрата метиламмония и MAI, поскольку экспериментально было обнаружено, что при промывании смеси фаз  $MACu_2I_3 + CuI + MAI$  спиртом происходит разрушение фазы йодокупрата с вымыванием иодида метиламмония и выделением нерастворимого в спирте иодида меди (I) (Рисунок 68).

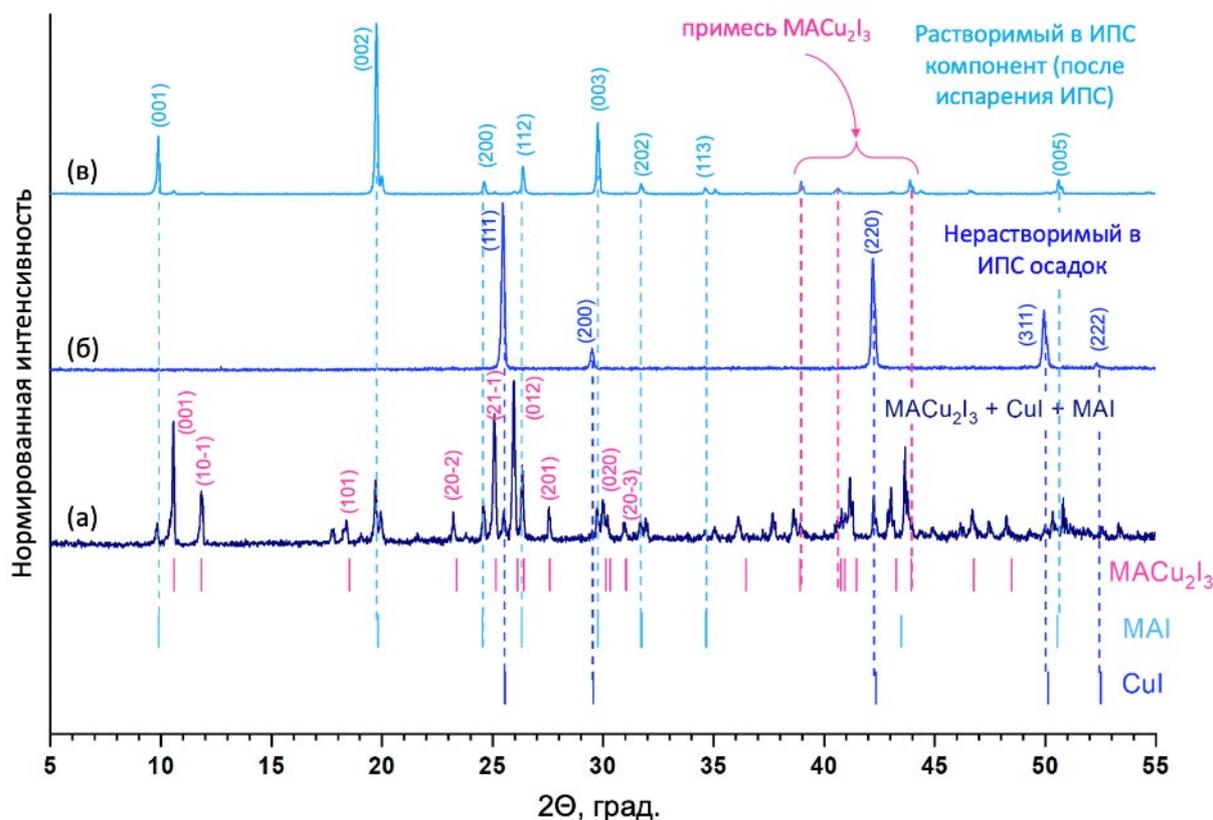
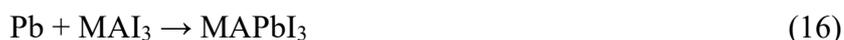


Рисунок 68. Дифрактограммы смеси фаз  $MACu_2I_3 + CuI + MAI$  до (а) и после выдерживания в изопропанолe (б), а также РФА с вещества, растворенного в ИПС (в). В скобках приведены индексы Миллера для каждой фазы.

Поскольку в реальном ПСЭ образованию полииодида метиламмония сопутствует выделение свинецсодержащих продуктов распада перовскита (например  $Pb^0$ ,  $PbI_2$ ), необходимо также изучить возможность влияния присутствия свинца в системе на характер протекающих процессов [118]:





Для того, чтобы смоделировать процесс коррозии меди в наиболее приближенных к реальному устройству условиях, была проведена серия экспериментов по взаимодействию меди со смесью полииодидного расплава  $\text{MAI}_7$  и частиц  $\text{PbI}_2$  – основного продукта деградации  $\text{MAPbI}_3$ . Эксперимент проводили при разной температуре ( $-1$ ,  $25$ ,  $50$  и  $100^\circ\text{C}$ ), в результате было выявлено значительное снижение количества фазы  $\text{MACu}_2\text{I}_3$  и, напротив, увеличение содержания  $\text{CuI}$  среди четырех основных продуктов взаимодействия:  $\text{MACu}_2\text{I}_3$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{MAPbI}_3$  (Рисунок 69). Изменение температуры реакции заметно влияет на фазовый состав конечного образца. Так, при  $-1^\circ\text{C}$  практически не происходит кристаллизации фаз, содержащих катион метиламмония, что объясняется затвердеванием и снижением реакционной способности полииодидного расплава при данной температуре. В то же время, образование иодида меди при  $-1^\circ\text{C}$  происходит столь же активно. Повышение температуры реакции до комнатной и выше переводит  $\text{MAI}_7$  в жидкое состояние и инициирует активное взаимодействие с медью и  $\text{PbI}_2$ , формируя  $\text{MACu}_2\text{I}_3$  и  $\text{MAPbI}_3$  соответственно. При этом доля йодocupрата метиламмония постепенно снижается с ростом температуры реакции, полностью исчезая при  $100^\circ\text{C}$ .

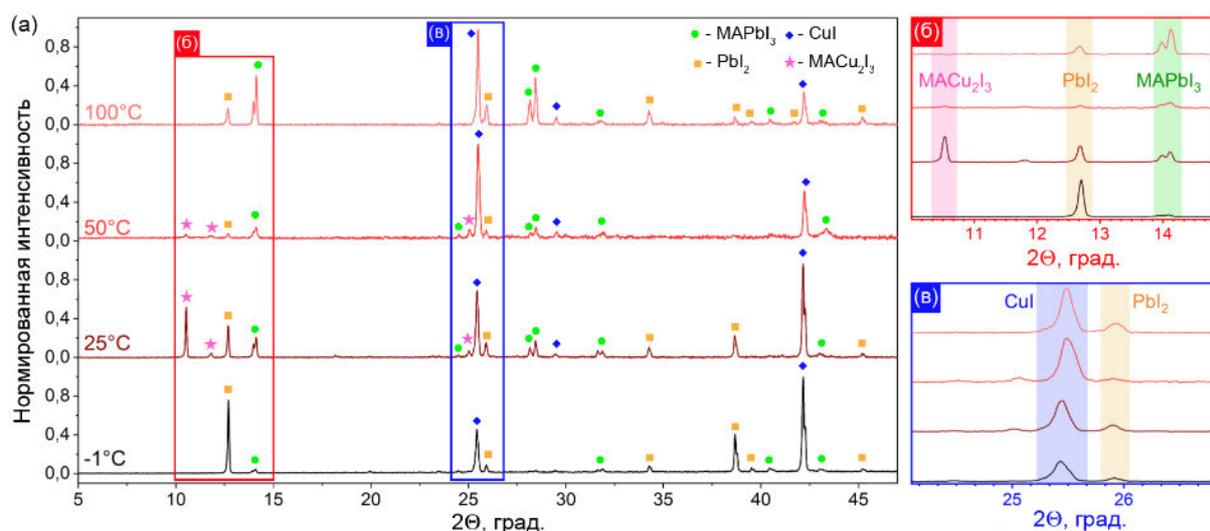


Рисунок 69. (а) Дифрактограммы медной фольги после реакции со смесью  $\text{MAI}_7^{(\text{ж})}$  +  $\text{PbI}_2^{(\text{тв})}$  при температуре  $-1$ ,  $25$ ,  $50$  и  $100^\circ\text{C}$ . Каждая фаза обозначена знаком  $\bullet$  –  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\blacksquare$  –  $\text{PbI}_2$ ,  $\blacklozenge$  –  $\text{CuI}$ ,  $\blackstar$  –  $\text{MACu}_2\text{I}_3$ . Увеличенные области дифрактограмм, выделенные красным (б) и синим (в) прямоугольниками, приведены справа. Цветом в (б) и (в) выделены рефлексы, относящиеся к одной из фаз.

Данное наблюдение объясняется относительно низкой термодинамической стабильностью фазы  $\text{MACu}_2\text{I}_3$  в присутствии соединений, имеющих химическое сродство к катионам метиламмония (например,  $\text{PbI}_2$ ). Нестабильность смеси  $\text{PbI}_2 + \text{MACu}_2\text{I}_3$  и ее переход

в смесь фаз  $\text{MAPbI}_3 + \text{CuI}$  в условиях механического перетирания была экспериментально подтверждена методом РФА (Рисунок 70(а)). В свою очередь, нагрев и выдерживание смеси  $\text{MAPbI}_3 + \text{CuI}$  при  $100^\circ\text{C}$  не приводит к каким-либо фазовым изменениям ( $\Delta_f G^0_{298}(\text{CuI}) = -69.5$  кДж/моль [299],  $\Delta_f G^0_{298}(\text{MAPbI}_3) = -10.2$  кДж/моль [200]) (Рисунок 70(б, в)). Отсутствие сдвига рефлексов на дифрактограммах (Рисунок 69(б, в)) указывает на отсутствие легирования в системе  $\text{Cu-PbI}_2\text{-MAI-I}_2$ , несмотря на то, что в некоторых источниках описывают легирование перовскита ионами меди [300].

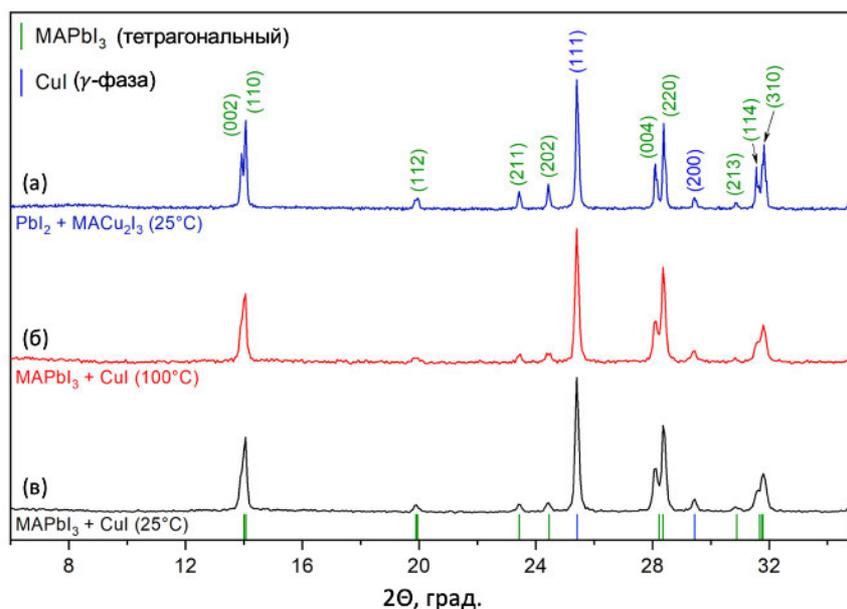


Рисунок 70. Дифрактограммы смеси  $\text{PbI}_2 + \text{MACu}_2\text{I}_3$  после помола в течение 20 мин в агатовой ступке (а), а также смеси  $\text{MAPbI}_3 + \text{CuI}$  после выдерживания при  $100^\circ\text{C}$  (б) и  $25^\circ\text{C}$  (в). В скобках указаны индексы Миллера для фазы  $\text{MAPbI}_3$  (зеленый) и  $\text{CuI}$  (синий).

По совокупности экспериментальных данных можно наблюдать интересную особенность четырехкомпонентной системы  $\text{Cu-PbI}_2\text{-MAI-I}_2$  – наличие так называемого «химического йодного насоса», то есть механизма преимущественного транспорта йода от обогащенных по йоду областей (полийодидный расплав, область деградации перовскита и т.д.) к металлической меди с образованием  $\text{CuI}$ . Данный механизм активируется даже в условиях прямого контакта меди и перовскита в тонкопленочном двухслойном образце  $\text{MAPbI}_3/\text{Cu}$  после нескольких минут нагрева при  $100^\circ\text{C}$  и прогрессирует со временем, сопровождаясь необратимой деградацией обоих материалов с образованием  $\text{PbI}_2$  и  $\text{CuI}$  (Рисунок 71). Метиламмоний также может быть вовлечен в процесс, приводя к нежелательному образованию фазы йодокупрата метиламмония.

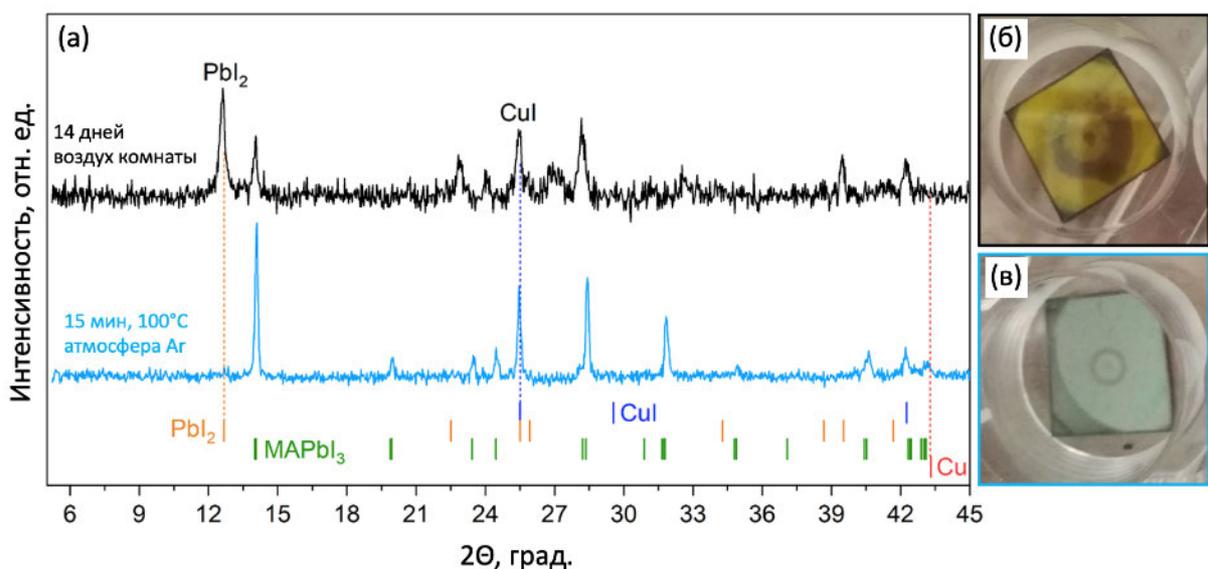


Рисунок 71. (а) Дифрактограммы тонкопленочного образца  $\text{MAPbI}_3/\text{Cu}$  через 15 мин при  $100^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере (голубой график) и через 14 дней при  $25^\circ\text{C}$  на воздухе (черный график). (б, с) Фотографии соответствующих образцов.

Схематичная иллюстрация возможных химических процессов и соответствующие им фазовые равновесия в сложной четырехкомпонентной системе  $\text{Cu} - \text{PbI}_2 - \text{MAI} - \text{I}_2$  приведены на рисунке 72 в виде эскизов двух изотермических сечений трехкомпонентных фазовых диаграмм (ФД) при комнатной температуре:  $\text{Cu-MAI-I}_2$  (а) и  $\text{Pb-MAI-I}_2$  (б). Система  $\text{Pb-MAI-I}_2$  и соответствующее ей сечение ФД было ранее опубликовано в работах [118] и [119]. В свою очередь, рабочий вариант диаграммы  $\text{Cu-MAI-I}_2$  впервые представлен в данной работе. Обе рассматриваемые системы демонстрируют близость ключевых химических свойств: галогениды обоих металлов ( $\text{CuI}$  и  $\text{PbI}_2$ ) формируют гибридные соединения с метиламмонием ( $\text{MACu}_2\text{I}_3$  и  $\text{MAPbI}_3$  соответственно), которые в свою очередь имеют тенденцию к взаимодействию с молекулярным йодом, образуя в качестве одного из продуктов полийодидный расплав метиламмония  $\text{MAI}_x$ . Реакция меди с  $\text{MAI}_x$  приводит к образованию смеси  $\text{CuI} + \text{MACu}_2\text{I}_3$  (красная стрелка (1) на рисунке 72(а)). Похожая реакция свинца с  $\text{MAI}_x$  позволяет получать фазы  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{PbI}_2$ , соотношение которых также зависит от стехиометрии полийодидного расплава, вовлеченного в трехфазное равновесие (пунктирная красная стрелка (6) на рисунке 72(б)). На обеих диаграммах красные треугольники обозначают диапазон, в котором соотношение образующихся фаз варьируется в зависимости от условий и состава расплава  $\text{MAI}_x$ . Пути образования фаз  $\text{CuI}$  и  $\text{MAPbI}_3$  по механизму «химического йодного насоса» обозначены на сечениях синими стрелками, а процесс переноса йода из полийодида к металлической меди обозначен розовой стрелкой на рисунке 72.

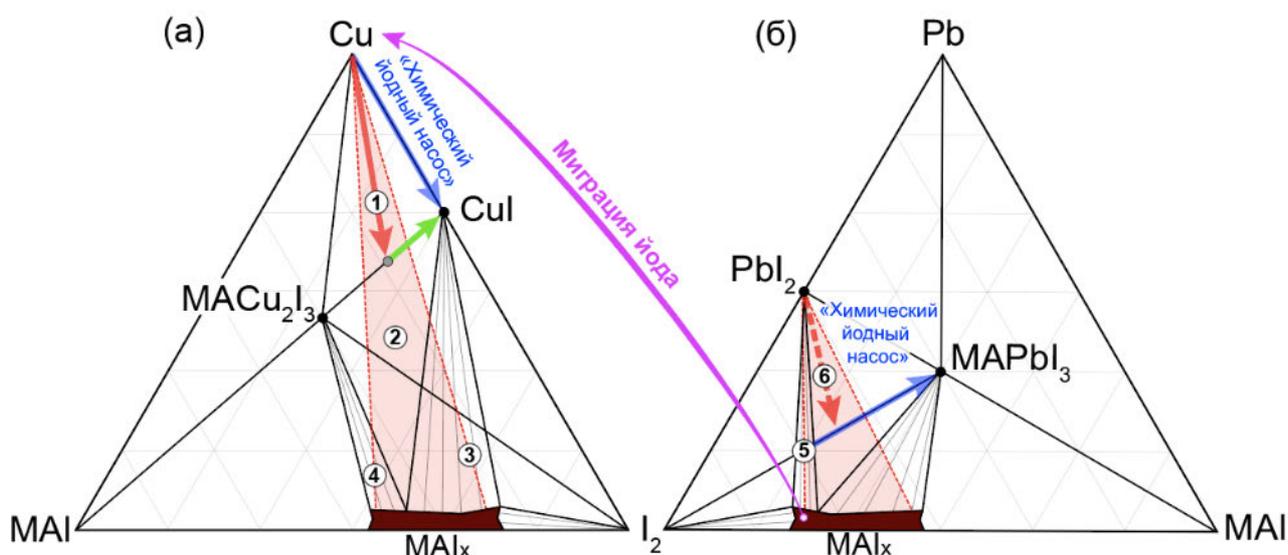


Рисунок 72. (а, б) Схематичное изображение сечений трехкомпонентных фазовых диаграмм для систем Cu-MAI-I<sub>2</sub> (а) и Pb-MAI-I<sub>2</sub> (б) при 25°C. Синие стрелки иллюстрируют идеальные пути реализации процесса «химического йодного насоса», провоцирующего одновременное образование CuI (а) и MAPbI<sub>3</sub> (б) из смеси Cu + PbI<sub>2</sub> + MAI<sub>7</sub>. Красные стрелки демонстрируют вовлечение MAI в химические реакции с Cu (1) или PbI<sub>2</sub> (6) с формированием MACu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> или MAPbI<sub>3</sub>. Закрашенные треугольники выделяют диапазоны протекания данных реакций в зависимости от стехиометрии MAI<sub>x</sub>. Изогнутая розовая стрелка иллюстрирует миграцию йода из MAI<sub>x</sub> к меди. Цифрами обозначены области разных фазовых равновесий: (1) CuI + MACu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> + Cu, (2) MAI<sub>x</sub> + MACu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> + CuI, (3) CuI + MAI<sub>x</sub> (7 > x > 4), (4) MACu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> + MAI<sub>x</sub> (x < 4), (5) MAI<sub>x</sub> + PbI<sub>2</sub> (x > 7) и (6) MAI<sub>x</sub> + PbI<sub>2</sub> + MAPbI<sub>3</sub>.

Таким образом, образование полииодидов метиламмония в ходе деградации перовскита может приводить к протеканию интенсивной химической коррозии металлических электродов. В случае золота наблюдается образование йодоаурата метиламмония, а в случае меди сразу двух соединений – йодида меди (I) и йодокупрата метиламмония. Протекание химической коррозии электрода процесс нежелательный, однако в случае медного электрода данный процесс может быть гипотетически даже полезен в силу формирования дырочно-проводящего материала CuI. Более того, данные закономерности могут иметь практическое применение в синтезе гетероструктур MAPbI<sub>3</sub>/CuI или даже MAPbI<sub>3</sub>/CuI/Cu, являющихся по сути готовым компонентом ПСЭ. Еще одним потенциальным преимуществом формирования дырочно-проводящего йодида меди (I) в процессе коррозии медного электрода продуктами распада перовскита является возможность заполнения дефектов, образованных в разрушенном слое органического дырочно-проводящего материала, сохраняя тем самым электронный транспорт в устройстве. Данный сценарий может быть реализуем при условии достаточно толстого медного электрода, например при использовании медной фольги, которая сохранит непрерывный металлический проводящий слой даже после коррозии. В литературе медную

фольгу в качестве электрода ПСЭ уже использовали ранее [301]. Наличие примеси  $PbI_2$  при частичной деградации перовскита также не является критичным фактором, так как известны работы, в которых авторы демонстрируют улучшение характеристик ПСЭ при наличии примеси иодида свинца [302,303]. Тем не менее, описанные выше потенциальные преимущества требуют более детального исследования в дальнейшем.

### **3.1.3 Тестирование устойчивости электрон- и дырочно-проводящих материалов к полииодидному расплаву**

В перовскитном солнечном элементе между металлическим электродом и перовскитом всегда находится слой органического или неорганического полупроводника, поэтому его устойчивость и барьерные свойства по отношению к продуктам распада перовскита, а также к внешним факторам эксплуатации не менее важны, чем устойчивость самого светопоглощающего материала. Так как в данной работе было показано протекание химической коррозии металлических электродов полииодидными расплавами, дополнительно было проведено тестирование стабильности различных электрон- и дырочно-проводящих материалов, используемых в ПСЭ, к расплаву  $MAI_x$ . В качестве таких материалов были взяты spiro-OMeTAD, PCBM, CuI, PTAА и CuPc.<sup>6</sup> На рисунке 73 представлены фотографии соответствующих пленок на стекле до, во время и после воздействия капли  $MAI_3$ . Очевидно, что spiro-OMeTAD, PCBM и иодид меди (I) являются неустойчивыми к прямому воздействию полииодидного расплава метиламмония. Наиболее заметные изменения происходят в пленке spiro-OMeTAD, меняющей цвет с прозрачного на темно-коричневый, что связано с химической или физической адсорбцией молекулярного йода по всей поверхности пленки. Иодид меди (I) и производные фуллерена (PCBM) не меняют своей окраски, а локально растворяются в месте контакта с полииодидным расплавом. В случае CuI это объясняется образованием линейных анионов  $[CuI_2]^-$ . В случае PCBM его растворимость в  $MAI_x$  может быть следствием образования водородных связей карбоксильной группы с катионами метиламмония.

---

<sup>6</sup> Spiro-OMeTAD – 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene, PCBM – метиловый эфир [6,6]-фенил-С61-масляной кислоты, PTAА – политриариламин, CuPc – трет-бутилзамещенный фталоцианин меди

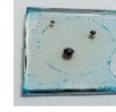
Материал	Spiro-OMeTAD	PCBM	CuI	PTAA	CuPc
Тип проводимости	p-тип	n-тип	p-тип	p-тип	p-тип
Исходная пленка					
Взаимодействие с MAI <sub>3</sub>					
Пленка после взаимодействия с MAI <sub>3</sub>					
Результат эксперимента	нестабилен	нестабилен	нестабилен	стабилен	стабилен

Рисунок 73. Результаты тестирования стабильности ряда полупроводников p- и n-типа к расплаву MAI<sub>3</sub>.

В свою очередь, пленки политриариламина и трет-бутилзамещенного фталоцианина не демонстрируют видимых следов разрушения после взаимодействия с MAI<sub>3</sub> (Рисунок 73). Для более детального анализа взаимодействия полииодидного расплава со стабильными к нему материалами – CuPc и PTAA, была проведена съемка спектров КР до и после контакта материала с MAI<sub>x</sub>. По результатам анализа можно заключить об отсутствии структурных разрушений фталоцианина меди и политриариламина по сохранению всех характеристических полос КР и их исходной интенсивности в спектрах до и после контакта с расплавом (Рисунок 74(а, б)).

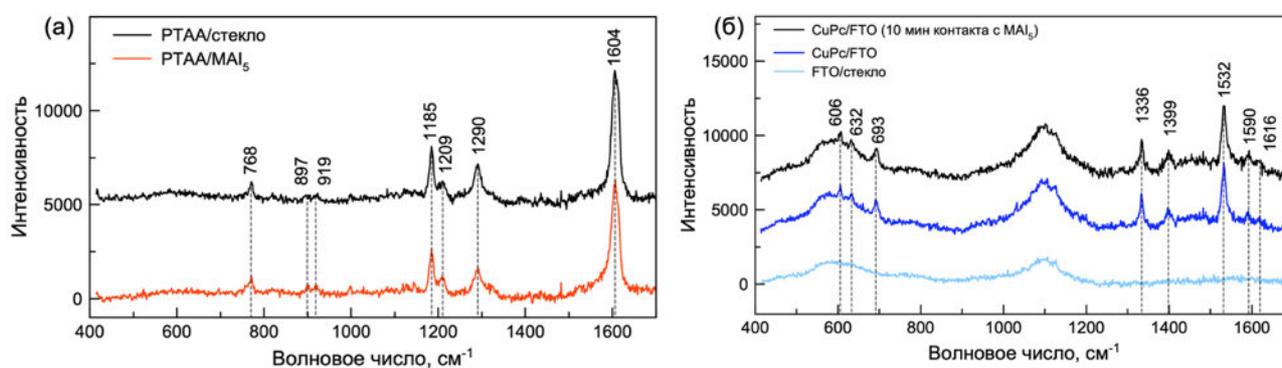


Рисунок 74. Спектры КР до и после прямого воздействия расплава MAI<sub>3</sub> на пленку PTAA (а) и CuPc (б).

Поскольку одним из основных продуктов фотолиза гибридных йодоплюмбатов является молекулярный йод, и его потеря может привести к необратимой деградации светопоглощающего материала, а также коррозии соседних материалов ПСЭ, одним из

необходимых требований к слоям устройства является их стабильность и низкая проницаемость к молекулам йода. Поэтому было проведено исследование барьерных свойств тонких пленок PCBM, PTAА и CuPc, нанесенных поверх пленки перовскита  $\text{MAPbI}_3$ , к воздействию паров йода при помощи спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ), которая является чувствительным методом для данного исследования. Так, перовскит  $\text{MAPbI}_3$  демонстрирует снижение интенсивности ФЛ вплоть до нулевых значений всего за 3-6 секунд контакта пленки перовскита с парами йода, что вероятнее всего объясняется тем, что вводимый в перовскит йод является акцептором электронов и тушит тем самым сигнал ФЛ (Рисунок 75(а)) [215]. Важно отметить, что данный процесс является обратимым в случае кратковременного воздействия йода, однако десорбция молекул йода и полное восстановление исходной интенсивности ФЛ  $\text{MAPbI}_3$  происходит на порядок дольше – в течение 60 секунд.

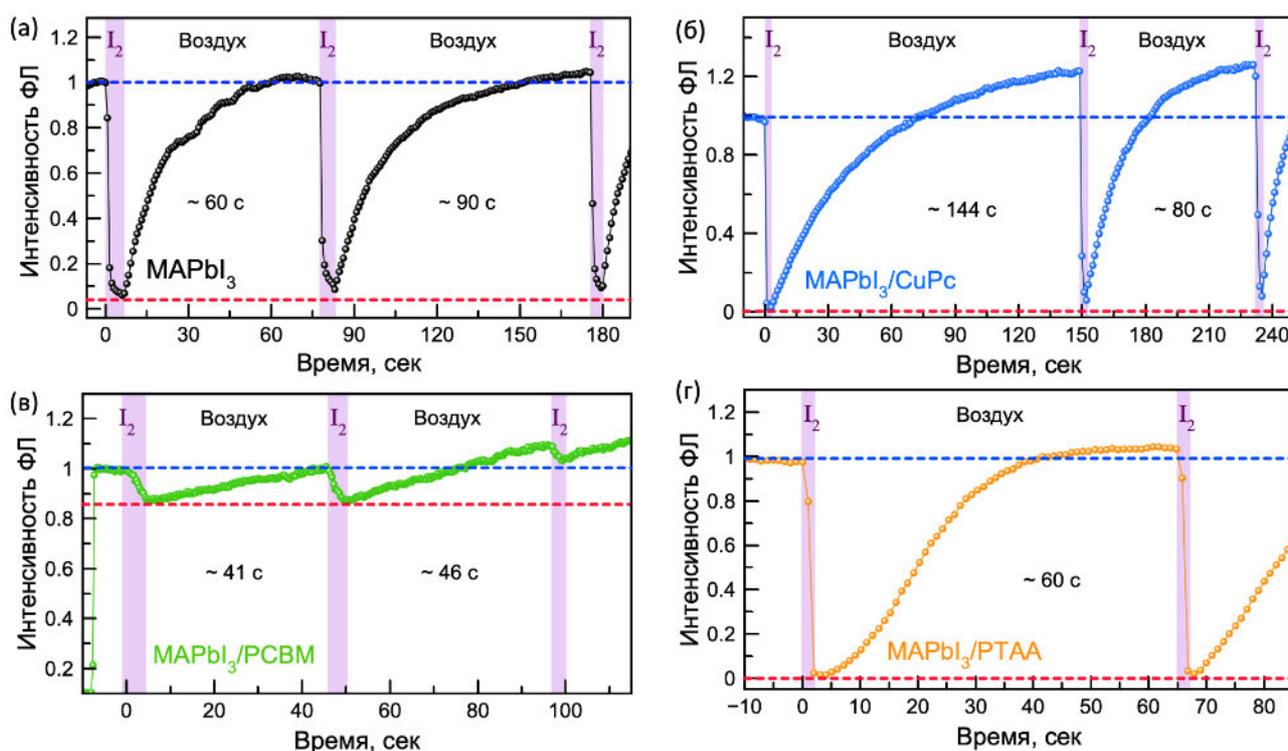


Рисунок 75. Зависимость интенсивности пика ФЛ пленки  $\text{MAPbI}_3$  (а) и двухслойных структур  $\text{MAPbI}_3/\text{CuPc}$  (б),  $\text{MAPbI}_3/\text{PCBM}$  (в) и  $\text{MAPbI}_3/\text{PTAA}$  (г) во времени при циклическом воздействии паров йода.

В случае двухслойных структур  $\text{MAPbI}_3/\text{CuPc}$  и  $\text{MAPbI}_3/\text{PTAA}$  характер изменения интенсивности ФЛ аналогичен образцу перовскита без покрытия: при подаче паров йода наблюдается резкое падение интенсивности ФЛ, после возвращения воздушной атмосферы происходит монотонный рост сигнала ФЛ (Рисунок 75(б, г)). Данный результат говорит о наличии высокой проницаемости как PTAА, так и CuPc к молекулам йода. В свою очередь,

гетероструктура MAPbI<sub>3</sub>/PCBM демонстрирует значительно более высокую устойчивость оптических свойств к подаваемым парам йода (Рисунок 75(в)), что вероятнее всего связано с тем, что PCBM является электрон-проводящим материалом и способен компенсировать снижение концентрации электронов в материале при легировании йодом.

Таким образом, наиболее устойчивыми к воздействию полийодидного расплава MAI<sub>x</sub> дырочно-проводящими материалами в исследуемом ряду являются PTAА и CuPc, которые, однако, обладают высокой проницаемостью к молекулам йода, что может быть обусловлено как разрывами или порами в пленке полупроводника, так и фундаментальной характеристикой материала. Тем не менее, данные соединения являются более перспективными для использования в ПСЭ дырочно-проводящими материалами по сравнению с гораздо менее стабильным spiro-OMeTAD.

### **3.2 Определение продуктов деградации йодоплюмбатов методом спектроскопии КР**

Как уже было отмечено в разделе 1.3.1, исследование процессов фотохимической деградации гибридных перовскитов является нетривиальной задачей в силу высокой чувствительности данного класса материалов к различным внешним воздействиям, включая изменение температуры, облучение различными типами электромагнитного излучения, повышение или понижение давления атмосферы, внешнее электрическое поле и пр. Поэтому подбор оптимальных методов анализа гибридных галогеноплюмбатов с целью определения продуктов их деградации или, наоборот, проведения исследования свойств материала без его сопутствующей деградации стал одной из важнейших задач в данной работе.

Определение продуктов фотохимического распада материала является необходимой стадией исследования деградации. С этой точки зрения спектроскопия КР является подходящим *in-situ* методом анализа процессов, протекающих в гибридных йодоплюмбатах под действием лазерного излучения, включая детектирование выделяющихся продуктов. Однако литературные данные в этой области сильно разнятся, что обуславливает необходимость проведения систематических исследований в рамках текущей работы. Дополнительным доводом в пользу исследования особенностей взаимодействия лазерного излучения с гибридными йодоплюмбатами является необходимость оптимизации широко распространенной в фотовольтаике технологии лазерной резки тонкопленочных материалов при сборке солнечных панелей большой площади [304]. На текущий момент в этой области наблюдается недостаток литературных данных.

Важным аспектом при исследовании взаимодействия гибридных йодоплюмбатов с лазерным излучением средней и высокой мощности является разделение термического и фотохимического вкладов в общий процесс разрушения материала. Известно, что материалы, поглощая лазерное излучение, подвергаются в первую очередь размягчению, плавлению и абляции в зоне облучения [305]. При этом в случае резонансной спектроскопии КР параллельно с нагревом материала происходит электронное возбуждение системы, которое может приводить ко множеству фотохимических процессов: реакции окисления [306], восстановления [307], переход в другое проводящее состояние (например, полупроводник → металл)[308] и пр. В данном блоке работ исследование методом спектроскопии КР проводили для гибридных галогеноплюмбатов различного состава, фазовый состав которых предварительно анализировали методом РФА (Рисунок 76).

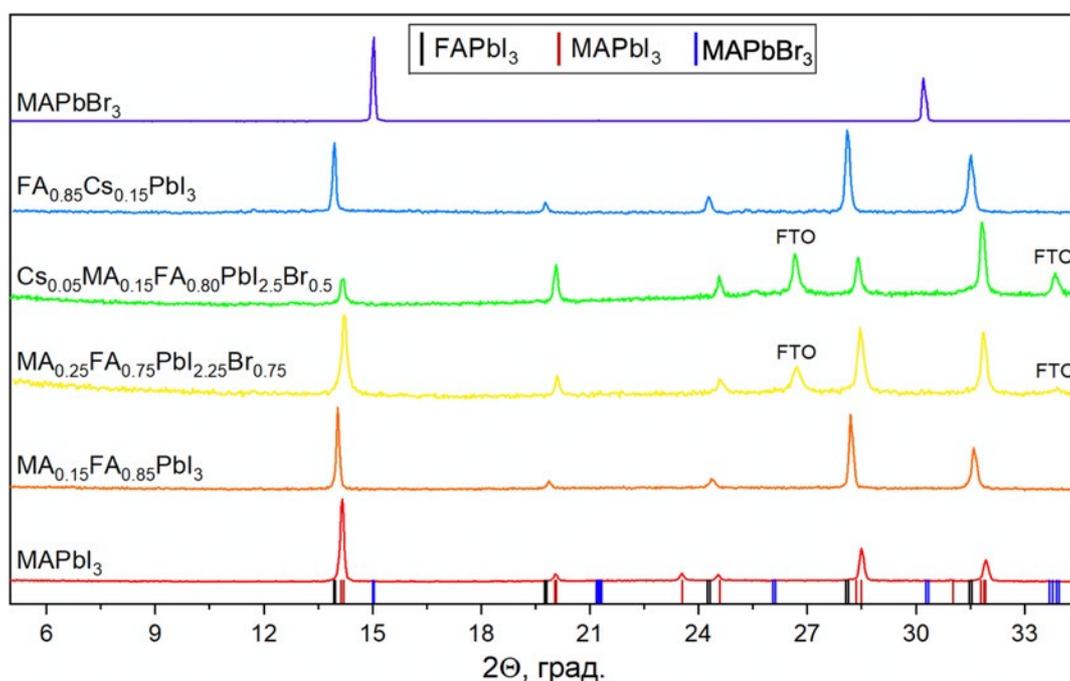


Рисунок 76. Дифрактограммы пленок гибридных галогеноплюмбатов различного состава, указанного над соответствующей дифрактограммой. Обозначение «FTO» указывает на рефлексы от проводящей подложки легированного фтором оксида олова (IV). Вертикальные линии черного, красного и синего цвета соответствуют теоретическим положениям рефлексов фаз  $FAPbI_3$ ,  $MAPbI_3$  и  $MAPbBr_3$ .

### 3.2.1 Влияние длины волны лазера на деградацию перовскитов различного состава

Первая серия экспериментов была проведена для модельного состава  $MAPbI_3$  и состава  $MAPbBr_3$  при возбуждающем излучении лазеров с длиной волны 514, 633, 785 и 1064 нм (Рисунок 77). Согласно полученным результатам, первые три лазера провоцируют мгновенное разрушение области экспонирования пленки  $MAPbI_3$  (Рисунок 77(а-в)), в то время как 1064 нм

лазер не приводит к разрушению материала (Рисунок 77(г)). Объясняется это отсутствием межзонного поглощения йодоплюмбатом метиламмония ИК-излучения с длиной волны  $> 850$  нм (Рисунок 78). Аналогичное поведение демонстрирует перовскит  $\text{MAPbBr}_3$  – межзонное поглощение зеленого излучения лазера приводит к локальной деградации материала, в свою очередь, воздействие 633 нм лазера ( $E_{633\text{нм}} < E_g(\text{MAPbBr}_3)$ , Рисунок 78) не имеет какого-либо эффекта на перовскит (Рисунок 77(д-е)). Таким образом, вне зависимости от состава перовскита, существенная и быстрая деградация материала под действием лазерного излучения происходит при условии  $E(\text{лазер}) > E_g(\text{перовскит})$ . Важно отметить, что во всех случаях, кроме оговоренных в тексте, спектры КР регистрировались в условиях инертной атмосферы для предотвращения протекания окислительных процессов.

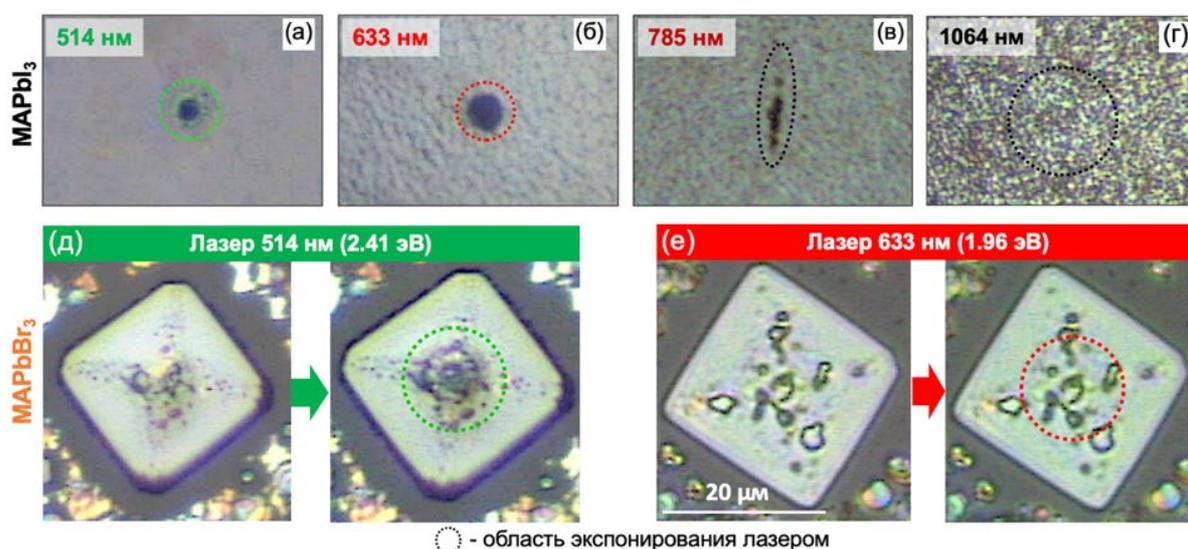


Рисунок 77. (а-г) Оптические фотографии пленки  $\text{MAPbI}_3$  в области воздействия лазерного пучка с длиной волны 514 нм (а), 633 нм (б), 785 нм (в) и 1064 нм (г) в течение 30 сек при 100% мощности. (д-е) Фотографии кристаллов  $\text{MAPbBr}_3$  до и после воздействия лазером 514 нм (д) и 633 нм (е).

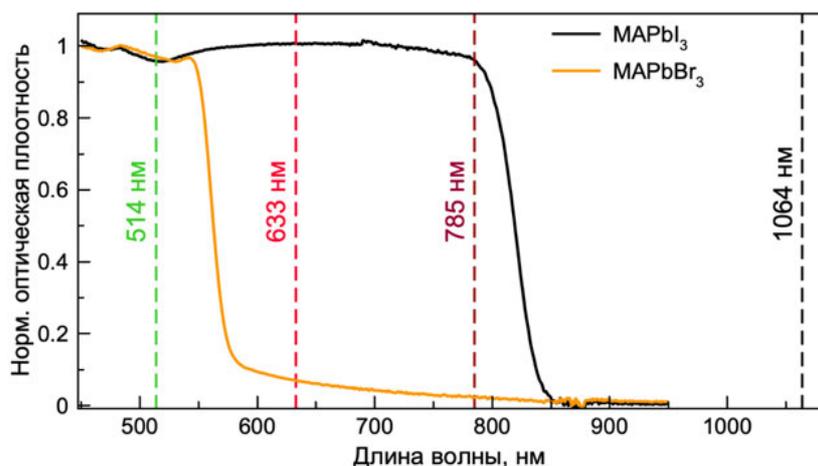


Рисунок 78. Положение длин волн используемых лазеров относительно спектров поглощения  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{MAPbBr}_3$ .

При попытках регистрации спектров КР перовскита  $\text{MAPbI}_3$  было обнаружено наличие интенсивного люминесцентного фона при использовании лазерного излучения 633 и 785 нм (Рисунок 79(б, в)), перекрывающего более слабый сигнал КР. В свою очередь, возбуждение зеленым лазером порошков и пленок йодоплюмбата метиламмония позволяет регистрировать спектры комбинационного рассеяния с интенсивными пиками в области низких частот. Аппроксимация экспериментальных кривых комбинацией функций Лоренца и Гаусса позволила определить положения наблюдаемых колебательных мод, которые находятся на 108, 144, 168, 232 и 334  $\text{cm}^{-1}$ . Сравнение данного набора колебаний с литературными данными выявило полное совпадение со спектром КР полииодидного расплава метиламмония  $\text{MAI}_3$  (Рисунок 79(а, г)). К наблюдаемым пикам относятся: симметричное ( $109 \text{ cm}^{-1} (\nu_1)$ ,  $228 \text{ cm}^{-1} (2\nu_1)$ ) и антисимметричное ( $145 \text{ cm}^{-1} (\nu_3)$ ,  $294 \text{ cm}^{-1} (2\nu_3)$ ) колебание аниона  $\text{I}_3^-$ , а также колебание молекулы сольватирующего йода с удлинённой связью I-I за счет взаимодействия с донорными частицами  $\Gamma$  ( $168 \text{ cm}^{-1} (\nu_1)$ ,  $338 \text{ cm}^{-1} (2\nu_1)$ ), которые также можно рассматривать как высшие полииодиды  $\text{I}_5^-$ ,  $\text{I}_7^-$  и т.д.[309].

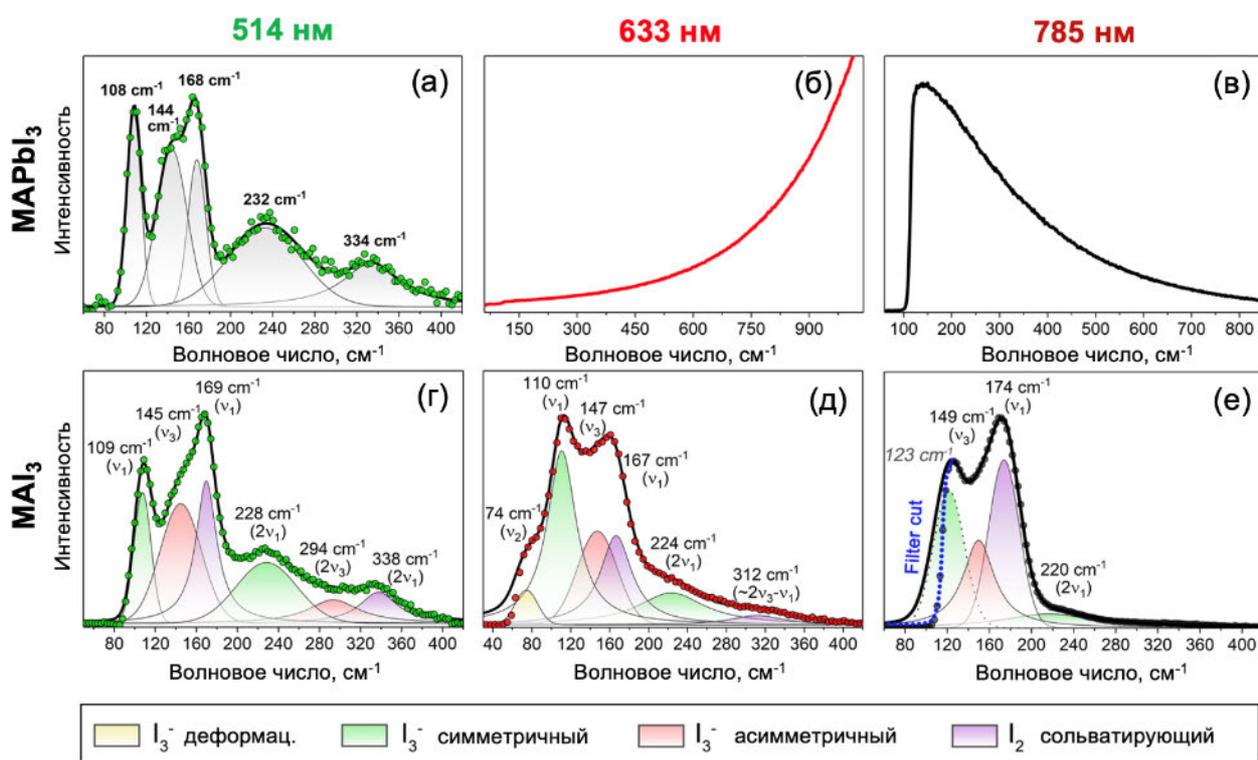


Рисунок 79. (а-в) Спектры КР с порошков  $\text{MAPbI}_3$ , снятых на 514 нм (а), 633 нм (б) и 785 нм (в) возбуждающем лазере. (г-е) Спектры КР жидкого полииодида метиламмония  $\text{MAI}_3$  на трех возбуждающих лазерах. Спектры (а, г-е) представлены после деконволюции на колебательные моды, указанные в прямоугольнике под графиками. Синяя пунктирная линия в (е) обозначает положение края поглощения фильтра в КР-спектрометре.

В литературе основной причиной разрушения перовскита под действием лазерного излучения считают обычно термодеграцию из-за низкой теплопроводности ( $\sim 0.5 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  [310]) и высокого коэффициента поглощения ( $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) данного класса материалов [311]. Несомненно, термический эффект всегда присутствует при межзонном поглощении света из-за довольно сильного электрон-фононного взаимодействия в гибридных галогенопльмбатах. Однако сравнение результатов спектроскопии КР в случае возбуждения зеленым и ИК лазерами указывает на ключевой вклад электронного возбуждения системы в процесс деградации  $\text{MAPbI}_3$  с образованием жидкого полииодидного расплава  $\text{MAI}_x$  (Рисунок 80). В случае возбуждения перовскита ИК-лазером (1064 нм), в спектре КР наблюдается широкая полоса в диапазоне  $60\text{-}200 \text{ см}^{-1}$ , состоящая минимум из трех близко лежащих колебательных мод анионной подрешетки  $[\text{PbI}_3]$ . При этом спектр КР перовскита на ИК-лазере не претерпевает эволюции при повторной съемке в той же точке и не совпадает со спектром  $\text{MAI}_3$ , снятом в тех же условиях и имеющим характерные полосы на  $112$  и  $172 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 80). В совокупности с отсутствием видимых следов деградации пленки перовскита под действием ИК-лазера (Рисунок 77(г)) можно утверждать, что гибридные галогенопльмбаты не подвержены процессам термодеградации при кратковременном воздействии ИК-излучения в рамановском спектрометре, в отличие от резонансной спектроскопии КР.

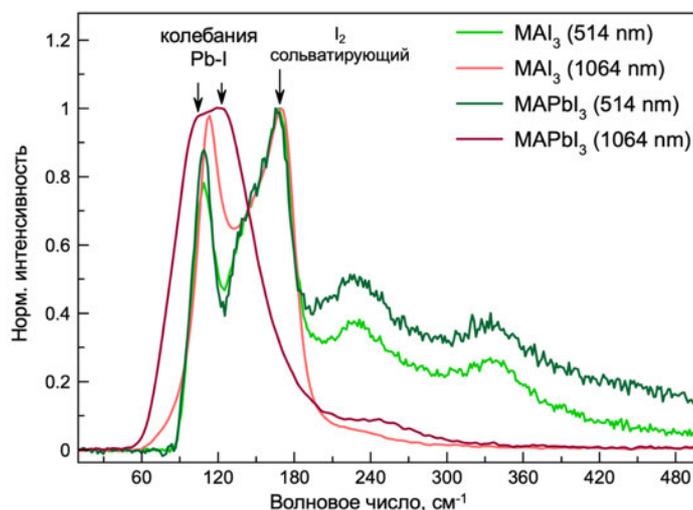


Рисунок 80. Спектры КР  $\text{MAI}_3$  и  $\text{MAPbI}_3$  при возбуждающем излучении 514 нм лазера (зеленые линии) и 1064 нм ИК-лазера (красные линии).

### 3.2.2 Определение продуктов деградации перовскитов различного состава в инертной атмосфере

При записи характерных спектров КР на зеленом лазере в оптический микроскоп КР-спектрометра можно наблюдать образование жидкости в процессе длительного облучения пленки перовскита возбуждающим лазером (Рисунок 81(а)). Область деградации пленки многократно увеличивает свой размер при увеличении времени экспонирования лазером, а по

периметру появляются яркие следы рассеивания летучих продуктов распада, приводящих к вторичной деградации перовскитного материала вне области первичной фокусировки лазера, в том числе за счет образования вторичных очагов полииодидного расплава. В случае облучения кристалла перовскита, закрытого сверху покровным стеклом, можно наблюдать конденсацию большого количества жидких продуктов деградации на стекле (Рисунок 81(б)).

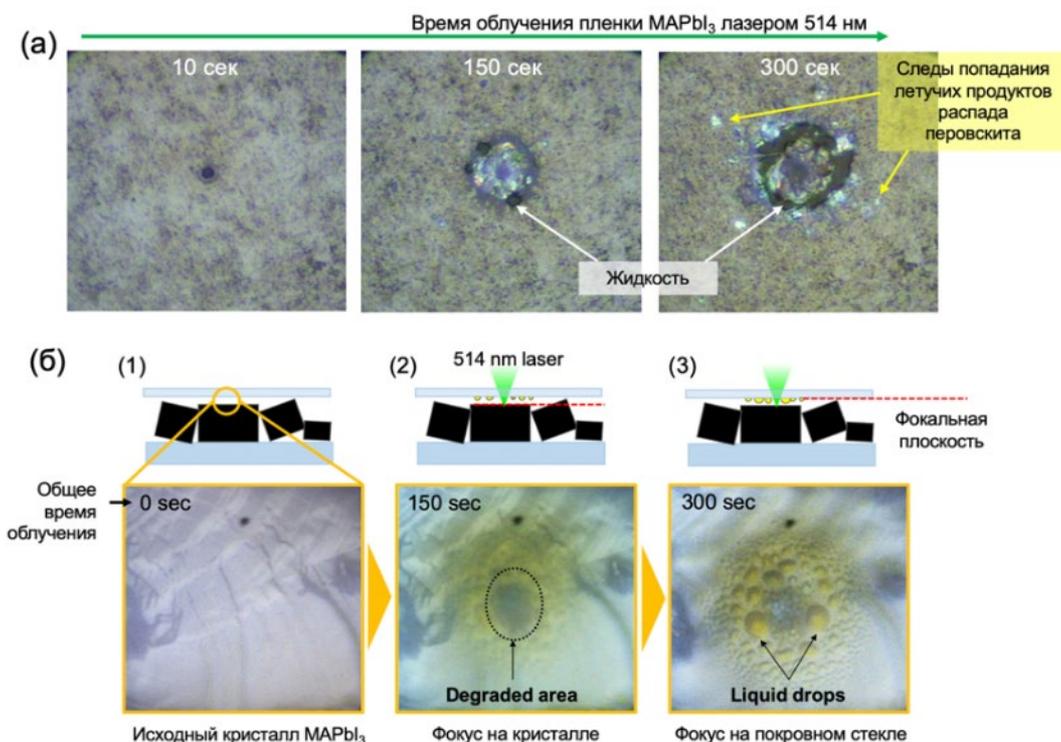


Рисунок 81. Микрофотографии открытой пленки MAPbI<sub>3</sub> (а) и закрытого под покровным стеклом кристалла MAPbI<sub>3</sub> (б) в ходе облучения зеленым лазером.

Наблюдаемое образование полииодидов можно объяснить через протекание следующих процессов: (1) окисление I до I<sup>0</sup> и образование молекулярного йода I<sub>2</sub>; (2) взаимодействие йода с окружающим перовскитом или йодсодержащими продуктами его разложения (например, MAI) с образованием полииодида метиламмония MAI<sub>x</sub>. Стадия (2) предлагаемого механизма образования жидкого полииодида MAI<sub>x</sub> при взаимодействии I<sub>2</sub> с гибридным йодоплomboм экспериментально подтверждается в процессе микроскопического наблюдения за пленкой перовскита в ходе ее обработки парами йода. Как видно из рисунка 82(б), вискозы MAPbI<sub>3</sub> под действием паров йода переходят в состояние расплава, что соответствует движению от точки (1) к точке (2) на сечении трехкомпонентной фазовой диаграммы Pb – MAI – I<sub>2</sub> (Рисунок 82(а)). Удаление паров йода и обратное движение по диаграмме от точки (2) к точке (3) приводит к перекристаллизации перовскита, что видно по образованию кубических кристаллов. Аналогичным образом молекулярный йод, образующийся в ходе фотолиза перовскита, может приводить к локальному «химическому плавлению» окружающего перовскита, что хорошо видно на рисунке 81(а).

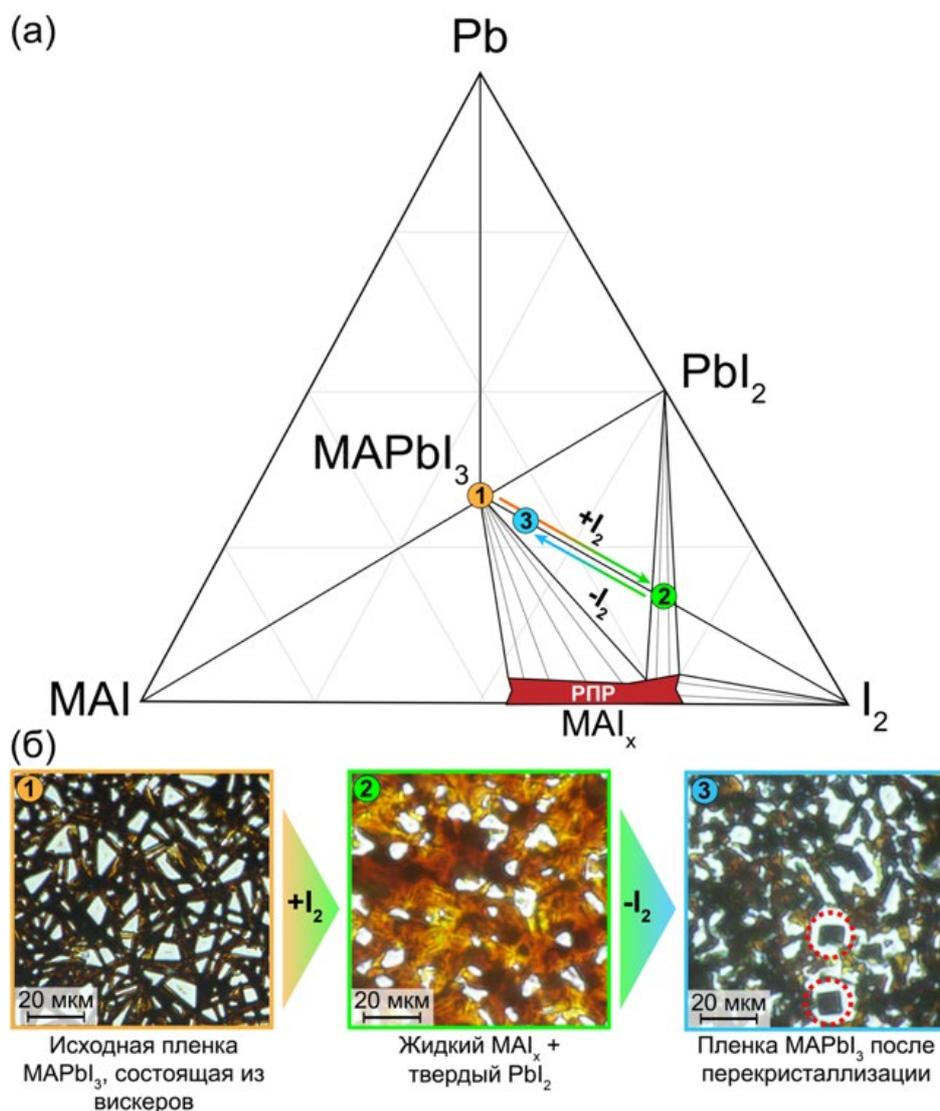


Рисунок 82. (а) Изотермическое сечение фазовой диаграммы Pb-MAI-I<sub>2</sub>. (б) Изображения вискерной пленки MAPbI<sub>3</sub> до (1) во время (2) и после (3) воздействия паров йода [312].

Сравнительный анализ спектров КР перовскитов различного состава в форме порошка, герметично закрытого в инертной атмосфере для предотвращения протекания окислительных процессов показывает, что во всех спектрах КР присутствует одинаковый набор колебательных мод на  $\sim 108, 144, 168, 232$  и  $334 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 83). Это свидетельствует о минимальном влиянии катионного состава и частичного анионного замещения на механизм деградации перовскита с образованием полийодидов и молекулярного йода, поскольку известно существование полийодидных расплавов MAI<sub>x</sub> и FAI<sub>x</sub>, их смесей, а также расплавов с частичным замещением йода на бром при температуре  $< 100^\circ\text{C}$  [313].

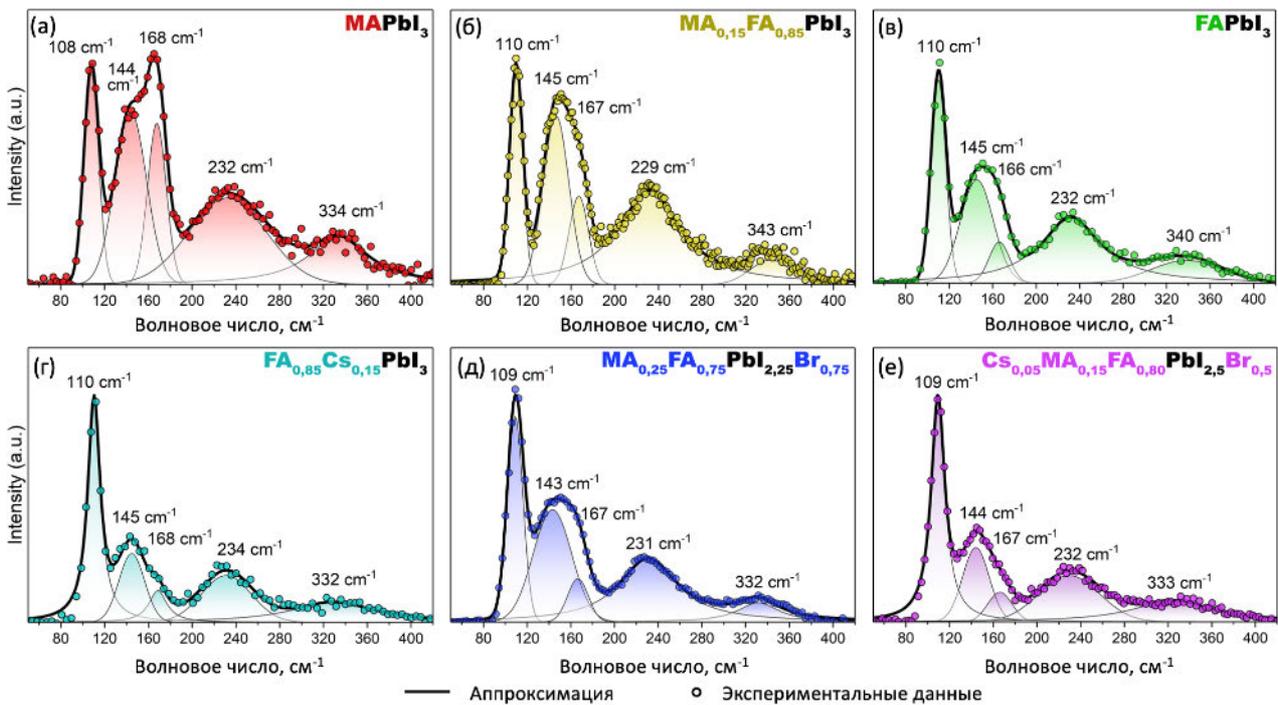


Рисунок 83. Спектры КР порошков гибридных перовскитов различного состава в инертной атмосфере.

Интересно, что при сравнении спектров КР порошка и пленки перовскита было обнаружено некоторое отличие в наборе колебательных мод: в области  $110\text{ см}^{-1}$  спектр порошка имеет только один пик, в то время как в спектре пленки присутствует дополнительное колебание на  $96\text{ см}^{-1}$  (Рисунок 84). Данный дуплет пиков на  $96$  и  $110\text{ см}^{-1}$  характерен для фазы  $\text{PbI}_2$ . Таким образом, пик на  $108\text{-}110\text{ см}^{-1}$  может соответствовать как колебанию связи  $\text{Pb-I}$  в решетке  $\text{PbI}_2$  [314] или решетке  $\text{MAPbI}_3$  [315], так и колебанию связи  $\text{I-I}$  в составе триодид аниона [309], затрудняя однозначную интерпретацию данной области спектра. В дополнение к пику на  $96\text{ см}^{-1}$  в спектре КР пленки перовскита также присутствует широкий максимум на  $212\text{ см}^{-1}$ , соответствующий, согласно литературным данным, модам резонансного комбинационного рассеяния иодида свинца [316]. Отсутствие признаков КР  $\text{PbI}_2$  в спектре порошка перовскита можно объяснить образованием большего количества жидких полииодидов и молекулярного йода в объемном кристалле по сравнению с тонкой пленкой, из-за чего происходит перекрытие колебательных мод в спектре образующегося в процессе деградации иодида свинца.

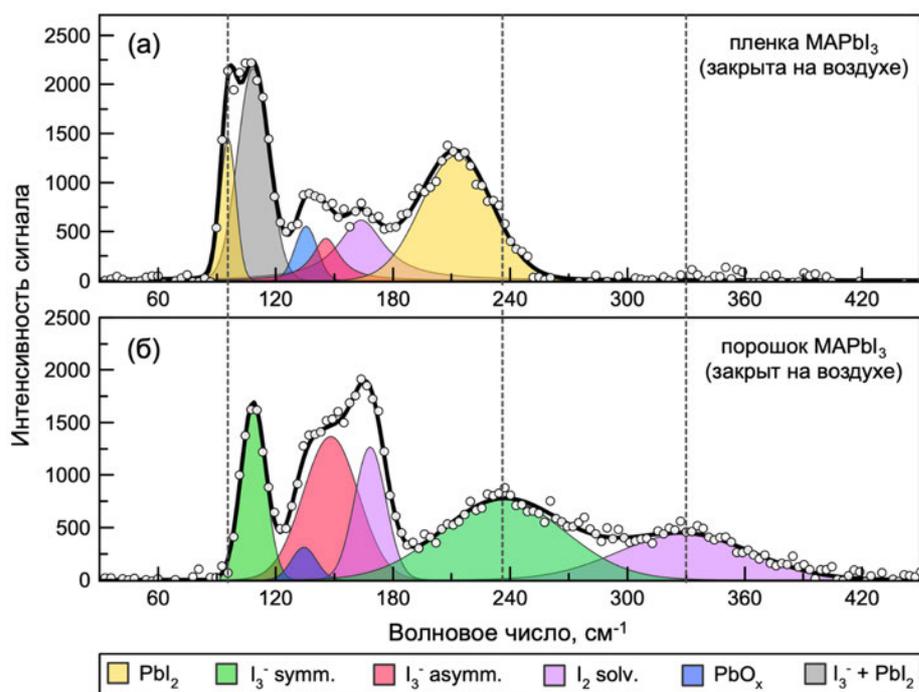


Рисунок 84. Сравнительные спектры КР пленки (а) и порошка (б)  $\text{MAPbI}_3$  в условиях закрытой воздушной атмосферы.

### 3.2.3 Влияние внешней атмосферы на продукты фотолиза перовскита

Как можно было заметить на рисунке 84, в обоих спектрах КР, снятых в окислительной атмосфере, присутствует дополнительный пик на  $\sim 136 \text{ см}^{-1}$ , который соответствует колебаниям решетки оксида свинца (II). Данное наблюдение обуславливает необходимость изучения влияния внешней атмосферы на продукты деградации пленок перовскита и динамику данного процесса под действием лазерного излучения. Для этих целей была проведена серия экспериментов с последовательно снятыми в одной точке спектрами КР в условиях трех разных атмосфер: поток инертного газа, открытый воздух и закрытая воздушная атмосфера (Рисунок 85). В условиях окислительной атмосферы в спектрах КР, наряду с описанными выше продуктами распада перовскита, наблюдается появление и рост колебания на  $136 \text{ см}^{-1}$ , характерного для  $\text{PbO}$ . В условиях открытого воздуха интенсивность данного колебания заметно увеличивается относительно первых спектров в серии (Рисунок 85(г-е)), в то время как в случае закрытой воздушной атмосферы спектры КР практически не претерпевают изменения, что свидетельствует об отсутствии испарения продуктов распада перовскита и их транспорта из зоны реакции (Рисунок 85(ж-и)). При проведении измерений в потоке инертного газа колебание  $\text{PbO}$  не наблюдается, а интенсивность всех остальных компонент спектра постепенно снижается из-за потери образующихся продуктов в области облучения перовскита (Рисунок 85(а-в)). Наблюдаемые закономерности более наглядно представлены на рисунке 86 в виде соответствующих графиков.

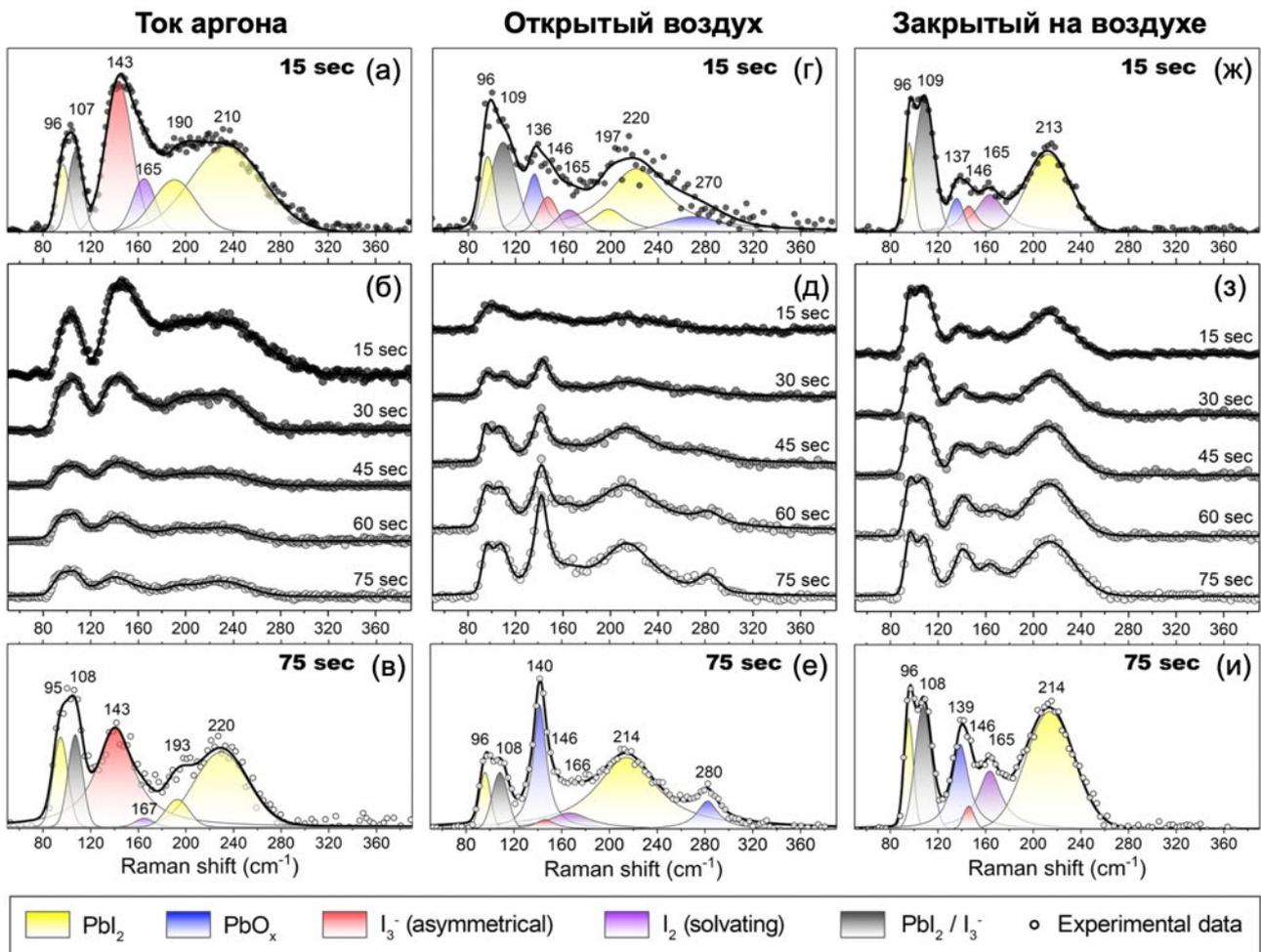


Рисунок 85. Серия последовательно снятых спектров КР с пленки  $\text{MAPbI}_3$  в одной точке в условиях потока инертного газа (а-в), открытого воздуха (г-е) и закрытой воздушной атмосферы (ж-и). Время накопления каждого спектра 15 сек, длина волны лазера 514 нм. Первый и последний спектр в каждой серии был разложен на компоненты функциями Гаусса и Лоренца. Каждый тип колебаний обозначен соответствующим цветом:  $\text{PbI}_2$  – желтый,  $\text{PbO}$  – синий, асимметричный  $\text{I}_3^-$  – красный, сольватирующий  $\text{I}_2$  – фиолетовый. Серый цвет обозначает компоненту, одновременно относящуюся к симметричному колебанию  $\text{I}_3^-$  и колебанию решетки  $\text{PbI}_2$ .

Стоит отметить, что оксид свинца, образующийся в процессе облучения перовскита зеленым лазером на воздухе, является нежелательным продуктом деградации с точки зрения технологии лазерной резки, так как  $\text{PbO}$ , являющийся тугоплавким веществом ( $t_{\text{кип}}^{\circ} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ ), имеет тенденцию накапливаться в области экспонирования лазером. Поэтому, основываясь на анализе динамики спектров КР, можно предположить, что использование потока инертного газа или полностью инертной атмосферы в ходе лазерной резки должно минимизировать данную проблему, так как все остальные продукты распада перовскита являются легколетучими или сами подвержены «фототермолизу» (как, например,  $\text{PbI}_2$ ).

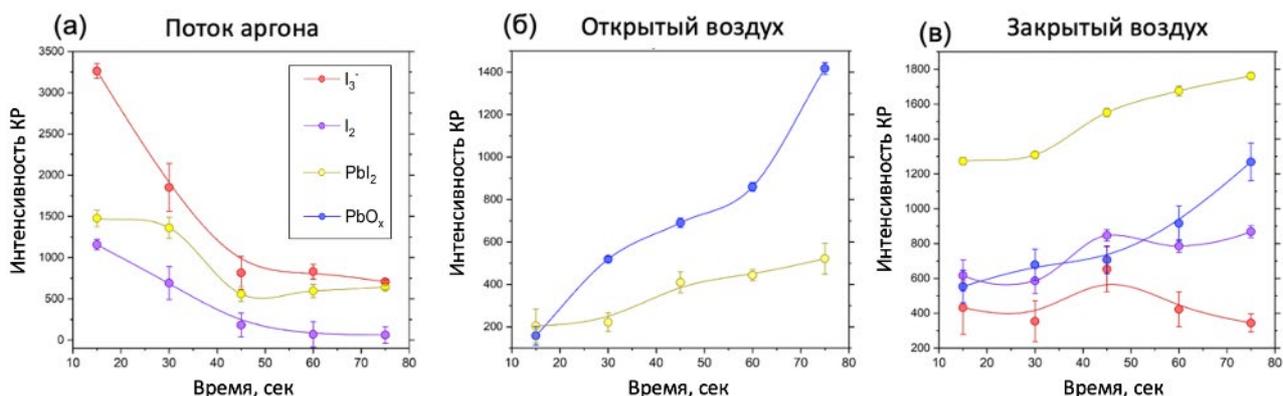


Рисунок 86. Графическое представление наблюдаемых в спектрах КР закономерностей: для каждой серии спектров на рисунке 84 интенсивность соответствующих компонент приведена в виде зависимости от общего времени экспонирования лазером.

### 3.2.4 Анализ фотохимической стабильности $PbI_2$ . Обобщение протекающих химических процессов

Дополнительное исследование фотохимической стабильности иодида свинца показало, что данный материал деградирует под действием зеленого лазера как в окислительной атмосфере (с образованием  $PbO$ ), так и в инертной среде (без появления отличительных особенностей в спектре) (Рисунок 87). При этом, аналогично перовскиту, деградации  $PbI_2$  не происходит в случае использования красного возбуждающего лазера 633 нм с энергией меньше ширины запрещенной зоны материала (Приложение Г).

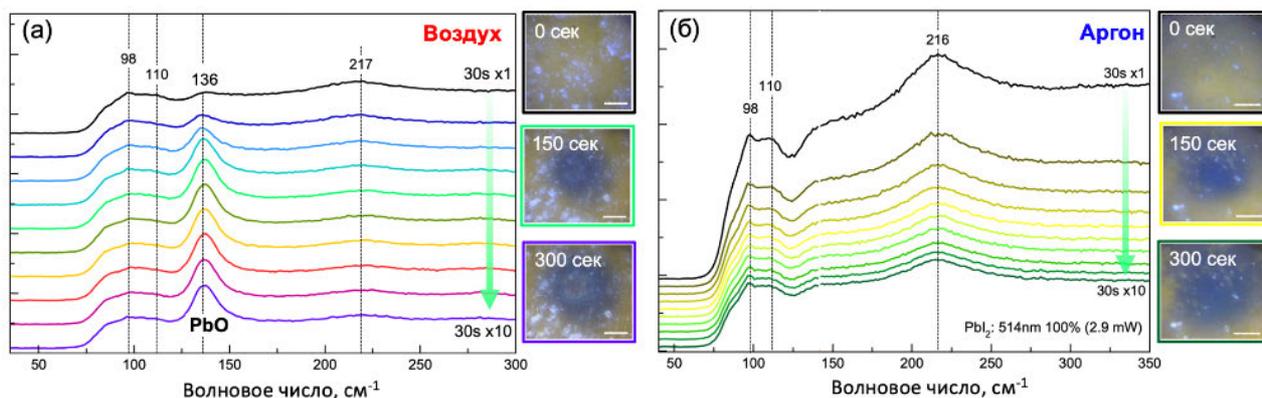


Рисунок 87. Серия спектров КР порошка  $PbI_2$  на воздухе (а) и в аргоне (б) с соответствующими некоторым спектрам фотографиями облучаемой области.

Таким образом, основываясь на полученных экспериментальных данных, а также на известных литературных источниках, протекающие в гибридных йодоплюмбатах метиламмония и формаидиния фотохимические реакции можно обобщить в виде таблицы 10. В большинстве представленных в таблице реакций продуктом деградации является молекулярный йод, который, в свою очередь, может привести к образованию жидких

полиiodидов MAI<sub>x</sub> или FAI<sub>x</sub>, обладающих характерными колебаниями в низкочастотной части спектра КР. При этом образующиеся летучие продукты разложения гибридных йодоплюмбатов могут вступать во вторичное взаимодействие с окружающей область дегградации перовскитным материалом, приводя к возникновению побочных очагов его разрушения на некотором расстоянии от точки или линии воздействия лазера. Этот процесс может приводить к сильному ухудшению разрешения лазерной резки гибридных йодоплюмбатов.

Таблица 10. Возможные фотохимические реакции в случае перовскитов MAPbI<sub>3</sub> и FAPbI<sub>3</sub> в инертной и окислительной атмосфере

	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> (MAPbI <sub>3</sub> )	CH(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PbI <sub>3</sub> (FAPbI <sub>3</sub> )
Инертная атмосфера	$\begin{aligned} & \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{NH}_2\text{I} + \text{PbI}_2 \\ & \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HI} + \text{PbI}_2 \\ & \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{I} + \text{NH}_3 + \text{PbI}_2 \end{aligned}$	$\begin{aligned} & \xrightarrow{h\nu} \text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I} + \text{PbI}_2 \\ & \xrightarrow{h\nu} \text{CH}(\text{NH})\text{NH}_2 + \text{HI} + \text{PbI}_2 \\ & \xrightarrow{h\nu} \text{HCN} + \text{NH}_3 + \text{PbI}_2 \end{aligned}$
	$\begin{aligned} & \text{PbI}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Pb} + \text{I}_2 \\ & 2\text{HI} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2 + \text{I}_2 \end{aligned}$	
Окислительная атмосфера	$\begin{aligned} & \xrightarrow{h\nu, \text{O}_2} \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{PbO} + 3/2\text{I}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} \\ & \xrightarrow{h\nu, \text{O}_2} \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{PbO} + 3/2\text{I}_2 + 3/2\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	$\begin{aligned} & \xrightarrow{h\nu, \text{O}_2} \text{CH}(\text{NH})\text{NH}_2 + \text{PbO} + 3/2\text{I}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} \\ & \xrightarrow{h\nu, \text{O}_2} \text{HCN} + \text{NH}_3 + \text{PbO} + 3/2\text{I}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$
	$\begin{aligned} & \text{PbI}_2 \xrightarrow{h\nu, \text{O}_2} \text{PbO} + \text{I}_2 \\ & 2\text{HI} \xrightarrow{h\nu, \text{O}_2} \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \end{aligned}$	
Формирование полиiodидов	$\begin{aligned} & \text{MAI} + x\text{I}_2 \rightarrow \text{MAI}_{(1+2x)} \\ & \text{MAPbI}_3 + x\text{I}_2 \rightarrow \text{MAI}_{(1+2x)} + \text{PbI}_2 \end{aligned}$	$\begin{aligned} & \text{FAI} + x\text{I}_2 \rightarrow \text{FAI}_{(1+2x)} \\ & \text{FAPbI}_3 + x\text{I}_2 \rightarrow \text{FAI}_{(1+2x)} + \text{PbI}_2 \end{aligned}$

### 3.2.5 Изменения морфологии перовскита в области воздействия лазера

Для выявления последствий протекания описанных выше процессов, был проведен детальный анализ морфологии пленки перовскита MAPbI<sub>3</sub> в области точечного воздействия лазерного пучка методом РЭМ (Рисунок 88). По результатам растровой электронной микроскопии после однократного воздействия зеленого лазера с удельной мощностью ~ 10<sup>5</sup> Вт/см<sup>2</sup> в течение 30 сек в пленке перовскита образуется кратер диаметром порядка 1.5-2 мкм с частицами округлой формы по периметру кратера, что указывает на протекание процесса плавления («химического» и/или термического). Вокруг кратера пленка перовскита также подверглась разрушению с уменьшением степени дегградации при увеличении расстояния от

центра. Также ближе к центру кратера в пленке наблюдается большое количество частиц гексагональной формы, предположительно относящихся к фазе  $\text{PbI}_2$  (Рисунок 88(е)). Такое радиальное распространение разрушения материала может быть результатом распределения высокой температуры или рассеянного лазерного излучения в плоскости пленки и, как следствие, ее термической и/или фотохимической деградации. На расстоянии 4-6 мкм от центра кратера разрушения пленки носят локальный характер, указывая на вероятность взаимодействия исходной пленки перовскита с летучими продуктами распада. Так, молекулярный йод, метиламин, аммиак и др. могут реагировать с гибридными йодоплюмбатами, приводя к их химическому «плавлению» («ожижению») и деградации [317]. Анализ распределения элементного состава образца методом РСМА в области экспонирования лазером выявил значительное снижение соотношения I:Pb при движении к центру кратера, что свидетельствует о потере галогена в форме молекулярного йода и йодоводорода через их переход в газовую фазу (Рисунок 88(в)). Содержание в пленке кислорода, напротив, несколько возрастает ближе к центру кратера, что косвенно свидетельствует об образовании  $\text{PbO}$  в области засветки перовскита.

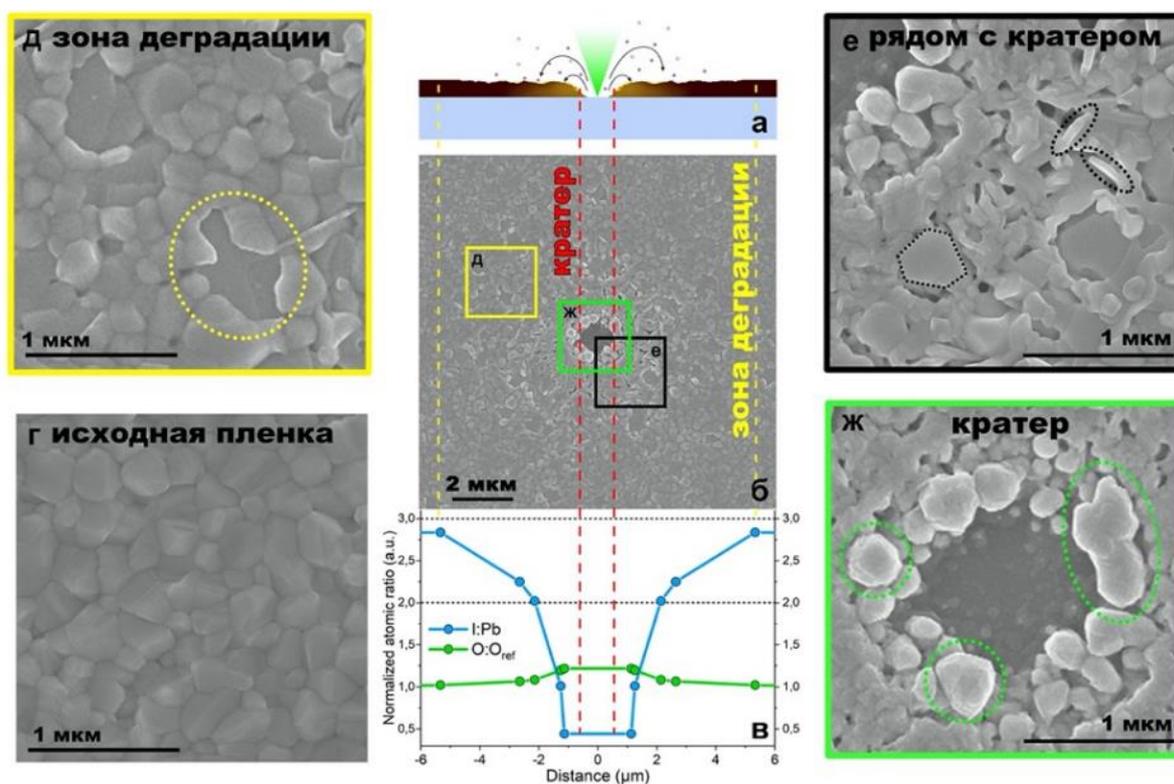


Рисунок 88. Морфология пленки  $\text{MAPbI}_3$  в точке воздействия зеленого лазера, включая профиль распределения соотношения элементов I:Pb и  $O:O_{ref}$  (относительное содержание кислорода в образце, нормированное на количество кислорода в подложке).

Аналогичное исследование особенностей разрушения перовскита лазером было проведено для составов  $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_{2.25}\text{Br}_{0.75}$  – далее  $\text{MAFAPIBr}$  (Приложение Д) и

$FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI_3$  – далее FACsPI (Рисунок 89), которые считаются более эффективными и стабильными аналогами  $MAPbI_3$  (далее MAPi) и часто используются в составе ПСЭ. Сравнение полученных результатов с результатом для MAPi выявило наличие тех же закономерностей в изменении морфологии пленки твердых растворов перовскита: (1) формирование частиц округлой формы внутри кратера и по его краям; (2) видимое разрушение пленки перовскита вокруг точки облучения; (3) сильное снижение соотношения элементов I:Pb при движении к центру кратера. Однако химический состав гибридного перовскита в значительной степени влияет на размер области вторичной деградации материала, которая увеличивается в ряду:  $\sim 4.5$  мкм для FACsPI  $< \sim 8.5$  мкм для MAFAPIBr  $< \sim 12$  мкм для MAPi.

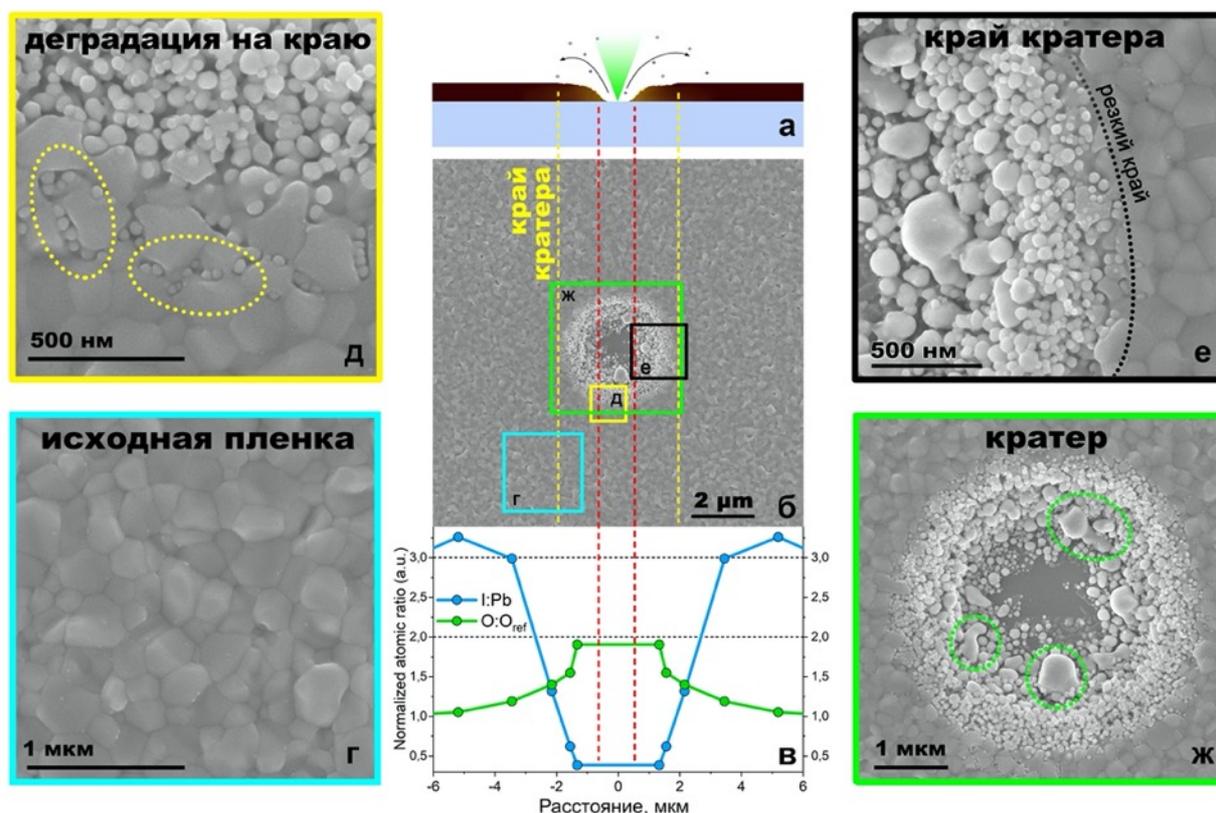


Рисунок 89. Морфология пленки  $FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI_3$  после точечного воздействия зеленого лазера, включая профиль распределения соотношения элементов I:Pb и O:O<sub>ref</sub>.

Также наблюдаются отличия в особенностях изменения морфологии пленки в области вокруг кратера: в случае метиламмоний-содержащих составов MAFAPIBr и MAPi наблюдается образование пластинчатых частиц, в то время как в пленке FACsPI область вокруг кратера состоит из сферических частиц различного размера (от 45 нм ближе к центру кратера до 30 нм по дальнему периметру), которые начинают формироваться на границах между зерен перовскита (Рисунок 89(д)). Химическая природа данных частиц точно не определена, но исходя из приведенных в таблице 10 реакций, частицы вероятнее всего представляют собой оксид свинца, так как данная серия экспериментов проводилась на

воздухе. При этом признаков гексагональных пластин  $PbI_2$  в пленке FACsPI не наблюдается, как и не наблюдается возникновение области вторичного разрушения пленки.

Наиболее полное сравнение морфологических особенностей взаимодействия FACsPI, MAFAPIBr и MAPI с мощным лазерным излучением в различных атмосферных условиях (поток инертного газа, открытый воздух, закрытый воздух) приведено на рисунке 90. Видно, что наиболее серьезное разрушение пленок с максимальными размерами областей вторичного повреждения в рамках каждого состава происходят при облучении образцов в закрытой воздушной атмосфере. Это объясняется тем, что у образующихся продуктов распада нет возможности покинуть облучаемую область, вследствие чего происходит вторичное взаимодействие продуктов с окружающей пленкой перовскита (Рисунок 90(и-м)). Поток инертного газа, напротив, позволяет минимизировать данный процесс, в результате чего размер области разрушения пленки во всех трех случаях приближается к размеру кратера (Рисунок 90(а-г)).

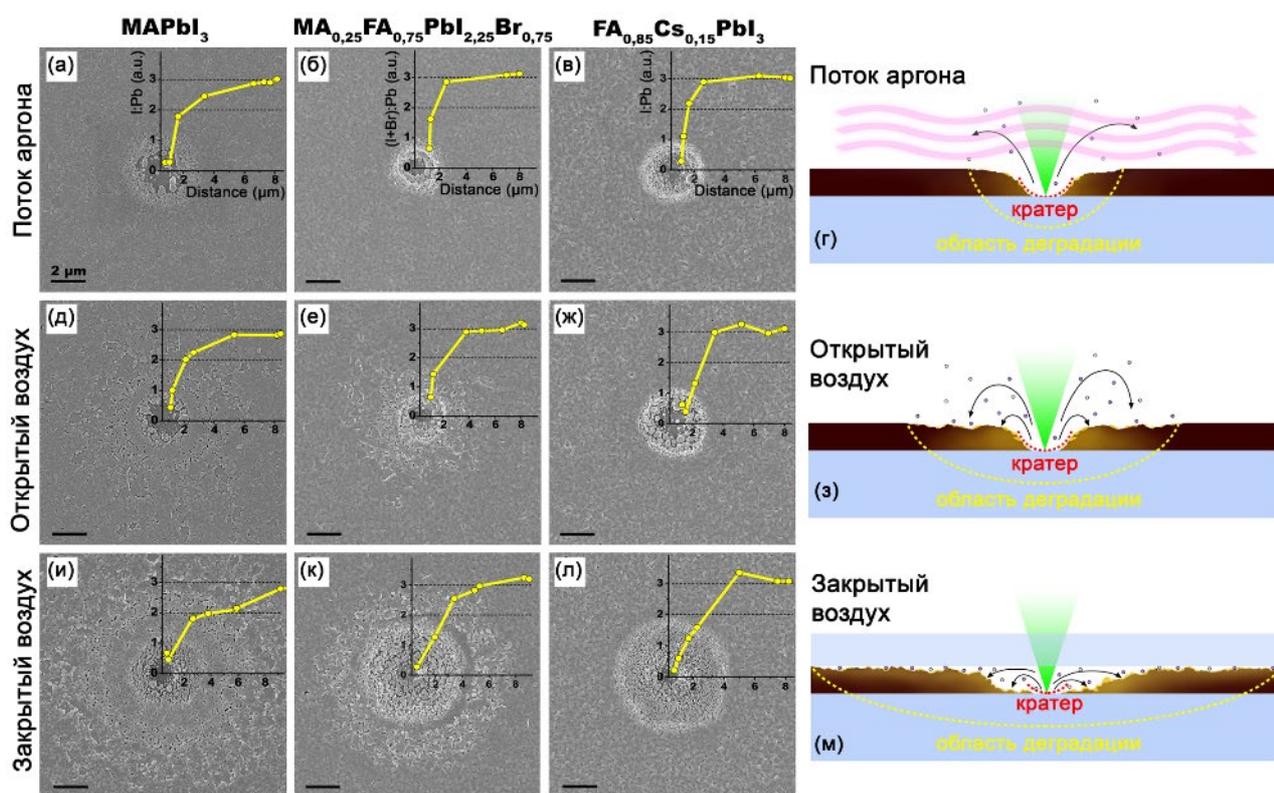


Рисунок 90. Изображения РЭМ пленок  $MAPbI_3$ ,  $MA_{0.25}FA_{0.75}PbI_{2.25}Br_{0.75}$  и  $FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI_3$  после однократного облучения лазерным пучком в условиях потока инертного газа (а-в), открытого воздуха (д-ж) и закрытого воздуха (и-л). (г, з, м) Схематичные изображения протекающих процессов локальной деградации пленки перовскита в зависимости от атмосферы.

Наблюдаемые изменения морфологии также согласуются с профилями элементного состава каждого образца, представленными на каждом изображении РЭМ в виде зависимости

соотношения общего количества атомов галогена к атомам свинца (I:Pb или (I+Br):Pb для  $\text{MAFAPbBr}$ ) от расстояния от центра кратера. По профилям PCMA видно, что содержание йода в пленках перовскита значительно снижается в областях с заметными следами деградации. В случае  $\text{FACsPI}$  стехиометричное соотношение  $\text{I:Pb} = 3$  достигается с минимальным расстоянием от центра кратера в сравнении с более пологим ростом содержания галогена в двух других составах перовскита.

Суммируя результаты данного подраздела, можно заключить, что в условиях сфокусированного лазерного излучения с энергией больше ширины запрещенной зоны перовскита происходит интенсивная и необратимая локальная деградация перовскитного материала вне зависимости от его катионного и анионного состава. Основными продуктами распада перовскита в инертной атмосфере являются полийодиды соответствующих катионов, а также  $\text{PbI}_2$ , в то время как присутствие даже небольшого количества кислорода приводит к дополнительному образованию оксида свинца. Данный продукт деградации является нежелательным при проведении лазерной резки пленок перовскита в ходе сборки солнечных панелей. Наиболее простым и эффективным подходом к минимизации окисления свинца, а также уменьшению области вторичной деградации является использование направленного потока инертного газа в область резки, что было успешно продемонстрировано в данной работе. Также было обнаружено, что йодоплюмбат состава  $\text{FA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{PbI}_3$  является более устойчивым к протеканию процессов вторичной деградации пленки, повышая тем самым потенциальное разрешение лазерной резки и снижая риск сопутствующего отслаивания других слоев солнечного элемента из-за интенсивного выделения газообразных продуктов распада перовскита.

Удельная мощность лазерного излучения в КР спектрометре составляла не менее  $10^5$  Вт/см<sup>2</sup>, что на шесть порядков выше мощности стандартного солнечного излучения, поэтому результаты спектроскопии КР необходимо дополнить исследованиями стабильности гибридных перовскитов в условиях, более приближенных к реальным условиям эксплуатации ПСЭ. Как было показано в литературном обзоре, на текущий момент не существует единого мнения о том, какой механизм деградации перовскитов является наиболее критичным и какое влияние оказывают тип окружающей атмосферы, условия облучения и нагрева, а также состав перовскита. Более того, актуальной остается задача о разработке универсального протокола тестирования фотостабильности галогеноплюмбатов с подбором наиболее релевантного метода анализа материалов.

### **3.3 Исследование особенностей фотохимической деградации перовскитов $\text{APbX}_3$ и разработка протокола тестирования их стабильности**

В данном разделе проведено исследование фотохимической деградации перовскитов  $\text{APbX}_3$  с использованием комбинации различных аналитических методов (РФА, РЭМ, РСМА, спектроскопия поглощения и ФЛ) с целью определения ключевых процессов фотолиза и их зависимости от внешних условий и состава материала. В качестве источника освещения использовались светодиоды белого или синего цвета мощностью от 100 до 400 мВт/см<sup>2</sup>, освещающих образцы по всей площади. В данной работе предложены и реализованы два основных протокола сравнительного тестирования стабильности перовскитов разного состава: (1) in-situ фотометрическое определение продуктов фотохимической деградации перовскита в неполярном растворителе и (2) отслеживание изменения интенсивности фотолюминесценции материала от времени облучения. Для реализации первого протокола был дополнительно проведен анализ устойчивости гибридных перовскитов к ряду неполярных растворителей с целью выявления наиболее подходящего растворителя.

#### **3.3.1 Устойчивость перовскитов в неполярных растворителях**

Поскольку эксперименты по определению глубины протекания фотолиза перовскитов могут проводиться в течение длительного времени, используемый для этих целей растворитель должен быть инертен по отношению к исследуемому материалу, имея в виду как растворение, так и потенциальные химические взаимодействия и вымывание компонентов. Список потенциально подходящих растворителей достаточно узок из-за высокой чувствительности гибридных галогенопльмбатов к воздействию различных растворителей. Например, спирты (метанол, изопропанол и пр.), широко используемые как в синтезе перовскитов, так и при нанесении вспомогательных слоев, способствуют селективному растворению органического катиона, приводя к разрушению материала до фазы  $\text{PbX}_2$ . Поэтому использование данного класса растворителей для улавливания разнообразных продуктов фотолиза гибридных перовскитов не представляется возможным. Гораздо более инертными к гибридным галогенопльмбатам являются неполярные или слабополярные молекулы. В данной работе для тестирования устойчивости были выбраны следующие растворители: хлорбензол, декан, дихлорметан, диэтиловый эфир, этилацетат, диоксан и тетрагидрофуран (ТГФ). Пленки  $\text{MAPbI}_3$  выдерживали в течение 15 часов в предварительно осушенных растворителях в темноте, инертной атмосфере и при комнатной температуре, после чего исследовали морфологию пленок методом РЭМ (Рисунок 91). Было обнаружено, что этилацетат, диоксан и тетрагидрофуран приводят к заметному ухудшению исходной морфологии пленок, в то время как остальные растворители не оказывают заметного влияния.

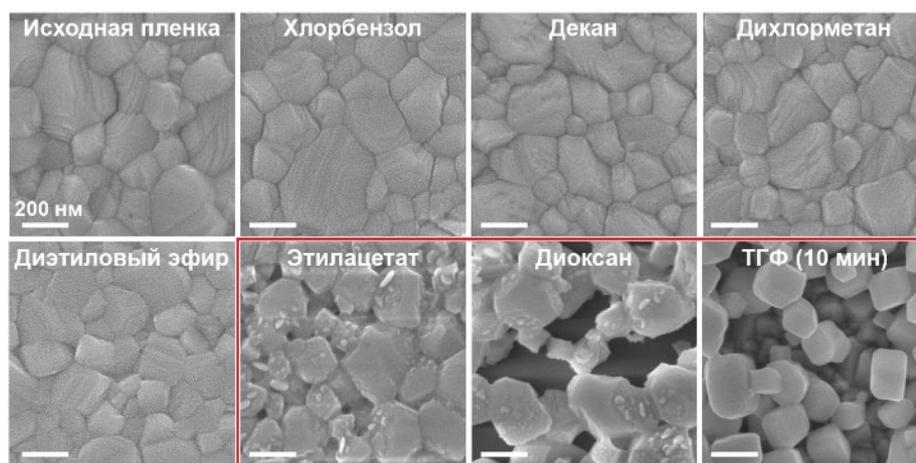


Рисунок 91. Изображения РЭМ поверхности пленок  $\text{MAPbI}_3$  до и после 15 ч выдерживания в соответствующем растворителе. В случае ТГФ образец выдерживали в течение 10 минут [166].

Для того, чтобы исключить влияние растворителей на оптоэлектронные свойства гибридных перовскитов в процессе их облучения, была проведена серия измерений спектров стационарной и время-разрешенной фотолюминесценции при подаче паров растворителя к пленке перовскита (Рисунок 92). По результатам эксперимента было обнаружено, что пары диоксана, этилацетата и ТГФ провоцируют значительный рост интенсивности люминесценции  $\text{MAPbI}_3$ , а также увеличение среднего времени жизни носителей заряда. Оба показателя постепенно снижаются после удаления паров растворителя из атмосферы, однако во всех трех случаях наблюдается остаточный эффект от воздействия паров растворителя (обозначен красными стрелками на рисунке 92), который вероятнее всего обусловлен сильным взаимодействием электроотрицательных атомов кислорода в составе всех трех растворителей – диоксана, этилацетата и ТГФ, с положительно заряженными катионами ( $\text{MA}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) и дефектами (например,  $\text{V}_\text{I}$ ) на поверхности перовскита. В случае декана, диэтилового эфира и дихлорметана эффект от паров растворителя минимальный или отсутствует, что согласуется с описанной выше гипотезой. Таким образом, исходя из полученных данных, в качестве наиболее инертного по отношению к гибридным перовскитам растворителя для проведения дальнейших экспериментов по исследованию их фотостабильности был выбран декан и его аналоги (гептан, гексан).

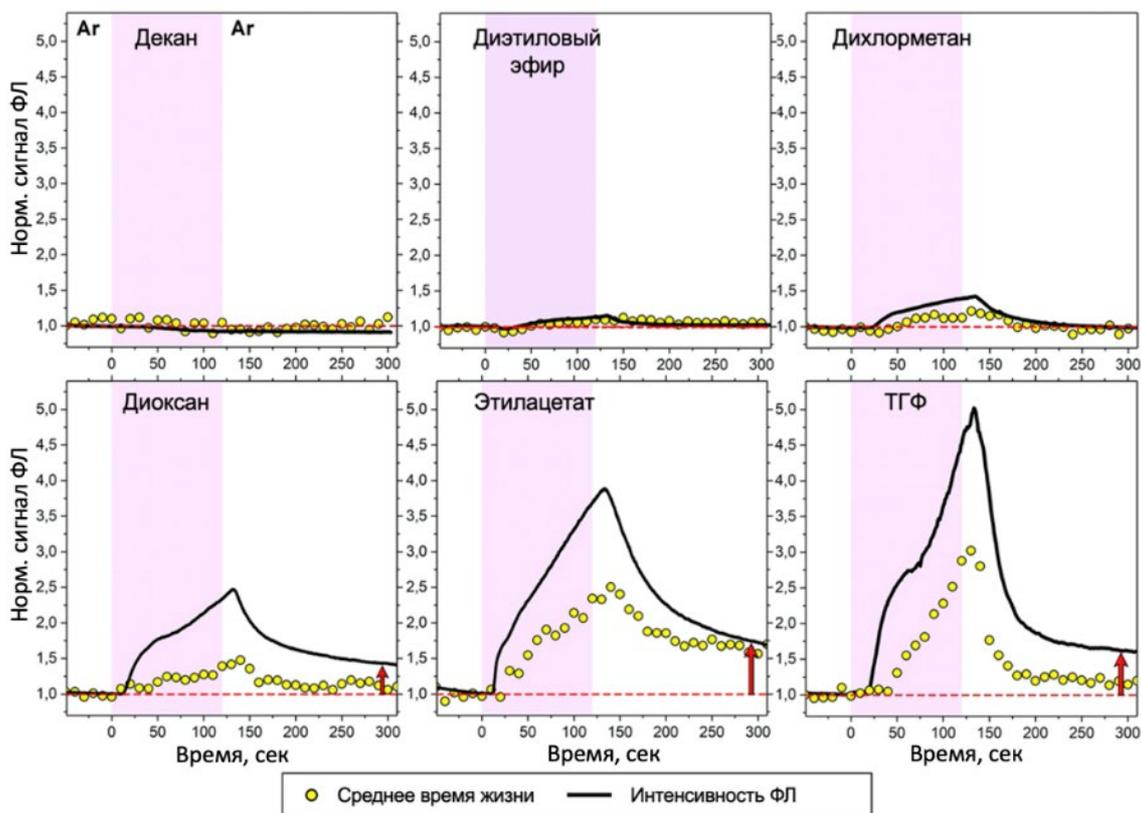


Рисунок 92. Влияние паров разных растворителей на интенсивность ФЛ (черные линии) и среднее время жизни носителей заряда (желтые точки) образца  $\text{MAPbI}_3$ . Все измерения проводили в атмосфере аргона, розовые области обозначают период воздействия паров растворителя в ходе эксперимента.

### 3.3.2 Стабильность перовскитов различного состава к повышенной температуре в среде неполярного растворителя

Как уже было сказано ранее, межзонное поглощение света перовскитом неизбежно ведет к его нагреву из-за сильного электрон-фононного взаимодействия в данном классе материалов. В экспериментальной части данной работы было продемонстрировано, что образцы перовскита претерпевают нагрев в ходе облучения синим светодиодом до  $50\text{--}65^\circ\text{C}$  в среде неполярного растворителя. Для того, чтобы исключить возможное влияние повышенной температуры на перовскиты состава  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{FA}_{0,85}\text{Cs}_{0,15}\text{PbI}_3$  (обозначаемый далее  $\text{FACsPbI}_3$ ), было проведено тестирование стабильности морфологии и фазового состава образцов к длительному выдерживанию при  $65^\circ\text{C}$  в среде декана в течение 22 часов. Согласно результатам электронной микроскопии, морфология пленок и элементный состав обоих перовскитов не претерпевают изменений (Рисунок 93(а-г)). Фазовый состав и кристаллическая структура  $\text{MAPbI}_3$  также сохраняются, в то время как на дифрактограмме  $\text{FACsPbI}_3$

наблюдается присутствие примесных фаз  $\text{PbI}_2$ ,  $\delta\text{-CsPbI}_3$  и  $\delta\text{-FAPbI}_3$  как до, так и после нагрева образца (Рисунок 93(д, е)). При этом количество примесей увеличивается при нагреве  $\text{FACsPbI}_3$ , что вероятнее всего обусловлено присутствием в исходном образце примесей дельта-фаз и иодида свинца, являющихся центрами деградации материала.

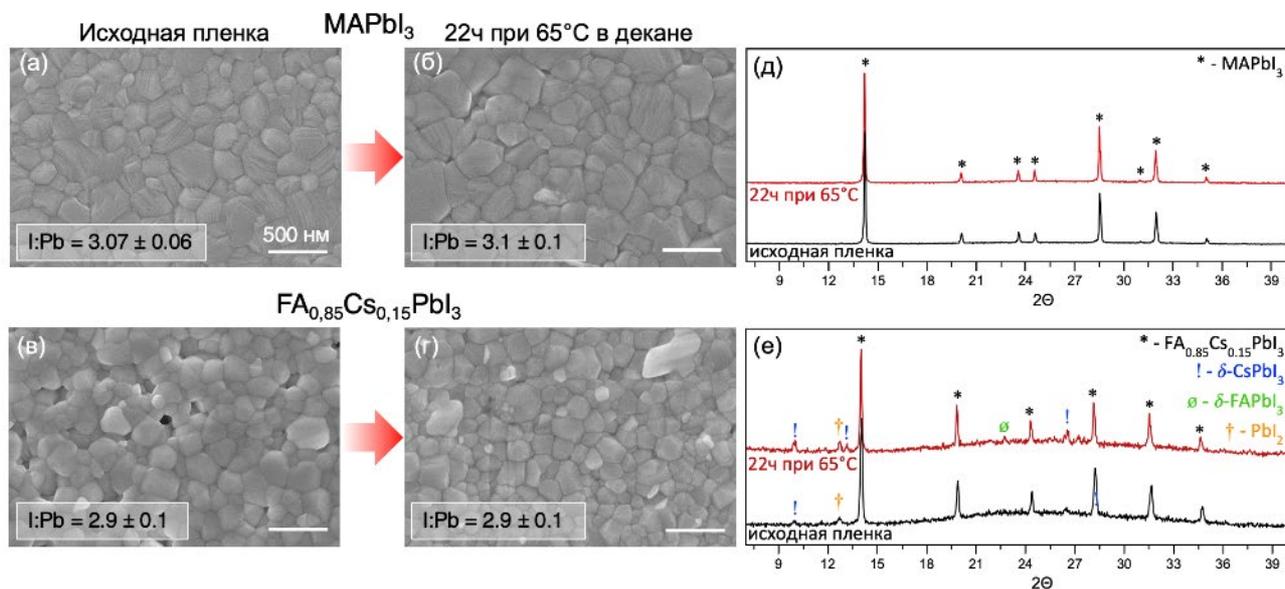


Рисунок 93. Изображения РЭМ и дифрактограммы пленок  $\text{MAPbI}_3$  (а, б, д) и  $\text{FACsPbI}_3$  (в, г, е) до и после выдерживания в декане при  $65^\circ\text{C}$  в течение 22 ч. На каждой микрофотографии приведено соотношение  $\text{I:Pb}$  в образце по данным РСМА.

Такая неоднородность смешаннокатионного  $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$  объясняется более высокой чувствительностью данного состава к внешним условиям нанесения пленок (атмосфера, влажность, температура) и тенденцией к образованию более устойчивых при комнатной температуре дельта-фаз, что снижает воспроизводимость синтеза пленок  $\text{FACsPbI}_3$ . Но несмотря на это, гибридные йодоплюмбаты  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{FACsPbI}_3$  можно считать устойчивыми к выдерживанию при  $65^\circ\text{C}$  в среде декана в течение времени проведения экспериментов по фотостабильности (от 10 мин до 4 часов).

### 3.3.3 Динамика выделения молекулярного йода при облучении гибридных перовскитов

Одним из продуктов фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов является молекулярный йод, в связи с этим в данной работе было предложено использовать абсорбционную спектрофотометрию неполярного растворителя над пленкой перовскита для определения глубины протекания фотолиза перовскитов различного состава. Экспериментально было показано, что процесс окисления иодид-аниона до  $\text{I}^0$  не происходит без электронного возбуждения системы даже при длительном нагреве образца (Рисунок 94(а)),

что не согласуется с данными работы [204], в которой авторы утверждают об отсутствии у гибридных перовскитов энергетического барьера для высвобождения молекулярного йода. Вероятнее всего, наблюдаемые в работе [204] процессы деградации  $\text{MAPbI}_3$  в большей степени обусловлены наличием высокого вакуума, а не нагрева образца.

Таким образом, в ходе облучения порошка или пленки перовскита видимым светом наблюдается рост пика поглощения на 520 нм и постепенное окрашивание растворителя в фиолетово-пурпурный цвет за счет выделения молекулярного йода (Рисунок 94(б-в)). Пленка перовскита при этом постепенно обесцвечивается и становится более прозрачной, что хорошо видно на рисунке 94(в), где также представлен график изменения пропускания растворителя над пленкой перовскита. Тип данной зависимости близок к линейному за исключением первых 50 минут эксперимента, которые можно отнести к «инкубационному периоду» фотохимической деградации перовскита (накопление дефектов в материале под действием света). Из литературы известно, что фотолиз галогенидов свинца также протекает линейно, что согласуется с моделью деградации, в которую вовлечен один фотовозбужденный электрон [234,318].

Еще одной важной особенностью процесса фотолиза гибридных галогенидных перовскитов в неполярном растворителе является влияние растворенного кислорода на скорость протекания деградации. По проведенной оценке количество  $\text{O}_2$ , растворенного в 2 мл декана при нормальных условиях, превышает количество облучаемого в нем перовскита на два порядка: в 2 мл декана  $\nu(\text{O}_{2(\text{декан})}) = 2 \cdot 10^{-5}$  моль [319], в пленке  $\text{MAPbI}_3$  площадью  $1 \text{ см}^2$  и толщиной 600 нм  $\nu(\text{MAPbI}_3) = 7 \cdot 10^{-7}$  моль. Проведение процедуры дегазации растворителя при помощи вакуумной откачки позволяет значительно снизить содержание растворенного в нем кислорода, что в результате приводит к трехкратному снижению скорости фотохимической генерации молекулярного йода из перовскита  $\text{MAPbI}_3$  (Рисунок 94(г)).

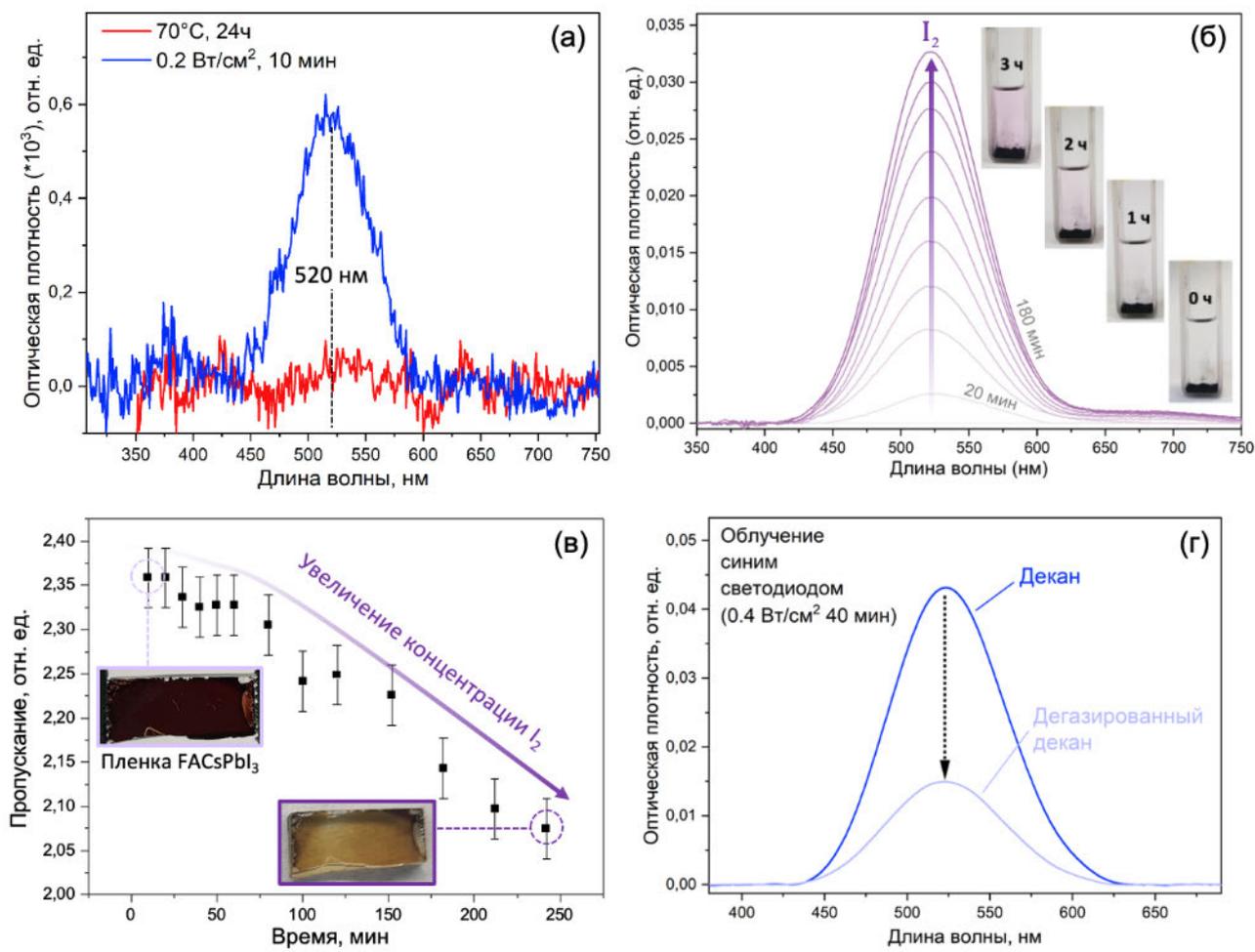


Рисунок 94. (а) Спектры поглощения декана над MAPbI<sub>3</sub> после суток выдерживания при 70°C в темноте (красный) и после 10 мин облучения синим светом (синий). (б) Динамика изменения спектров поглощения декана над пленкой MAPbI<sub>3</sub> в процессе облучения синим светодиодом мощностью 0.1 Вт/см<sup>2</sup> в течение 180 мин. На вставке изображены фотографии кюветы с деканом над порошком MAPbI<sub>3</sub> на разных стадиях облучения. (в) Зависимость пропускания декана над пленкой FAPbI<sub>3</sub> от времени облучения образца. На вставке приведены фотографии пленки FAPbI<sub>3</sub> до и после облучения. (г) Спектры поглощения раствора над перовскитом после 40 мин облучения синим светом в случае использования обычного декана и дегазированного.

Важно также отметить, что процесс фотохимической деградации перовскита в присутствии неполярного растворителя является обратимым на начальных стадиях. В таблице 11 приведены сравнительные данные измерения концентрации йода в декане сразу после облучения пленки и через 4 часа выдерживания ее вместе с раствором в темноте. Видно, что во всех трех образцах происходит уменьшение концентрации йода, что свидетельствует о частичном протекании взаимодействия йода с перовскитом в отсутствие внешних факторов деградации.

Таблица 11. Результаты измерения концентрации молекулярного йода в растворе над перовскитом сразу после облучения синим светодиодом мощностью 400 мВт/см<sup>2</sup> и через 4 часа выдерживания в темноте. ΔС – разница в измеренных концентрациях I<sub>2</sub>.

Образец (время облучения)	Сразу после облучения, [моль/л], *10 <sup>-5</sup>	После 4 часов в темноте, [моль/л], *10 <sup>-5</sup>	Изменение концентрации I <sub>2</sub> ΔС, [моль/л], *10 <sup>-5</sup>
№1 (5 мин)	0,14 ± 0,01	0	-0,14 ± 0,01
№2 (7 мин)	0,85 ± 0,04	0,29 ± 0,03	-0,56 ± 0,07
№3 (10 мин)	1,74 ± 0,03	1,42 ± 0,02	-0,32 ± 0,05

Проведено сравнение скорости генерации йода для двух составов перовскита – MAPbI<sub>3</sub> и FA<sub>0.85</sub>CS<sub>0.15</sub>PbI<sub>3</sub>, в результате чего обнаружено, что смешаннокатионный йодоплюмбат формамидиния-цезия обладает значительно более высокой устойчивостью к фотоиндуцированному выделению молекулярного йода по сравнению с перовскитом на основе метиламмония (Рисунок 95(а)). Аналогичную закономерность демонстрируют данные РСМА об изменении элементного соотношения I:Pb в пленках перовскитов (Рисунок 95(б)). В обоих случаях происходит уменьшение содержания йода в пленках, так как свинец является достаточно тяжелым нелетучим элементом и остается на подложке в виде различных химических соединений в зависимости от атмосферы проведения эксперимента (например, PbO, Pb(OH)<sub>2</sub>, PbCO<sub>3</sub>, PbI<sub>2</sub>, Pb). При этом скорость падения соотношения I:Pb выше у фазы MAPbI<sub>3</sub>, чем у аналога FACsPbI<sub>3</sub>, а численное значение соотношения I:Pb способно опускаться ниже 2 (соответствует фазе PbI<sub>2</sub>), свидетельствуя о том, что йодид свинца не является конечным твердофазным продуктом фотолиза гибридных йодоплюмбатов.

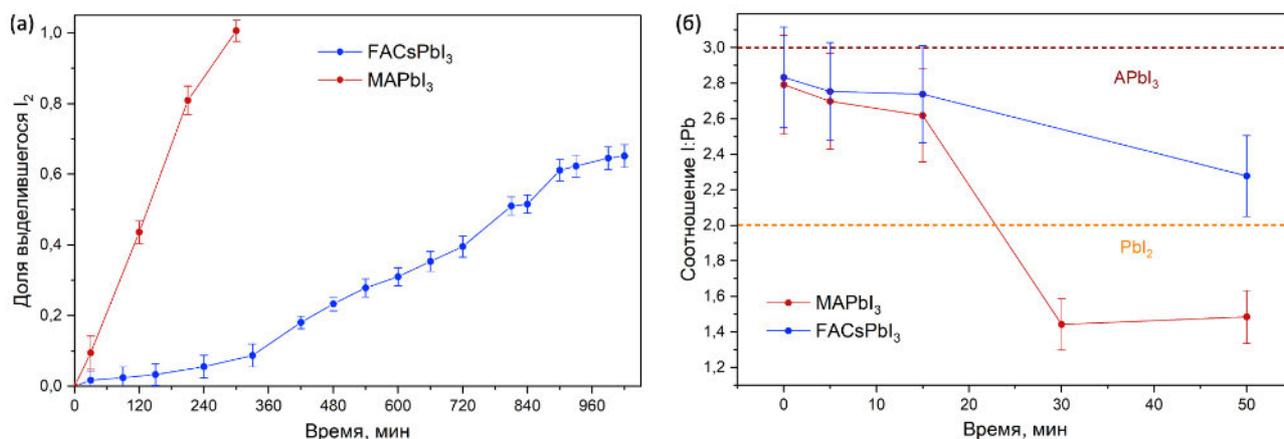


Рисунок 95. (а) Сравнение скорости высвобождения I<sub>2</sub> в декан из перовскитов MAPbI<sub>3</sub> и FACsPbI<sub>3</sub> при облучении синим светом мощностью 0.3 Вт/см<sup>2</sup>. (б) Сравнение динамики изменения соотношения I:Pb по данным РСМА при облучении белым светом удельной мощности 0.4 Вт/см<sup>2</sup>.

Более высокая стабильность йодоплюмбата состава  $\text{FACsPbI}_3$ , вероятнее всего, связана с более низкой ионной проводимостью данного материала за счет увеличения «жесткости» кристаллической структуры перовскита при внедрении катиона формамидиния в кубооктаэдрическую пустоту [320]. Также в литературе показано, что замещение катиона  $\text{MA}^+$  на  $\text{Cs}^+$  приводит к сохранению величины энергии активации ионной миграции в материале под действием света на уровне 0.43 эВ, в то время как для  $\text{MAPbI}_3$   $E_a$  снижается с 0.45 до 0.07 эВ при освещении перовскита [112].

### **3.3.4 Изменение морфологии и фазового состава пленок $\text{MAPbI}_3$ и $\text{FACsPbI}_3$ под действием света в среде неполярного растворителя**

Ранее в разделе 3.2.5 были описаны особенности изменения морфологии пленок перовскита разного состава под действием лазерного пучка, показавшие отличие между йодоплюмбатов метиламмония и перовскитом на основе формамидиния и цезия: во втором случае явных признаков образования частиц  $\text{PbI}_2$  ни по данным микроскопии, ни по результатам оптической спектроскопии поглощения не наблюдалось, в отличие от составов  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_{2.25}\text{Br}_{0.75}$ . В случае облучения менее мощным источником света по всей площади пленки также наблюдаются отличия в изменении морфологии перовскитов разного состава (Рисунок 96). Так, в случае фотолиза поликристаллической пленки  $\text{MAPbI}_3$  наблюдается потеря исходной сплошности пленки, появляется большое количество полостей между частицами. Зерна перовскита изменяют свой размер и форму в сторону преобладания гексагональных пластинчатых частиц, что вместе с изменением цвета материала с темно-коричневого на светло-желтый указывает на формирование фазы  $\text{PbI}_2$  (Рисунок 96(а-б)). Образование фазы иодида свинца подтверждается оптической спектроскопией поглощения, где наблюдается появление края поглощения при  $\sim 520$  нм, характерного для  $\text{PbI}_2$  (Рисунок 97(а)).

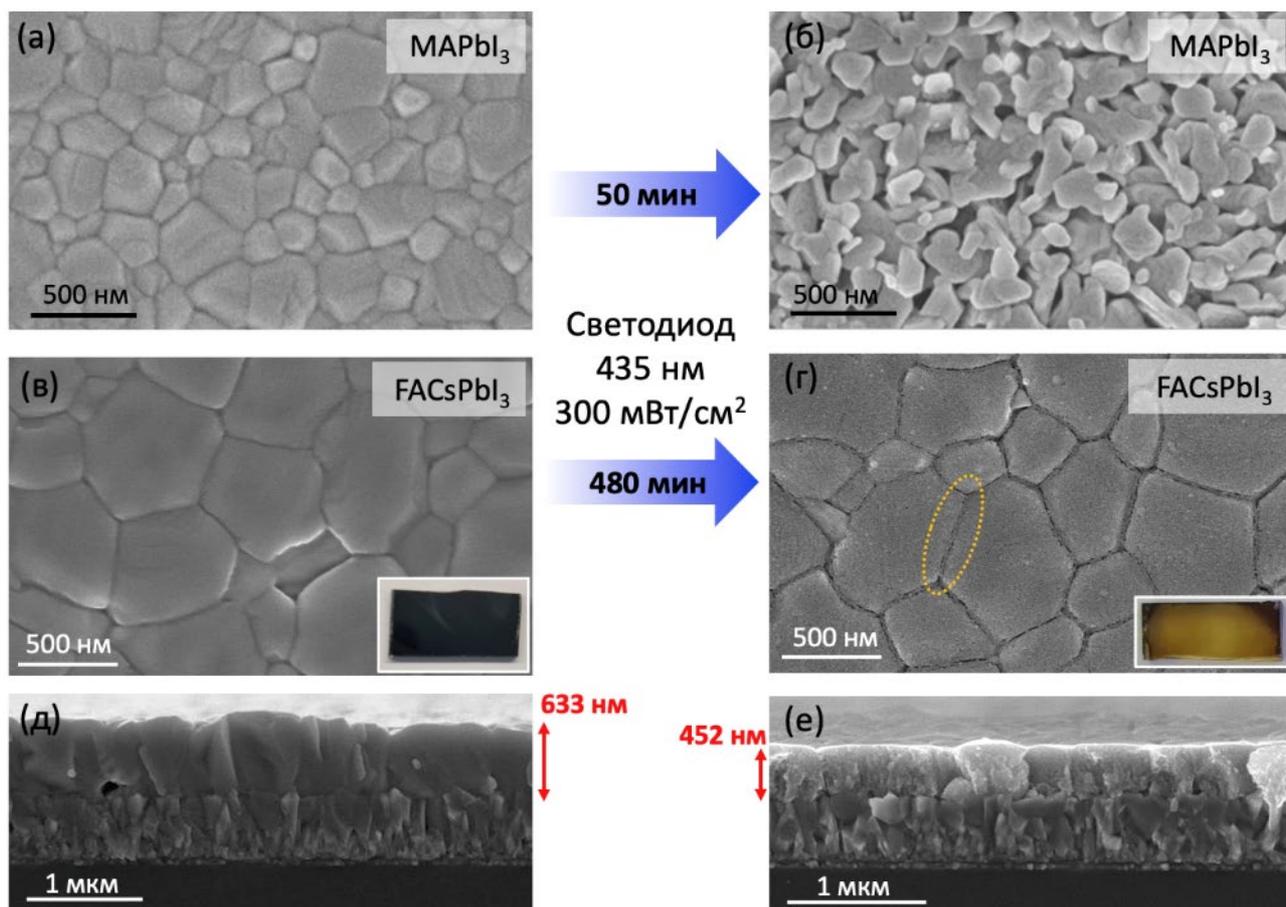


Рисунок 96. Изображения РЭМ поверхности пленок  $\text{MAPbI}_3$  (а, б) и  $\text{FACsPbI}_3$  (в, г) до (слева) и после (справа) облучения синим светодиодом в среде декана в течение указанного времени. Внутри (в, г) приведены фотографии соответствующих пленок. (д, е) Сколы пленки  $\text{FACsPbI}_3$  до и после деградации с указанием толщины перовскита.

Совсем иначе ведет себя перовскит  $\text{FACsPbI}_3$ , морфология которого практически не теряет сплошности даже спустя 480 мин облучения при визуальной наблюдаемой потере черной окраски пленки (Рисунок 96(в-г)). Зерна перовскита при этом сохраняют свою форму и размер, но становятся заметны следы развития зернограничной деградации. Более того, на изображениях сколов пленки  $\text{FACsPbI}_3$  после фотодегradации хорошо видно уменьшение толщины исходной пленки на  $\sim 180$  нм, что эквивалентно примерно 30% потере компонентов. Также в результате деградации материал приобрел рыхлую микроструктуру по всей толщине (Рисунок 96(д-е)), возникновение которой, вероятно, связано с выделением летучих (растворимых в декане) продуктов фотолиза йодоплюмбата формамидиния (например,  $\text{I}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HCN}$  и пр.). Несомненно, в случае йодоплюмбата метиламмония газообразные продукты фотолиза тоже выделяются, однако помимо основного твердофазного продукта деградации  $\text{MAPbI}_3$  – иодида свинца (Рисунок 97(а), Рисунок 98(а)), в случае  $\text{FACsPbI}_3$  также может образовываться низкоразмерная фаза  $\delta\text{-CsPbI}_3$  (ромбическая сингония, группа  $\text{Pnma}$ ), так как катион  $\text{Cs}^+$  не подвержен химическому распаду в отличие от катионов  $\text{MA}^+$  и  $\text{FA}^+$ . Фаза  $\delta$ -

$\text{CsPbI}_3$  имеет светло-желтую окраску и не поглощает большую часть видимого спектра ( $E_g \sim 2.78$  эВ)[321], что значительно замедляет ее дальнейшую возможную фотохимическую деградацию. Данный механизм фотолиза  $\text{FACsPbI}_3$  в среде декана через преимущественное формирование  $\delta\text{-CsPbI}_3$  подтверждается отсутствием характерного края поглощения  $\text{PbI}_2$  в оптическом спектре (Рисунок 97(б)), а также результатами РФА (Рисунок 98(б)).

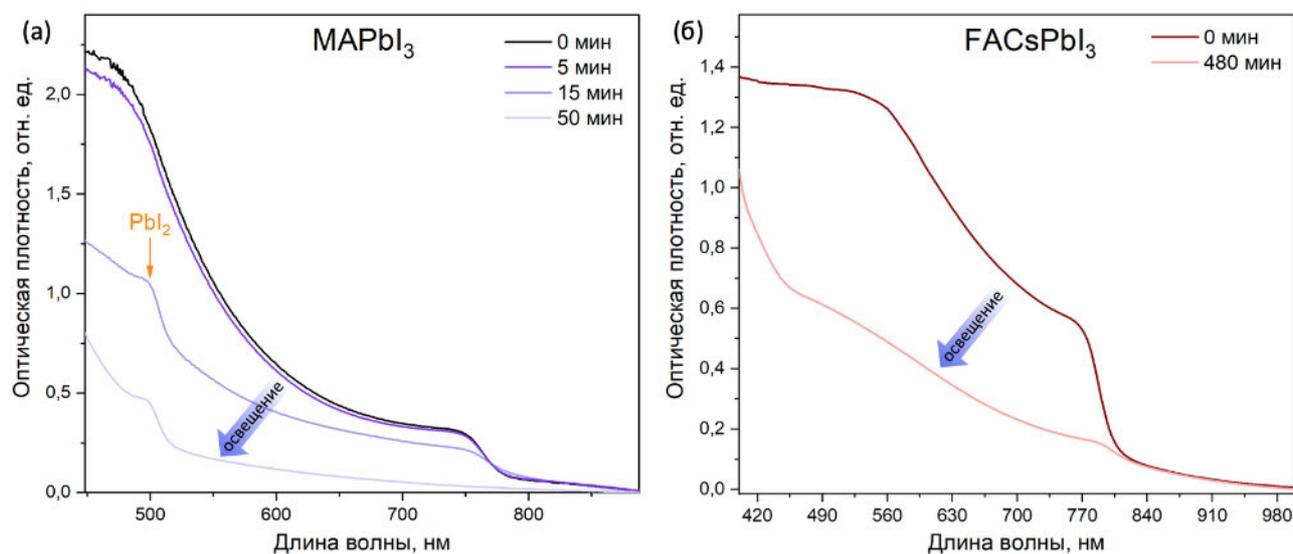


Рисунок 97. Спектры поглощения  $\text{MAPbI}_3$  (а) и  $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$  (б), а также спектры ФЛ  $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$  (в) на разных стадиях облучения белым светодиодом мощностью  $400$  мВт/см<sup>2</sup>.

Наряду с формированием фазы  $\delta\text{-CsPbI}_3$ , другие образцы  $\text{FACsPbI}_3$  могут подвергаться фотодеградации с образованием фазы  $\text{PbI}_2$  в тех же условиях эксперимента (Рисунок 98(б)). Данная невоспроизводимость может быть связана как с предысторией получения конкретного образца перовскита, так и с наличием в материале микро- и нано-включений примесных фаз  $\delta\text{-CsPbI}_3$ ,  $\delta\text{-FAPbI}_3$  и  $\text{PbI}_2$ , которые могут выступать центрами кристаллизации соответствующего твердофазного продукта при деградации  $\text{FACsPbI}_3$ . С этой точки зрения, перовскит состава  $\text{MAPbI}_3$  подвергается фотодеградации в условиях инертного растворителя, содержащего некоторое количество кислорода, только по одному механизму с образованием фазы  $\text{PbI}_2$  (Рисунок 98(а)).

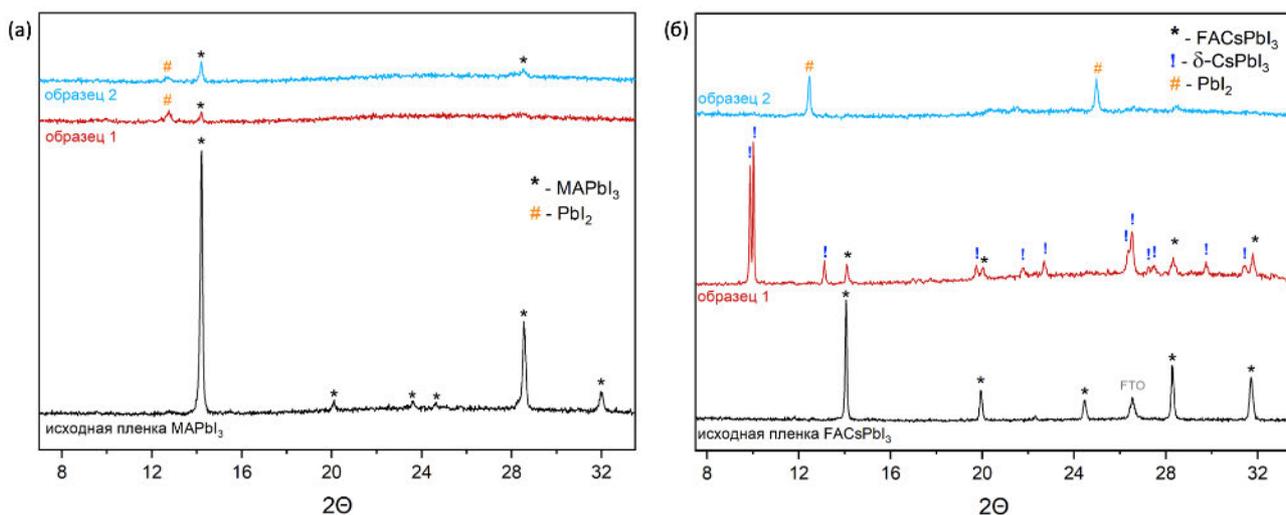


Рисунок 98. Дифрактограммы пленок  $\text{MAPbI}_3$  (а) и  $\text{FACsPbI}_3$  (б) до (черная линия) и после (красная и голубая линии) фотодегradации в среде декана. Для обоих составов приведены дифрактограммы двух различных образцов, облученных в одинаковых условиях.

Таким образом, предложенный в данной работе протокол тестирования фотостабильности гибридных перовскитов позволил определить основные особенности фотолиза перовскитов состава  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{FACsPbI}_3$ , включая динамику протекающих процессов и основные продукты деградации, а также сравнить устойчивость материалов разного состава к видимому свету в среде неполярного растворителя. Однако данный метод имеет ряд ограничений, в частности, невозможность контроля содержания кислорода в окружающей среде, а также недостаток информации об изменениях функциональных свойств перовскита в процессе эксперимента. Более того, данный метод не дает детальной информации о начальной стадии разрушения материала, которая может предшествовать стадии высвобождения молекулярного йода.

### 3.3.5 Исследование особенностей фотохимической и термической деградации гибридных йодоплюмбатов в газовой атмосфере методом спектроскопии ФЛ

Спектроскопия ФЛ является одним из наиболее простых в реализации и при этом информативных методов анализа полупроводниковых материалов. Однако, как было описано в разделе 1.3.1, использование данного метода для исследования гибридных перовскитов сопряжено с целым рядом особенностей, связанных с чувствительностью класса гибридных галогеноплюмбатов к типу окружающей атмосферы, температуре, длине волны и мощности излучения, а также склонностью поликристаллических пленок перовскита демонстрировать неоднородность свойств на разных пространственных масштабах. Так, на рисунке 99(а) приведены зависимости интегральной интенсивности стационарной фотолуминесценции пленок  $\text{MAPbI}_3$  от времени измерения в различных атмосферах. Очевидно, что интенсивность

стационарной ФЛ поликристаллической пленки перовскита непостоянна в процессе длительного измерения в одной точке и зависит от множества факторов. Присутствие в атмосфере молекул кислорода провоцирует многократное увеличение исходной интенсивности ФЛ с последующим снижением до начального уровня, в то время как в инертной атмосфере сигнал ФЛ демонстрирует монотонное снижение интенсивности вплоть до нулевого значения (Рисунок 99(а)). «Разгорание» фотолюминесценции гибридных перовскитов в окислительной среде неоднократно наблюдалось в литературе и основной гипотезой, объясняющей данный эффект, является взаимодействие молекул кислорода с дефектами на поверхности и в объеме материала (например,  $I_i'$ ), снижая их концентрацию и, соответственно, повышая квантовый выход ФЛ [173].

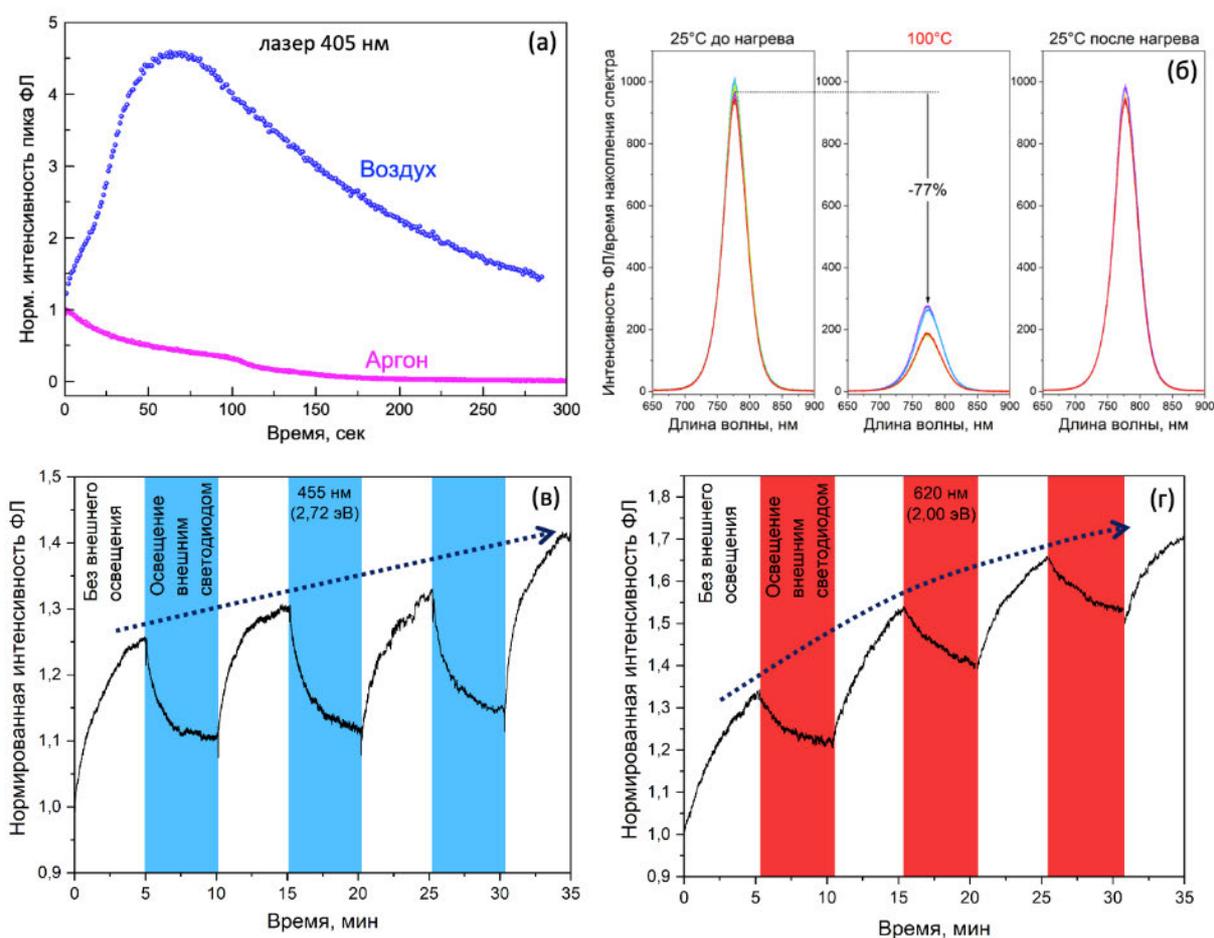


Рисунок 99. (а) Изменение интегральной интенсивности пика ФЛ MA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub> в одной точке образца в зависимости от типа окружающей атмосферы. (б) Спектры ФЛ MA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub> при 25°C и 100°C, а также после нагрева при 25°C. (в, г) Зависимость интегральной интенсивности люминесценции MA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub> в воздушной атмосфере при циклическом воздействии синего (б) и красного (в) светодиодов.

С другой стороны, регистрация ФЛ в инертной атмосфере ведет к монотонному падению интенсивности сигнала, что вероятнее всего связано с генерацией дефектных состояний в

области облучения лазером, а также с сопутствующим локальным нагревом материала. Известно, что повышение температуры приводит к обратимому снижению интенсивности ФЛ полупроводников, в частности, гибридных перовскитов (Рисунок 98(б)) [322].

Важно отметить, что наблюдаемые изменения оптических свойств перовскитов являются обратимыми на начальных стадиях. Так, под действием дополнительного периодического освещения пленки  $\text{MAPbI}_3$  синим или красным светодиодами происходит заметное снижение интенсивности ФЛ перовскита. Выключение светодиода позволяет сигналу люминесценции полностью восстановиться в течение менее 5 минут, при этом общий тренд возрастания среднего уровня сигнала сохраняется в обоих случаях (Рисунок 99(в, г)). Такое поведение системы может указывать на совокупность разных процессов, протекающих в материале независимо друг от друга. Предположительно, циклическое падение интенсивности ФЛ перовскита при включенном светодиоде обусловлено нагревом материала по всей площади при поглощении излучения светодиода, а также возможными фотоиндуцированными процессами генерации дефектов в материале, который сильнее проявляется под действием синего света, что хорошо видно по более сильному падению ФЛ по сравнению с красным излучением. В свою очередь, общий рост сигнала ФЛ вероятнее всего связан с наличием кислорода в атмосфере. Более того, в разных точках образца результаты спектроскопии ФЛ могут значительно отличаться, что также осложняет получение достоверных результатов при использовании данного метода локально. Поэтому для повышения воспроизводимости и достоверности получаемых результатов в данной работе было предложено проводить статистический сбор спектров ФЛ с каждого образца с заданной периодичностью.

В рамках серии испытаний проводилось тестирование стабильности гибридных йодоплюмбатов разного катионного состава ( $\text{MAPbI}_3$  – «МА»,  $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$  – «МАФА» и  $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$  – «FACs») как к видимому свету, так и нагреву до  $100^\circ\text{C}$  с целью разделения вкладов термической и фотохимической деградации данного класса материалов. Также проводился анализ влияния содержания кислорода в окружающей атмосфере ( $< 10$  ppm,  $\sim 100$  ppm или  $2 \cdot 10^5$  ppm  $\text{O}_2$ ) и ее объема на механизм и скорость протекающих процессов фотохимической деградации. Согласно результатам РФА, присутствие даже  $100$  ppm кислорода в атмосфере ( $0,01\%$   $\text{O}_2$  в аргоне) ведет к образованию фазы  $\text{PbI}_2$  в качестве основного продукта фотолиза гибридных перовскитов (Рисунок 100(а)), в то время как облучение состава  $\text{MAPbI}_3$  в течение 86ч в атмосфере, содержащей  $< 10$  ppm кислорода, приводит к образованию металлического свинца (Рисунок 100(б)). Данные наблюдения подтверждаются внешним видом пленок: при облучении в окислительной среде перовскит

локально деградирует до фазы  $PbI_2$  желтого цвета; в случае инертной атмосферы окраска пленок практически не меняется (вставки на рисунке 100(в, г)). В результате данных особенностей деградации люминесцентные свойства гибридных перовскитов также ключевым образом зависят от типа атмосферы. В случае локального образования иодида свинца в окислительной среде, интенсивность сигнала ФЛ снижается только в областях фазового перехода, в то время как области пленки исходного темного цвета сохраняют начальный уровень сигнала ФЛ или даже демонстрируют его увеличение (Рисунок 100(в)). Совсем иначе меняются свойства перовскитов различного катионного состава в условиях облучения в инертной среде с содержанием  $O_2 < 10$  ppm: во всех случаях происходит падение интенсивности люминесценции вплоть до нулевых значений, что вероятнее всего обусловлено образованием кластеров металлического свинца, выступающих в роли центров безызлучательной рекомбинации в материале (Рисунок 100(г)).

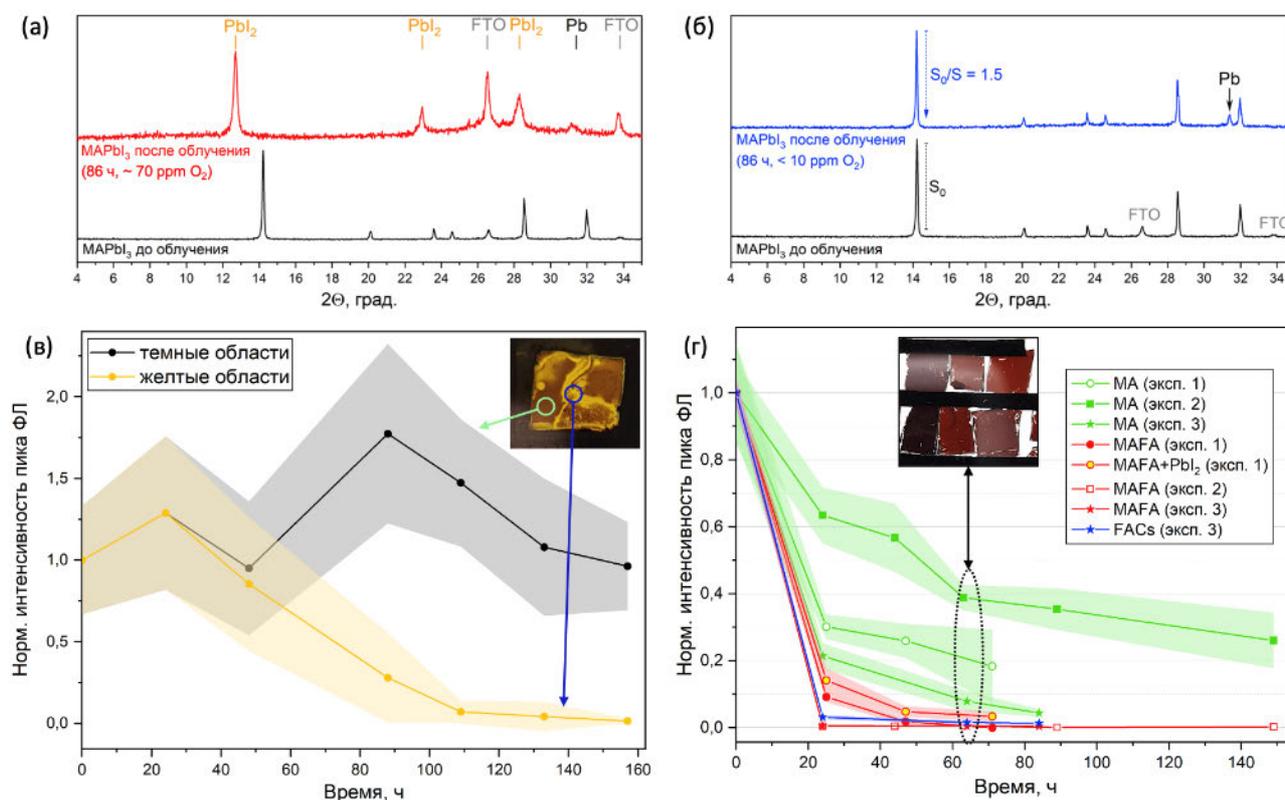


Рисунок 100. (а, б) Дифрактограммы пленок  $MAPbI_3$  до и после облучения в атмосфере, содержащей  $\sim 100$  ppm кислорода (а) и  $< 10$  ppm  $O_2$  (б).  $S_0/S$  – отношение площадей рефлекса (110) в пленке до ( $S_0$ ) и после ( $S$ ) облучения. (в, г) Графики зависимости интенсивности пика ФЛ перовскитов от времени облучения синим светодиодом в окислительной (в) и инертной (г) атмосфере. На вставке в (в) приведена фотография образца  $MAPbI_3$  в конце эксперимента с указанием двух типов областей регистрации ФЛ. На вставке в (г) показаны образцы перовскита разного состава спустя 64 ч облучения.

При этом важно отметить, что в отличие от результатов фотометрии неполярного растворителя и данных РСМА, спектроскопия ФЛ воспроизводимо в нескольких экспериментах подряд демонстрирует более высокую устойчивость люминесцентных свойств перовскита  $\text{MAPbI}_3$  к воздействию видимого света, в то время как смешаннокатионные составы на основе формамидиния подвергаются быстрому тушению ФЛ уже после 24 часов облучения. Возможно, такое поведение связано с дополнительным локальным образованием в процессе фотодеградации  $\text{MAFAPbI}_3$  и  $\text{FACsPbI}_3$  низкоразмерных «дельта» фаз наряду с металлическим свинцом, которые могут также выступать центрами безызлучательной рекомбинации. В пользу данной гипотезы выступают литературные данные о локальном формировании наноразмерных доменов в твердых растворах перовскита, выступающих в роли ловушек свободных носителей заряда [323]. Присутствие фазы  $\delta\text{-CsPbI}_3$  в образце  $\text{FACsPbI}_3$  после 86ч облучения хорошо заметно как в низкотемпературных спектрах ФЛ (в области 550-600 нм), так и на дифрактограмме (Рисунок 101(а, в)). В случае  $\text{MAFAPbI}_3$  также появляется дополнительная низкоинтенсивная эмиссия в области 700 нм, однако на РФА присутствуют только рефлексы фазы  $\text{PbI}_2$  (Рисунок 101(б, в)).

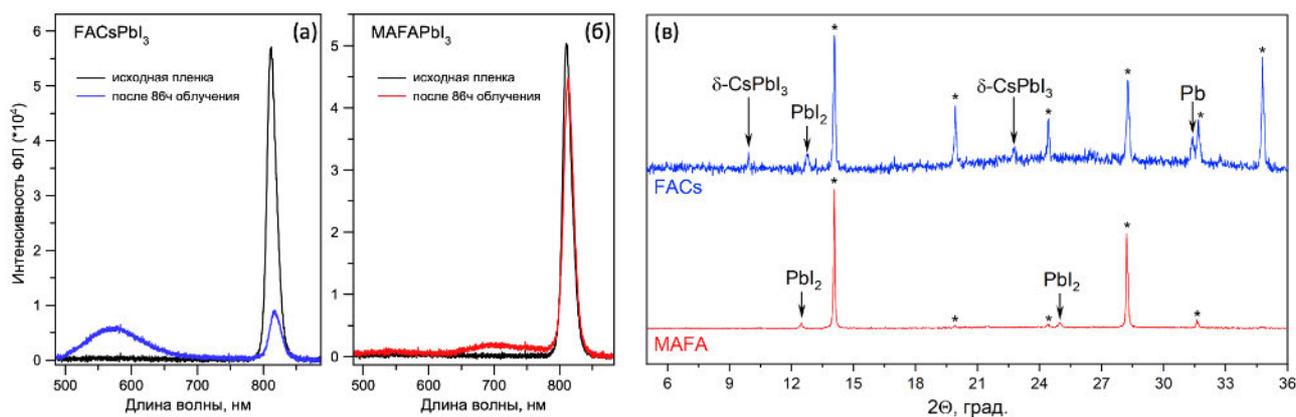


Рисунок 101. (а, б) Спектры ФЛ пленок  $\text{FACsPbI}_3$  (а) и  $\text{MAFAPbI}_3$  (б) до и после облучения, снятые при температуре жидкого азота. (в) Дифрактограммы соответствующих пленок после 86ч облучения. Знаком «\*» обозначены рефлексы перовскитной фазы на обеих дифрактограммах.

Таким образом, фотохимическая деградация гибридных йодоплюмбатов в инертной атмосфере сопровождается образованием металлического свинца и снижением интенсивности ФЛ материалов с сохранением исходной окраски пленок в течение длительного времени. Использование в данном случае методов РФА и спектроскопии поглощения не позволяет определять глубину и степень протекания деградации материала, в то время как спектроскопия ФЛ является гораздо более чувствительной к протекающим в гибридных перовскитах изменениям. С другой стороны, увеличение содержания кислорода в атмосфере всего на один порядок до  $\sim 100$  ppm приводит к изменению механизма фотохимической

деградации данного класса материалов в сторону образования  $PbI_2$  с сохранением исходного уровня ФЛ в областях, не подвергшихся деградации. Также иодид свинца является основным твердофазным продуктом термической деградации гибридных йодоплюмбатов, наряду с летучими продуктами распада, такими как метиламин и йодоводород в случае  $MAPbI_3$  (Рисунок 102(а, б)). При этом интенсивность ФЛ таких образцов воспроизводимо снижается до близких к нулевым значений уже в первые сутки эксперимента вне зависимости от катионного состава перовскита, однако в одном из экспериментов пленка  $MAPbI_3$  демонстрировала значительно более медленное падение ФЛ в тех же условиях (Рисунок 102(в)). Тем не менее, такая особенность, как образование фазы галогенида свинца, позволяет отличить основную причину разрушения перовскитного материала в инертной атмосфере: в случае образования большого количества фазы  $PbI_2$  причиной деградации йодоплюмбата является термолит, а в случае отсутствия каких-либо примесей или образования металлического свинца основной причиной разрушения перовскита стоит считать фотолиз.

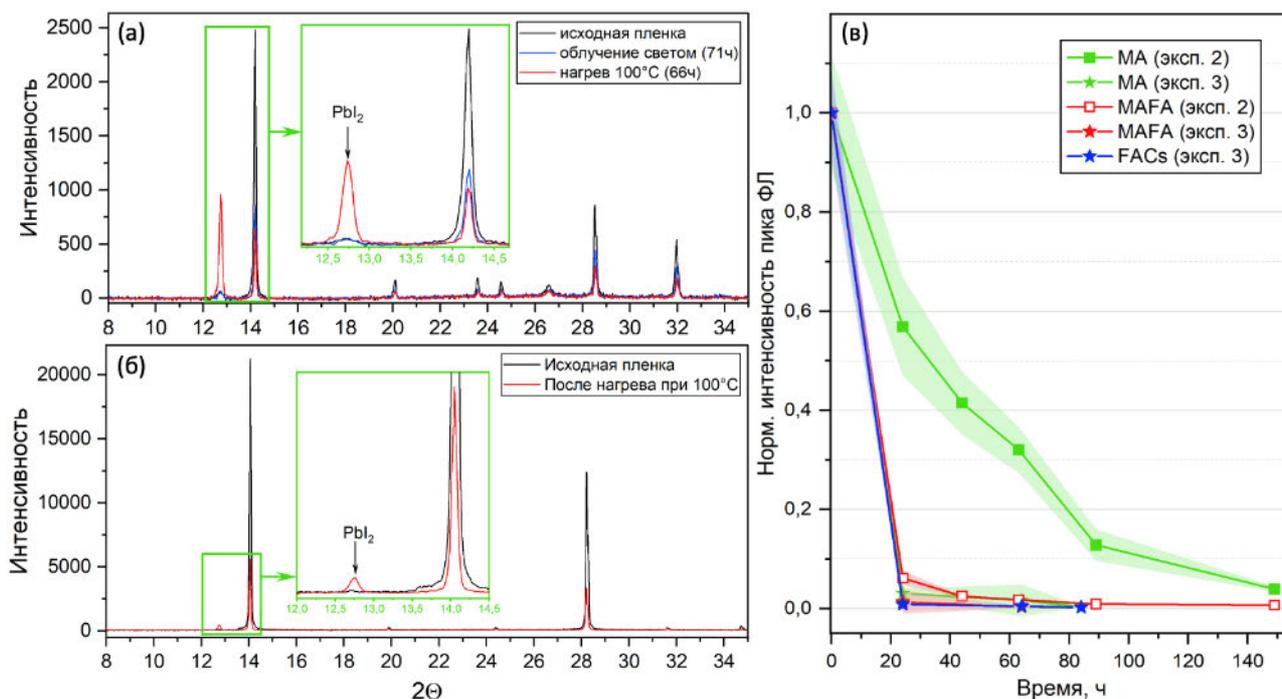


Рисунок 102. (а, б) Дифрактограммы пленки  $MAPbI_3$  (а) и  $MAFAPbI_3$  (б) до и после длительного нагрева (красная линия) и облучения синим светом (синяя линия) в инертной атмосфере. (в) Динамика изменения интенсивности ФЛ перовскитов разного состава в разных экспериментах под действием нагрева при  $100^\circ C$ .

Еще одним немаловажным фактором, впервые обнаруженным в данной работе, является объем атмосферы, который напрямую влияет на скорость и глубину протекания как фотолиза, так и термической деградации перовскитов. Уменьшение объема атмосферы с «неограниченного» (объем перчаточного бокса) до «нулевого» (герметизированный

полимером и стеклом образец) пропорционально замедляет процессы фото- и термодegradации, что отражается на динамике изменения интенсивности ФЛ (Рисунок 103(а, б)). Вне зависимости от типа воздействия, образцы  $\text{MAPbI}_3$ , не имеющие возможности потери летучих компонентов, демонстрируют практически неизменный уровень сигнала ФЛ в течение минимум 150 часов.

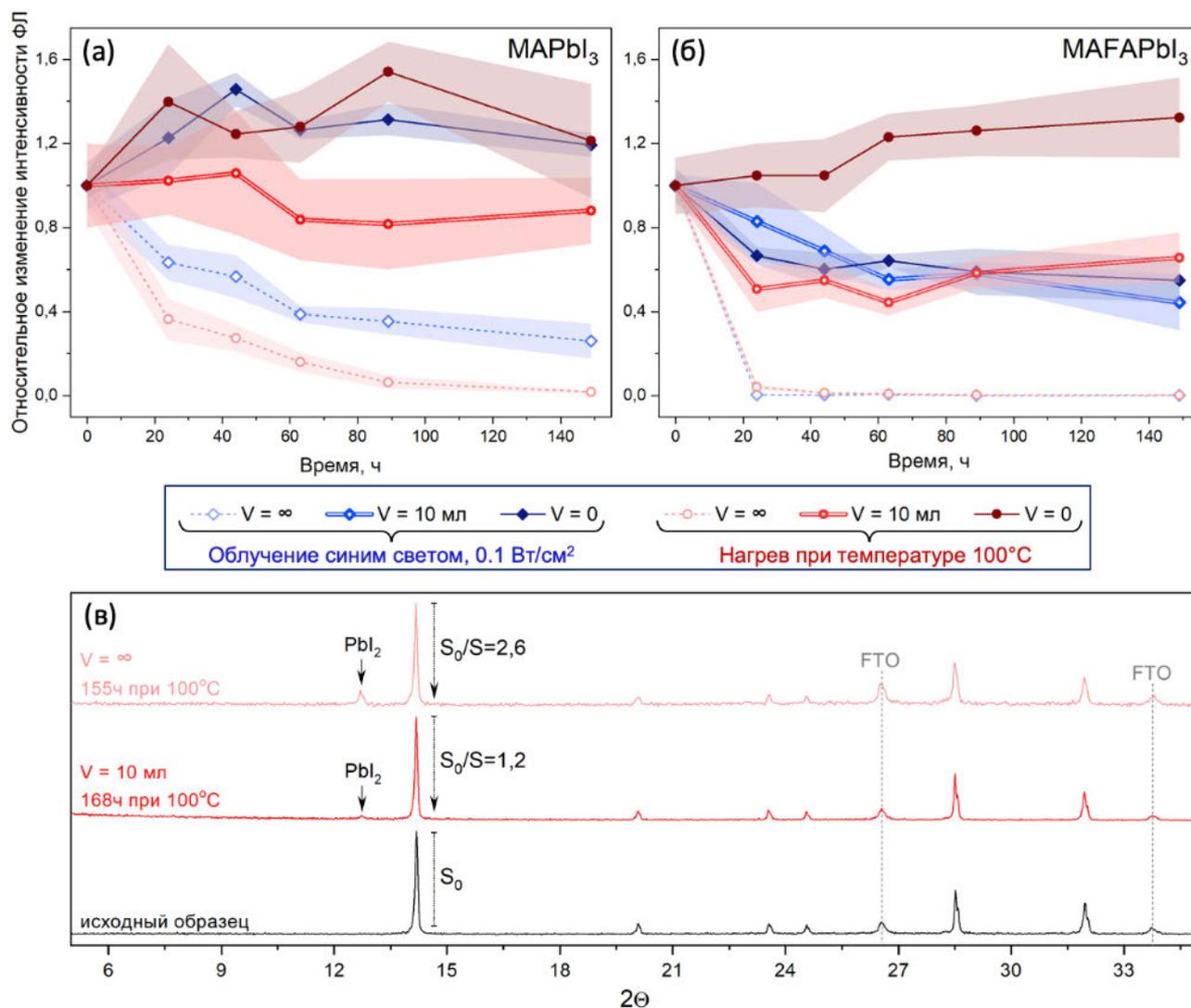


Рисунок 103. Зависимость динамики относительного изменения интенсивности ФЛ  $\text{MAPbI}_3$  (а) и  $\text{MAFAPbI}_3$  (б) от объема окружающей атмосферы в процессе облучения (синие линии) и нагрева (красные линии) пленок перовскита в течение 150 ч в инертной атмосфере. (в) Дифрактограммы пленок  $\text{MAPbI}_3$  после нагрева в течение длительного времени при  $100^\circ\text{C}$  в открытом объеме и в закрытой виае объемом 10 мл.

Изменения кристаллической структуры и фазового состава перовскитного материала также замедляются уже при ограничении объема до 10 мл (Рисунок 103(в)), что согласуется с данными спектроскопии ФЛ. Однако в случае смешаннокатионного перовскита  $\text{MAFAPbI}_3$  полное прекращение деградации оптических свойств в диапазоне 150 часов наблюдается только в случае термического воздействия, в то время как облучение светом приводит к

заметному снижению интенсивности ФЛ даже в условиях герметизированного образца (Рисунок 103(б)). Это может быть обусловлено фотоиндуцированным фазовым расслоением смешаннокатионных составов и формированием включений дельта-фаз, участвующих в тушении фотолюминесценции, которое не происходит при длительном нагреве перовскита  $\text{MAFAPbI}_3$ , поскольку при температуре  $> 100^\circ\text{C}$  являются стабильными кубические модификации перовскитных фаз  $\text{FAPbI}_3$  и  $\text{CsPbI}_3$ .

Таким образом, потеря тех или иных компонентов в процессе нагрева и облучения гибридных йодоплюмбатов происходит в результате обоих типов воздействия вне зависимости от атмосферы и является ключевым фактором деградации данного класса материалов. Отсюда напрямую следует необходимость использования непроницаемых и инертных к компонентам перовскита материалов, наносимых на светопоглощающий слой при сборке ПСЭ, а также необходимость в герметизации готовых устройств.

### **3.3.6 Восстановление оптических свойств после фотохимической деградации**

В дополнение к наблюдаемым выше особенностям, гибридные йодоплюмбаты также демонстрируют восстановление оптических свойств при выдерживании образцов в темновых условиях на разных стадиях эксперимента по фотостабильности (Рисунок 104). Данное наблюдение согласуется с литературными данными о восстановлении КПД ПСЭ в ночное время, а также о самозалечивании монокристаллов бромоплюмбатов, описанных в разделе 1.3.5.2. При этом, как и в предыдущих экспериментах, катионный состав перовскита влияет на глубину протекающих процессов: восстановление интенсивности ФЛ происходит наиболее эффективно в случае йодоплюмбата метиламмония, в то время как смешаннокатионные составы вновь демонстрируют меньший отклик на внешние условия. В случае  $\text{FACsPbI}_3$  наблюдается практически полное отсутствие восстановления ФЛ, а состав с 25% метиламмония вместо цезия ( $\text{MAFAPbI}_3$ ) демонстрирует чуть более интенсивный рост ФЛ после выдерживания в темноте, что может указывать на ключевое влияние катиона метиламмония в составе перовскита на способность материала к самозалечиванию.

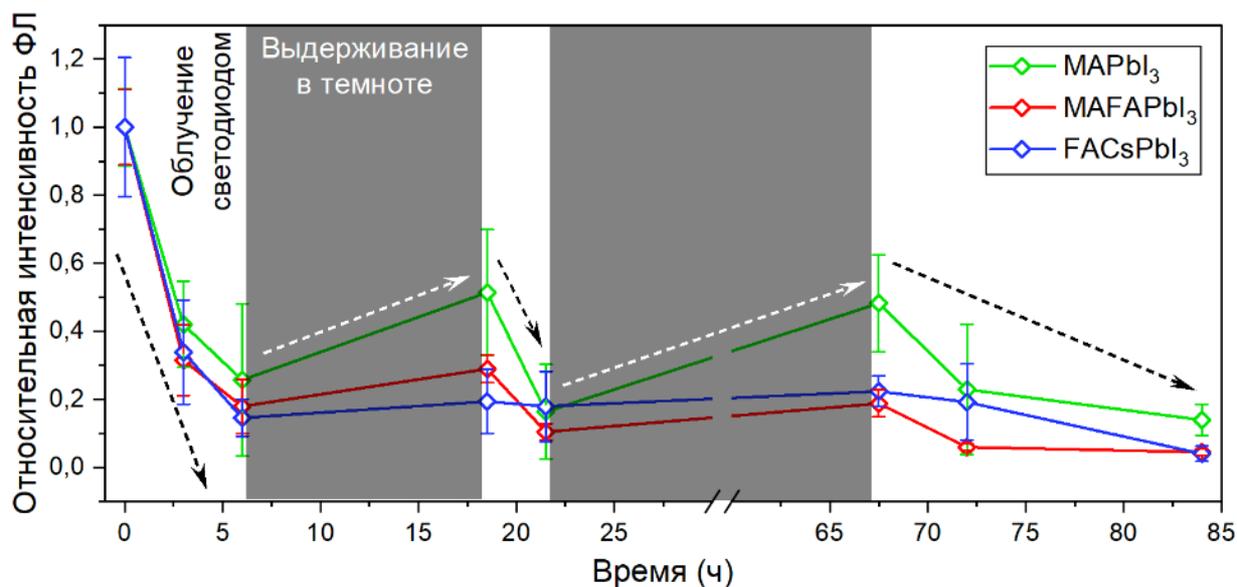


Рисунок 104. Обратимость падения сигнала ФЛ в эксперименте по фотостабильности пленок MAPbI<sub>3</sub>, MAFApI<sub>3</sub> и FACsPbI<sub>3</sub> при их периодическом выдерживании в темноте.

Таким образом, наблюдаемое восстановление оптических свойств гибридных йодоплюмбатов в совокупности с возможностью полностью или частично замедлить фото- и термоиндуцированные процессы деградации данного класса материалов обеспечивает перспективу дальнейших разработок и внедрения гибридных галогеноплюмбатов и устройств на их основе в промышленное производство.

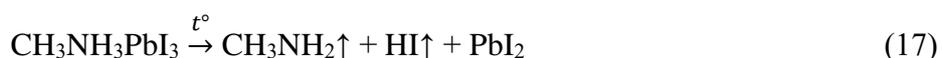
### 3.4 Модель фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов

Основываясь на полученных и описанных в предыдущих разделах экспериментальных данных, можно сформулировать основные особенности и стадии фотохимической, а также термической деградации гибридных йодоплюмбатов в зависимости от состава материала, типа окружающей атмосферы и условий внешнего воздействия. Включение в данное рассмотрение механизма термической деградации обусловлено в первую очередь возможностью одновременного протекания процессов фотолиза и термолиза из-за неизбежного нагрева гибридных перовскитов при поглощении видимого света по причине сильного электрон-фононного взаимодействия в данном классе материалов.

#### 3.4.1 Механизм термической деградации гибридных перовскитов

Основным твердофазным продуктом термического распада гибридных галогеноплюмбатов различного катионного состава является галогенид свинца, формирование которого сопровождается выделением всевозможных летучих продуктов, таких как метиламин, аммиак, йодметан, сим-триазин, галогеноводород. Согласно полученным данным

ТГА-МС в случае термолита  $\text{MAPbI}_3$  происходит выделение метиламина и йодоводорода согласно реакции:



В случае формамидиний содержащих перовскитов ТГА-МС не был проведен, однако по данным РФА в процессе термолита смешаннокатионных составов также происходит образование фазы  $\text{PbI}_2$ . Образование низкоразмерных дельта-фаз при повышенной температуре само по себе является менее вероятным благодаря высокотемпературной стабилизации перовскитных фаз  $\text{FAPbI}_3$  и  $\text{CsPbI}_3$ , однако данный процесс потенциально возможен в случае преимущественной потери катиона метиламмония и смещения состава твердого раствора в область термодинамически неустойчивых FA- или Cs-обогащенных составов. При этом одной из важнейших особенностей гибридных перовскитов является их способность останавливать процесс термической деградации материала в условиях отсутствия потери летучих компонентов, что прямым образом указывает на обратимость реакции (17) и ее аналогов и может быть эффективно использовано при разработке оптимальной архитектуры перовскитных солнечных элементов.

### **3.4.2 Механизм фотохимической деградации гибридных перовскитов**

Как было продемонстрировано методами РФА, спектроскопии КР и фотометрии неполярного растворителя, достаточно длительное или интенсивное фотовозбуждение гибридных перовскитов приводит к образованию молекулярного йода, полийодидов, а также металлического свинца при фотодеградации в инертной атмосфере, либо  $\text{PbI}_2$  и  $\text{PbO}_x$  в условиях окислительной среды. Данные наблюдения указывают на протекание ряда окислительно-восстановительных процессов с вовлечением фотовозбужденных носителей заряда ( $e^-$  и  $h^+$ ), что позволяет рассматривать гибридные йодоплюмбаты в качестве фотоэлектрохимических систем. В таблице 12 приведены возможные окислительно-восстановительные (зеленые ячейки) и сопутствующие (желтые ячейки) реакции для случаев инертной и окислительной атмосферы с указанием предполагаемых областей локализации и лимитирующей стадии данных процессов.

Таблица 12. Возможные окислительно-восстановительные и сопутствующие реакции и их предполагаемая локализация при фотохимической деградации гибридных йодоперовскитов.

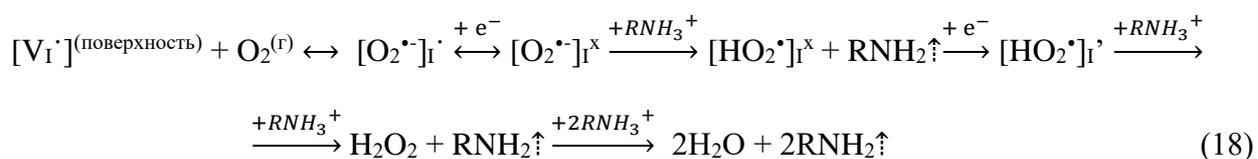
Атмосфера	№	Полуреакция / реакция	Область локализации	Предполагаемая лимитирующая стадия
Инертная	1.1	$2\Gamma + 2h^+ \rightarrow I_2^{(r)}$	поверхность и объем	миграция $V_I / I_i$
	1.2	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb^0$	граница раздела перовскит/свинец	кластеризация свинца
	1.3	$RNH_3^+ + e^- \rightarrow RNH_2^{(r)} + 1/2H_2^{(r)}$	поверхность	электронный перенос
	1.4	$I_2 + \Gamma \rightarrow I_3^-$	поверхность	сорбция $I_2$ на поверхности
	1.5	$RNH_3^+ + \Gamma \rightarrow RNH_2^{(r)} + HI^{(r)}$	поверхность	перенос протона
Окислительная	2.1	$2\Gamma + 2h^+ \rightarrow I_2^{(r)}$	поверхность и объем	миграция $V_I / I_i$
	2.2	$2\Gamma + 1/2O_2 \rightarrow I_2^{(r)} + O^{2-}$	поверхность и объем	электронный перенос
	2.3	$O_2^{(r)} + 4e^- + 4RNH_3^+ \rightarrow 2H_2O + 4RNH_2^{(r)}$	поверхность	электронный перенос
	2.4	$Pb^{2+} + 2\Gamma \rightarrow PbI_2^{(ТВ)}$	поверхность	зародышеобразование
	2.5	$Pb^{2+} + O^{2-} \rightarrow PbO^{(ТВ)}$	поверхность	диффузия кислорода
	2.6	$O^{2-} + 2RNH_3^+ \rightarrow 2RNH_2^{(r)} + H_2O$	поверхность	перенос протона

В случае инертной атмосферы основными окислительно-восстановительными реакциями являются (1.1) и (1.2), поскольку именно атомы йода и свинца в структуре перовскита переходят в электронно-возбужденное состояние при поглощении фотонов в системе. В процессе одноэлектронного фотоокисления иодид-анионов, вероятнее всего, происходит локализация дырки на атоме йода, после чего формируется незаряженный междоузельный атом  $I_i^x$ , который далее мигрирует к поверхности пленки или кристалла перовскита и вместе с аналогичным атомом формирует молекулу  $I_2$ . Данный процесс (формирование атомов йода) может протекать как в объеме материала, так и на поверхности, лимитирующей стадией которого вероятнее всего является миграция йода. При этом в литературе неоднократно было продемонстрировано значительное снижение энергии активации миграции йода под действием света до 0,08 эВ [179,324]. Также согласно полученным в данной работе результатам, впервые было экспериментально подтверждено формирование полийодидов в процессе фотохимической деградации гибридных перовскитов, которое обусловлено химическим взаимодействием молекулы  $I_2$  со слабосвязанными атомами  $\Gamma$  и доступными катионами на поверхности (реакция 1.4). Очаги образования жидких при комнатной и повышенной температуре полийодидов являются химически-активными центрами деградации перовскитов, которые также приводят к химической коррозии других

материалов ПСЭ, например, металлических электродов с образованием галогенометаллатов метиламмония.

Вторым фотоэлектрохимическим процессом является восстановление  $Pb^{2+}$  до металлического свинца, которое, вероятно, протекает посредством локализации электрона на анионной вакансии, что было ранее описано в литературе, посвященной фотолизу галогенидов свинца. Отличительной особенностью реакции (1.2) является формирование твердофазного продукта, что требует образования критического зародыша новой фазы и может протекать только на границе раздела перовскит/свинец. Лимитирует процесс формирования и роста зародыша  $Pb_x$  скорость миграции катионов свинца, которая, в отличие от миграции йода, имеет на порядок более высокую энергию активации  $\geq 0,8$  эВ [325]. В качестве еще одной реакции восстановления потенциально может выступать реакция (1.3), однако ее протекание стоит считать маловероятным из-за необходимости электронного переноса с анионной подрешетки  $[PbI_3]^-$  на молекулу органического катиона, которая связана с атомами йода лишь слабыми водородными связями и практически не участвует в формировании электронной структуры перовскитного материала. Вместо реакции (1.3) гораздо более вероятным процессом является депротонирование катиона аммония галогенид-анионом с образованием летучих HI и  $RNH_2$  (реакция 1.5).

Присутствие кислорода в атмосфере приводит к ускорению фотохимической деградации гибридных перовскитов, а также ключевым образом меняет ее механизм. Это отражается в блокировании реакции (1.2) и вовлечении молекул кислорода в целый ряд процессов. Так, наряду с описанным выше самопроизвольным фотоокислением иодид-аниона (2.1 или 1.1),  $O_2$  может выступать в роли окислителя в данном процессе согласно реакции (2.2) и тем самым усиливать выделение молекулярного йода, что было экспериментально показано в разделе 3.3.3 по уменьшению количества  $I_2$  в неполярном растворителе, подвергшемся предварительно процедуре дегазации. Образующиеся в результате реакции (2.2) оксид-анионы могут формировать оксид свинца (2.5) или воду (2.6) при взаимодействии с  $Pb^{2+}$  или органическим катионом соответственно. Однако более агрессивное воздействие молекулярный кислород оказывает в случае реакции (2.3), которая сопровождается формированием активных форм кислорода преимущественно в позиции атомов йода (например,  $[O_2^{\bullet-}]_I^{\bullet}$ ) и вовлекает в суммарный процесс до четырех катионов аммония:



Предполагается, что молекула  $O_2$  преимущественно сорбируется на вакансию йода, после чего

происходит захват электрона с разрывом одной из связей O-O, что является лимитирующей стадией всей цепочки процессов. Дальнейшая последовательность реакций включает в себя депротонирование близлежащих катионов, захват еще одного электрона и постадийное образование молекул воды. Сопоставляя реакции (2.2) и (2.3), можно предположить, что вовлечение кислорода протекает преимущественно для реакции (2.3), поскольку сопутствующим процессом в таком случае является образование иодида свинца (2.4), являющегося основным продуктом фотохимической деградации перовскитов в окислительной среде. Более того, в работе [326] было показано, что фотоокисление иодида метиламмония протекает только в присутствии кислорода.

Таким образом, фотохимическая деградация гибридных йодоплюмбатов включает в себя целый комплекс процессов, в которых принимают участие все компоненты системы. При этом, несмотря на весомый энтропийный вклад в протекание практически всех описанных выше реакций, при определенных условиях (герметизация устройства, непроницаемые инертные слои поверх перовскита и пр.) возможно замедление и даже подавление нежелательных процессов. С этой точки зрения, вовлечение молекул кислорода в фотохимическую деградацию перовскитов является критическим фактором, провоцирующим полную необратимость протекающих реакций с образованием молекул воды, способных параллельно запустить механизм обратимой и необратимой гидратации гибридных галогеноплюмбатов.

### **3.5 Поиск подходов к повышению фотостабильности перовскитных светопоглощающих материалов и ПСЭ на их основе**

#### **3.5.1 Использование слоистых галогеноплюмбатов**

Как было отмечено в обзоре литературы, использование слоистых галогеноплюмбатов может повысить общую стабильность ПСЭ за счет более высокой устойчивости данного класса материалов к влажности и другим факторам эксплуатации. Однако в литературе всё еще недостаточно достоверной информации о превосходящей фотохимической и термической стабильности слоистых галогеноплюмбатов по сравнению с  $\text{APbI}_3$  перовскитами. Более того, при попытках растворного синтеза пленок слоистых йодоплюмбатов на основе катионов бутиламмония и 1,4-бутандиаммония по опубликованным методикам было обнаружено, что в первом случае получение целевой фазы  $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  с  $n > 1$  осложнено присутствием примесей фаз с близкими значениями  $n$ , в то время как при использовании диаммонийного катиона получение фазы  $(\text{BDA})\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  с  $n > 1$  и вовсе оказалось невозможным. С

помощью длительного выдерживания при повышенной температуре смеси прекурсоров  $\text{BDAI}_2 + \text{PbI}_2 + \text{MAI}$  в стехиометрическом соотношении для  $(\text{BDA})(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$  и  $(\text{BDA})(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  в неполярном растворителе с 5% молекулярного йода в качестве агента массопереноса было обнаружено, что в данной тройной системе в обоих случаях термодинамически устойчивыми являются соединения  $(\text{BDA})\text{PbI}_4$  и  $\text{MAPbI}_3$ , а также примесь непрореагировавшего  $\text{PbI}_2$  (Рисунок 105). Таким образом, катионы 1,4-бутандиаммония и его близкие аналоги (например, пропандиаммония из работы [12]) не могут быть использованы для получения слоистых йодоплюмбатов  $(\text{BDA})\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  с  $n = 4$  из-за неустойчивости данных соединений при  $n > 1$ .

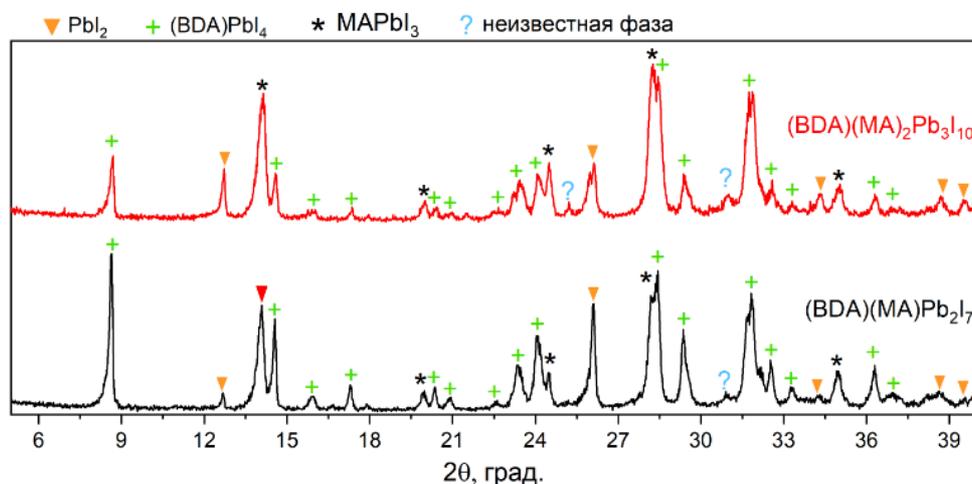


Рисунок 105. Дифрактограмма смеси порошков  $\text{BDAI}_2 + \text{PbI}_2 + \text{MAI}$  в соотношении 1:2:1 (черная линия) и 1:3:2 (красная линия) после 7 суток выдерживания в 5% растворе йода в толуоле при  $70^\circ\text{C}$ .

В отличие от  $(\text{BDA})\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ , фазы состава  $\text{VA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  являются термодинамически стабильными в широком диапазоне  $n$  от 1 до 7. Тем не менее, наличие близких по составу и свойствам представителей одного гомологического ряда приводит к одновременной кристаллизации фаз с близкими значениями  $n$  в процессе растворного синтеза. В данной работе была проведена оптимизация методики синтеза составов  $\text{VA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  с  $n = 2$  и 3 при помощи использования избытка иодида бутиламмония, смещающего равновесие в сторону целевой фазы. В результате был получен ряд практически однофазных образцов в виде пленок (Рисунок 106(а)), которые содержат лишь небольшое количество примеси  $\text{VA}_2\text{PbI}_4$  (« $n1$ »)<sup>7</sup> в составе образца  $n2$ , а также примеси  $n2$  в образце  $n3$  (Рисунок 106(б)).

<sup>7</sup> Здесь и далее по тексту будут использоваться краткие обозначения составов  $\text{VA}_2\text{PbI}_4$  как « $n1$ »,  $\text{VA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$  как « $n2$ » и  $\text{VA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  как « $n3$ ».

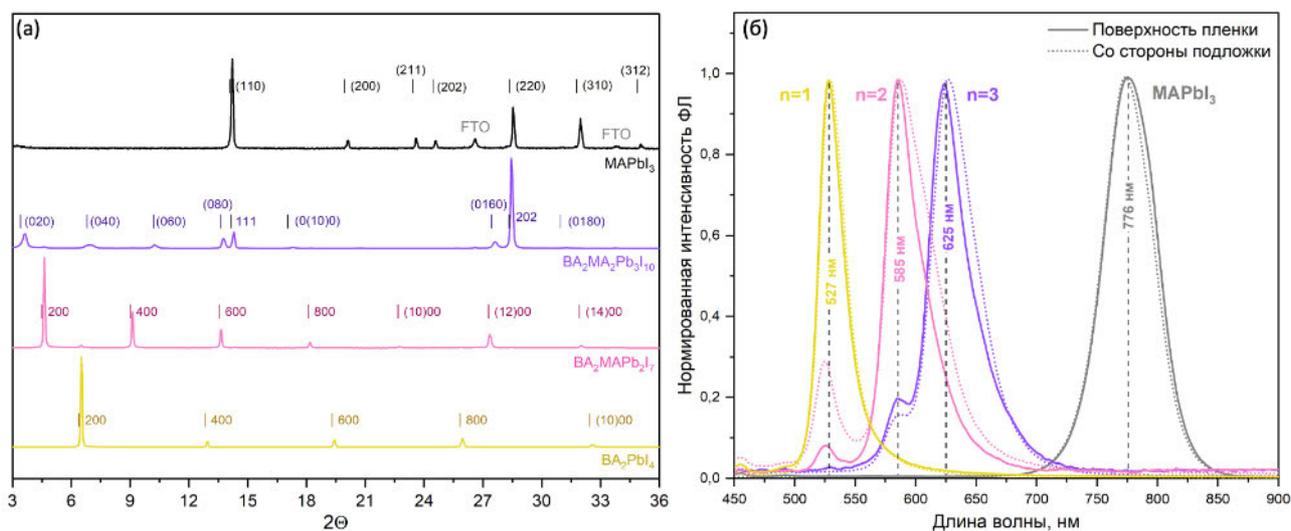


Рисунок 106. Дифрактограммы (а) и спектры ФЛ (б) пленок  $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  с  $n = 1, 2, 3$  и  $MAPbI_3$ , полученных по оптимизированной методике и используемых в дальнейших исследованиях фотостабильности.

Результаты анализа элементного состава образцов по данным РСМА соответствуют стехиометрии каждого соединения с учетом закладываемого избытка иодида бутиламмония при синтезе составов n2 и n3 (Таблица 13).

Таблица 13. Результаты РСМА полученных образцов.

Название образца	Состав	I:Pb (теор.)	I:Pb (эксп.)	Избыток йода при синтезе	Избыток йода по РСМА
n1	$BA_2PbI_4$	4	$3.97 \pm 0.19$	0%	0%
n2	$BA_2MAPb_2I_7$	3,5	$4.18 \pm 0.21$	12%	$16.0 \pm 0.8\%$
n3	$BA_2MA_2Pb_3I_{10}$	3,33(3)	$4.25 \pm 0.21$	24%	$21.3 \pm 1.2\%$
МАРІ	$MAPbI_3$	3	$3.02 \pm 0.15$	0%	0%

### 3.5.2 Фотохимическая стабильность слоистых соединений $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$

По аналогии с описанными выше исследованиями фотостабильности трехмерных перовскитов, в данной части работы были проведены эксперименты по определению сравнительной устойчивости ряда слоистых соединений  $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  с  $n = 1-3$ , а также  $MAPbI_3$  в качестве образца сравнения с использованием методов in-situ фотометрии неполярного растворителя, а также спектроскопии ФЛ. Изучено влияние типа окружающей атмосферы на скорость и механизм фотодеградации слоистых йодоплюмбатов и проведена корректировка описанной выше модели фотолиза перовскитов  $APbI_3$  с учетом особенностей, характерных для класса слоистых галогеноплюмбатов.

Как и трехмерные перовскиты, слоистые йодоплюмбаты являются устойчивыми к

декану при выдерживании пленок в данном растворителе в течение суток в темноте при нагреве 70°C (Приложение Е). Согласно результатам in-situ фотометрии неполярного растворителя в процессе облучения пленок образцов n1, n2 и n3 синим светом наряду с классическим пиком поглощения йода при 520 нм был обнаружен дополнительный растущий пик в спектре поглощения декана над образцами n1 и n2 в области 360 нм, который можно отнести к поглощению полийодида  $I_n^-$  (Рисунок 107(a)) [327].

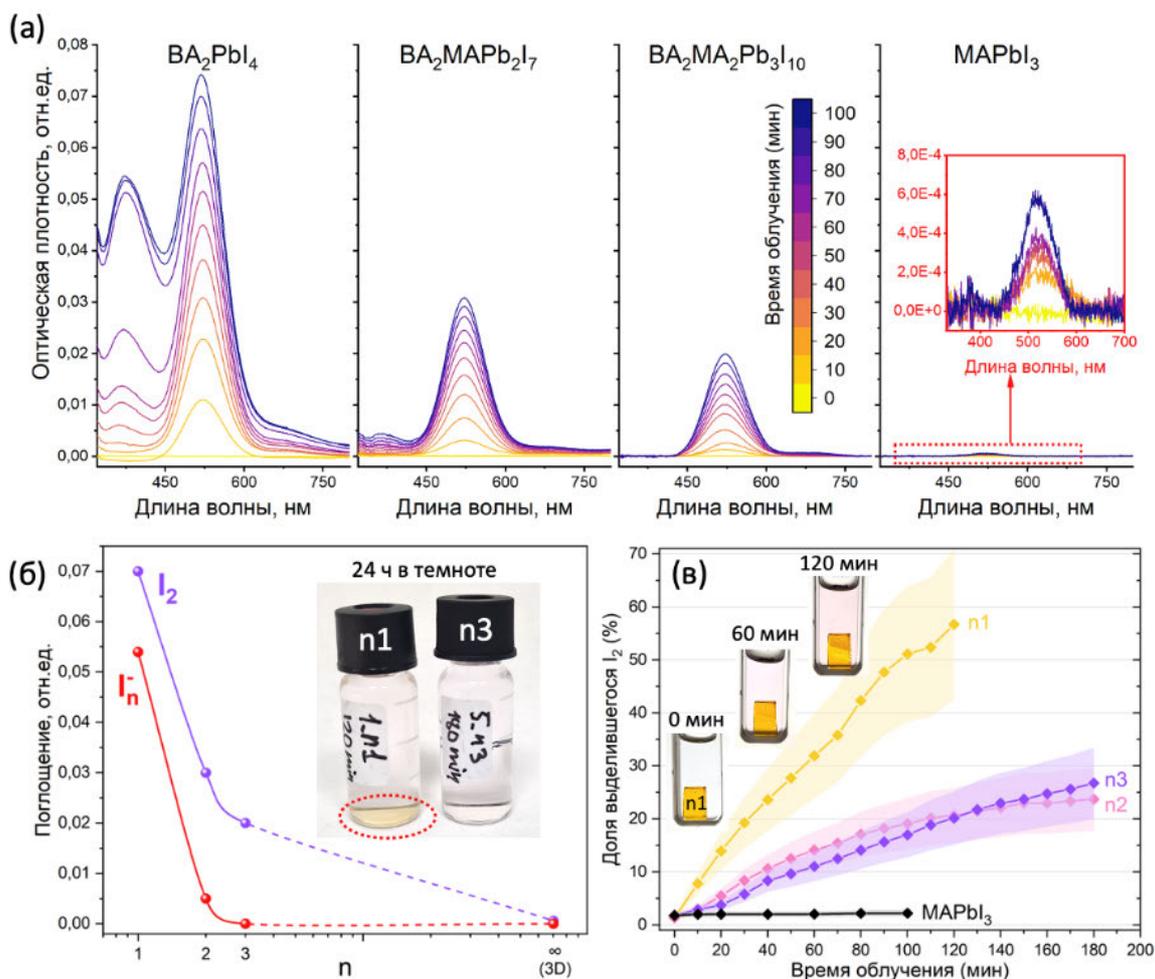


Рисунок 107. (а) Спектры поглощения декана над пленками n1, n2, n3 и  $MAPbI_3$  в процессе их облучения синим светом в течение 100 мин. (б) Зависимость интенсивности пиков поглощения  $I_2$  и  $I_n^-$  от числа слоев n. На вставке изображены растворы декана над n1 и n3 спустя сутки. (в) Доля выделившегося йода из облучаемых пленок n1, n2, n3 и  $MAPbI_3$  в процессе эксперимента. На вставке приведены фотографии кюветы с пленкой n1 и деканом на разных стадиях эксперимента.

Данная особенность в спектрах поглощения указывает на сходство механизмов фотохимической деградации слоистых йодопломбатов и трехмерных  $APbI_3$  перовскитов, в результате которой происходит формирование соответствующих полийодидов. Интересно, что растворение столь полярных соединений в декане практически невозможно, тем не менее,

в случае однослойного йодоплюмбата бутиламмония наблюдается интенсивный пик поглощения при 360 нм и характерная желтизна раствора, которая пропадает спустя несколько часов, а на дне виалы образуется нерастворимый желтый осадок (вставка на рисунке 107(б)). Это можно гипотетически объяснить неравновесным растворением выделяющегося полийодида  $VAI_x$  благодаря наличию неполярных хвостов в молекулах бутиламмония. При этом с увеличением толщины перовскитоподобных слоев  $n$  и появлением в системе полярного катиона  $MA^+$  происходит резкое снижение интенсивности пика на 360 нм вплоть до его отсутствия в случае образцов  $n3$  и  $MAPbI_3$  (Рисунок 107(а, б)). Концентрация и соответственно доля выделяющегося йода также снижается с ростом  $n$ , демонстрируя зависимость фотостабильности данной группы соединений согласно ряду  $MAPbI_3 > n3 \sim n2 > n1$  (Рисунок 107(в)).

Основываясь на ранее описанных в разделе 3.3 данных по фотодеградации перовскитов  $APbI_3$ , стоит ожидать отличий в механизме фотохимической деградации слоистых йодоплюмбатов в среде неполярного растворителя и в газовой атмосфере. Поэтому далее будут приведены результаты исследования фотохимической и термической стабильности 2D перовскитов в инертной атмосфере, а также в атмосфере с различным содержанием кислорода с целью определения влияния данного фактора на скорость и механизм фотодеградации слоистых соединений, что на текущий момент в литературе не описано. Согласно данным оптической спектроскопии поглощения пленок двухслойного йодоплюмбата  $VA_2MAPb_2I_7$ , подвергшихся облучению в среде декана и в атмосфере сухого воздуха, было обнаружено, что скорость фотодеградации данного соединения в сухом воздухе на порядок превышает аналогичную скорость в декане. Более того, в случае воздушной атмосферы одновременно с падением оптической плотности в области экситонного поглощения  $n2$  (2.1-2.3 эВ) наблюдается рост оптической плотности в области поглощения фазы  $PbI_2$  (2.4-2.5 эВ), которого нет в образце, облученном в декане (Рисунок 108(а)). Обнаружено, что сильное ускорение фотодеградации в воздушной атмосфере происходит для всех слоистых йодоплюмбатов вне зависимости от катионного состава и толщины перовскитоподобного слоя  $n$ , в то время как 3D перовскиты демонстрируют лишь начальную стадию деградации с образованием  $PbI_2$  (Рисунок 108(б, в)). При проведении аналогичного эксперимента в инертной атмосфере и слоистые и трехмерные перовскиты сохраняют свою исходную окраску даже спустя 16 часов облучения видимым светом (Рисунок 108(г, д)). Более интенсивная деградация слоистых соединений в окислительной атмосфере, вероятнее всего, связана с наличием большего количества путей диффузии молекул кислорода в слоистой структуре (вставка на рисунке 108(а)).

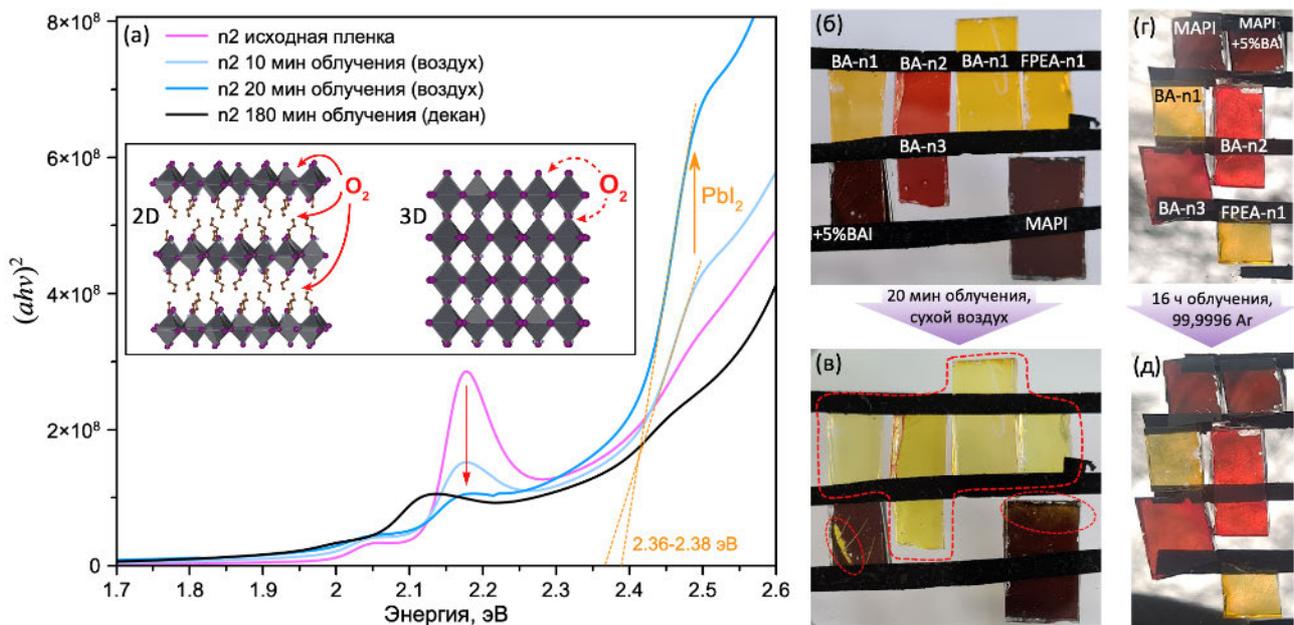


Рисунок 108. (а) Спектры поглощения пленок n2 до и после фотодегградации в среде декана и в сухом воздухе, построенные в координатах Тауца ( $\alpha = A/l$ , где  $l$  – толщина пленки перовскита в см,  $A$  – оптическая плотность,  $h\nu$  – энергия фотонов в эВ). На вставке схематично изображены пути диффузии  $O_2$  в слоистую и трехмерную структуру. (б-д) Фотографии пленок слоистых и трехмерных йодоплюмбатов различного состава до (б, г) и после облучения синим светодиодом мощностью  $100 \text{ мВт/см}^2$  в атмосфере сухого воздуха 20 мин (в) и в инертной атмосфере 16 ч (д). «FPEA-n1» - однослойный перовскит с катионом 4-фтор-фенилэтиламмония. «MAPi+5%BAI» - перовскит  $\text{MAPbI}_3$  с добавкой 5% BAI в раствор.

Данные РФА подтверждают критическое влияние кислорода на скорость и механизм фотодегградации слоистых перовскитов. Так, интенсивное разрушение образца n1 до фазы  $\text{PbI}_2$  наблюдается при содержании всего 70 ppm  $O_2$  в атмосфере (Рисунок 109(а)). При облучении образца на воздухе в течение всего 5 часов, на дифрактограмме присутствуют лишь следовые количества фаз n1 и  $\text{PbI}_2$ , тогда как снижение содержания кислорода до  $< 10$  ppm позволяет значительно замедлить скорость фотолиза материала. Данные наблюдения указывают на близость механизмов фотохимической деградации слоистых и трехмерных перовскитов как в присутствии кислорода, так и в инертной атмосфере. Однако, в отличие от трехмерного перовскита  $\text{MAPbI}_3$ , в процессе бескислородного фотолиза однослойного  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  все равно происходит образование иодида свинца, что указывает на некоторые отличия в механизмах фотолиза данных соединений (Рисунок 109(б)).

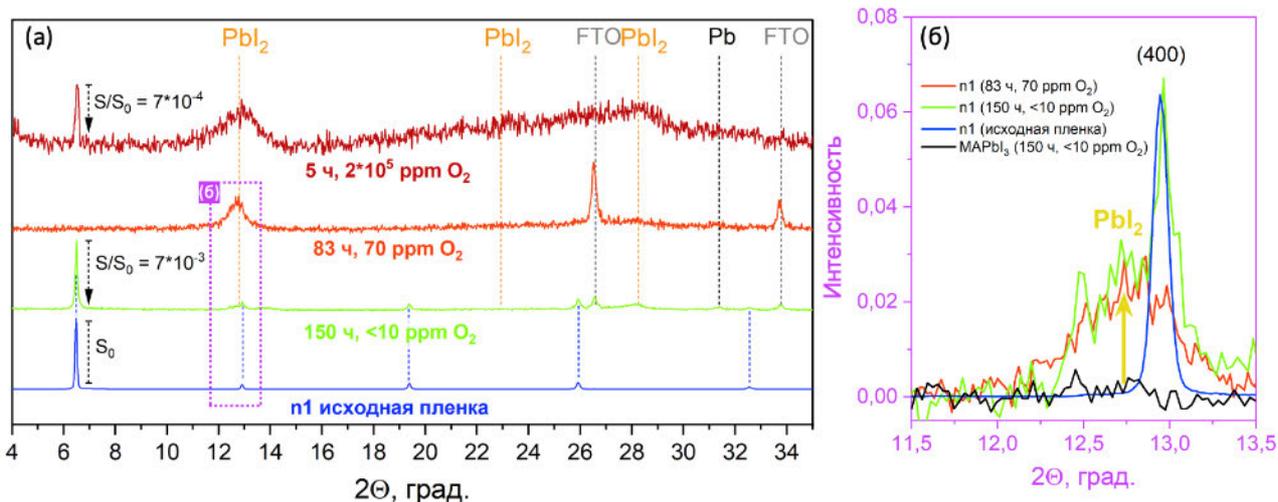


Рисунок 109. (а) Диффрактограммы пленок  $VA_2PbI_4$  до и после воздействия видимого света мощностью  $100 \text{ мВт/см}^2$  в атмосфере с разным содержанием кислорода. « $S/S_0$ » - падение площади рефлекса (200) фазы n1 относительно исходной. (б) Увеличенная область диффрактограмм n1 до и после деградации в инертной атмосфере и при 70 ppm  $O_2$ , а также диффрактограммы  $MAPbI_3$  после 150 ч облучения в инертной атмосфере.

Далее было проведено сравнительное исследование термической и фотостабильности ряда образцов n1, n2, n3 и  $MAPbI_3$  с помощью спектроскопии ФЛ по методике, описанной в разделе 2.4.5, результаты которого представлены на рисунке 110. Согласно полученным данным по фотостабильности в инертной атмосфере было обнаружено, что устойчивость слоистых перовскитов к видимому свету зависит от толщины перовскитоподобных слоев и немонотонно с максимумом около  $n = 3$ :  $n1 < n2 \sim MAPbI_3 < n3$  (Рисунок 110(а)). Данная закономерность не согласуется с полученной ранее методом фотометрии неполярного растворителя:  $n1 < n2 \sim n3 \ll MAPbI_3$  (Рисунок 107), что, вероятно, связано с присутствием в декане растворенных молекул кислорода, вовлекаемых в процесс фотолиза слоистых соединений. Это предположение подтверждается данными спектроскопии ФЛ, полученными при облучении образцов в атмосфере с 70 ppm  $O_2$  (Рисунок 110(а)). Видно, что в случае окислительной среды фотостабильность всех слоистых йодоплюмбатов ниже, чем аналогичный показатель для  $MAPbI_3$ . При этом наблюдается значительное увеличение интенсивности ФЛ перовскитов  $MAPbI_3$  и n3 относительно исходной, что можно объяснить модификацией поверхности пленок йодоплюмбатов через взаимодействие поверхностных дефектов с молекулярным кислородом. В случае однослойного перовскита данный эффект не проявляется либо полностью перекрывается сопутствующей окислительной фотодegradацией материала. Также для того, чтобы подтвердить воспроизводимость наблюдаемых закономерностей в инертной атмосфере, в данной работе все измерения повторялись в тех же или максимально близких условиях (Приложение Ж).

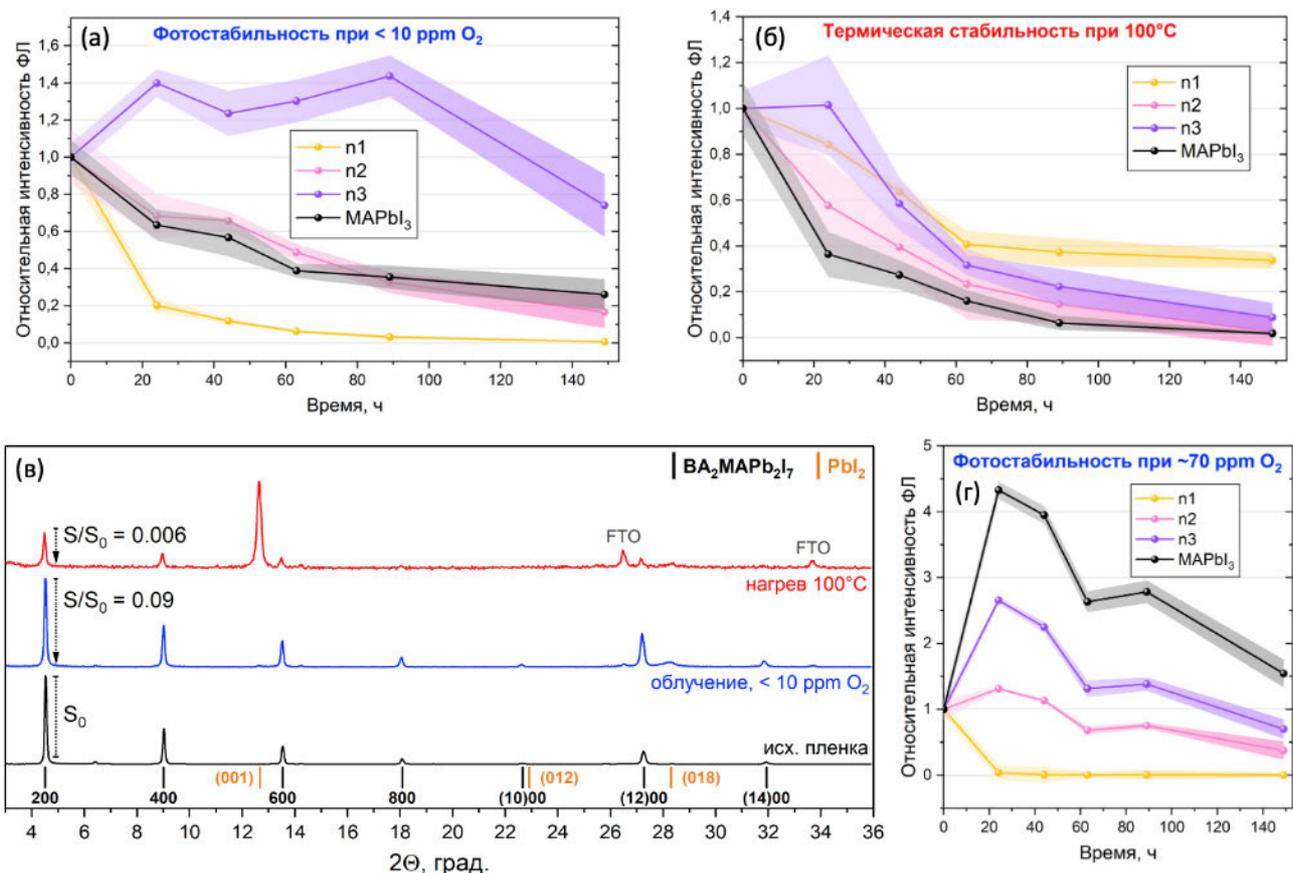
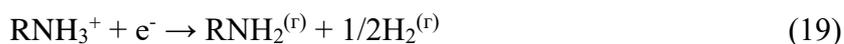


Рисунок 110. (а, б, г) Зависимость интенсивности спектров ФЛ образцов n1, n2, n3 и MAPbI<sub>3</sub> в процессе воздействия видимого света в атмосфере с  $< 10 \text{ ppm O}_2$  (а) и в атмосфере с  $70 \text{ ppm O}_2$  (г), а также в процессе нагрева при  $100^\circ\text{C}$  (б). (в) Дифрактограммы пленки n2 до и после 150 ч облучения (синий) и нагрева (красный) в инертной атмосфере.

В отличие от результатов по фотостабильности, в случае термообработки перовскитных пленок ярко выраженного различия в стабильности оптических свойств перовскитов разного состава не наблюдается (Рисунок 110(б)). При этом чуть более устойчивым соединением является однослойный  $\text{VA}_2\text{PbI}_4$ , в то время как MAPbI<sub>3</sub> проявляется наименьшую термостабильность, что связано с более высокой летучестью продуктов распада, а именно метиламина по сравнению с бутиламино (давление паров  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  при  $20^\circ\text{C} = 186,1 \text{ кПа}$ , для  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  давление =  $9,1 \text{ кПа}$ ). По данным рентгеновской дифракции двухслойного йодоплюмбата до и после деградации наблюдается присутствие большого количества фазы  $\text{PbI}_2$  в случае термодегradации и отсутствие каких-либо примесей новых фаз в случае фотолиза материала (Рисунок 110(в)).

Таким образом, в данной работе было впервые проведено исследование фотохимической стабильности слоистых соединений  $\text{VA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  в различных условиях и режимах и было обнаружено, что данное семейство соединений обладает немонотонной зависимостью фотостабильности от числа n в условиях инертной атмосферы, демонстрируя максимум в

области  $n = 3$ . Также было продемонстрировано критическое влияние кислорода на механизм, глубину и скорость протекания фотодегradации слоистых перовскитов. Данный эффект был ранее продемонстрирован для аналогов перовскита  $APbI_3$ , однако в случае слоистых соединений интенсивность фотоокисления гораздо более высокая, что, вероятнее всего, связано со структурными особенностями данного класса соединений. С точки зрения механизмов деградации было обнаружено, что термический распад происходит по механизму высвобождения летучих продуктов, таких как бутиламин, метиламин и йодоводород и кристаллизации фазы  $PbI_2$  (описано в разделе 3.4.1). В случае фотохимической деградации в окислительной атмосфере механизм также аналогичен трехмерным аналогам (раздел 3.4.2) и сопровождается депротонированием органических катионов с образованием фазы  $PbI_2$ . Однако в случае фотолиза в инертной атмосфере наблюдаются отличия в образующихся продуктах распада: вместо  $Pb^0$  формируется фаза  $PbI_2$ . Предполагается, что это обусловлено топологическими ограничениями для миграции атомов свинца по слоистой структуре и их скоплению в достаточно устойчивые кластеры свинца. Вместо этого, вероятнее всего протекает реакция восстановления катиона фотовозбужденным электроном согласно полуреакции:



Энергетика и скорость данного процесса будут зависеть от энергии фотовозбужденного электрона, которая растет с уменьшением числа  $n$  (с увеличением  $E_g$  материала), что и наблюдается в случае скорости фотолиза слоистых йодоплюмбатов согласно ряду  $n1 > n2 > n3$  ( $n1$  деградирует быстрее всех).

Из всего вышесказанного можно было бы заключить, что использование слоистых йодоплюмбатов с  $n > 2$  является перспективным подходом к увеличению стабильности ПСЭ. Однако данный класс материалов обладает рядом существенных недостатков: низкая проводимость в одном из направлений, сложность синтеза материалов заданного состава и необходимость ориентации перовскитоподобных слоев вертикально относительно подложки. Благодаря зарубежным коллегам из Университета Павии (Италия) было собрано две серии ПСЭ на основе  $MAPbI_3$  и  $BA_2MA_2Pb_3I_{10}$  с архитектурой FTO/PTAA/перовскит/PCBM/VSP/Ag. В результате экспериментов установлено, что использование в качестве светопоглощающего слоя трехслойного йодоплюмбата бутиламмония приводит к снижению КПД устройств на порядок главным образом из-за крайне низких значений тока короткого замыкания (Рисунок 111). Низкие значения плотности тока являются прямым следствием плохой проводимости материалов и интерфейсов в устройстве, которые в данном случае по большей части связаны с качеством светопоглощающего слоя. Также на рисунке 111 видно, что облучение ПСЭ в

окислительной среде приводит к дальнейшему снижению плотности тока ПСЭ- $n3$  и падению КПД с 1% до 0.5% за 30 минут, в то время как ПСЭ- $\text{MAPbI}_3$  даже демонстрируют рост  $V_{oc}$  и КПД с 9 до 10%.

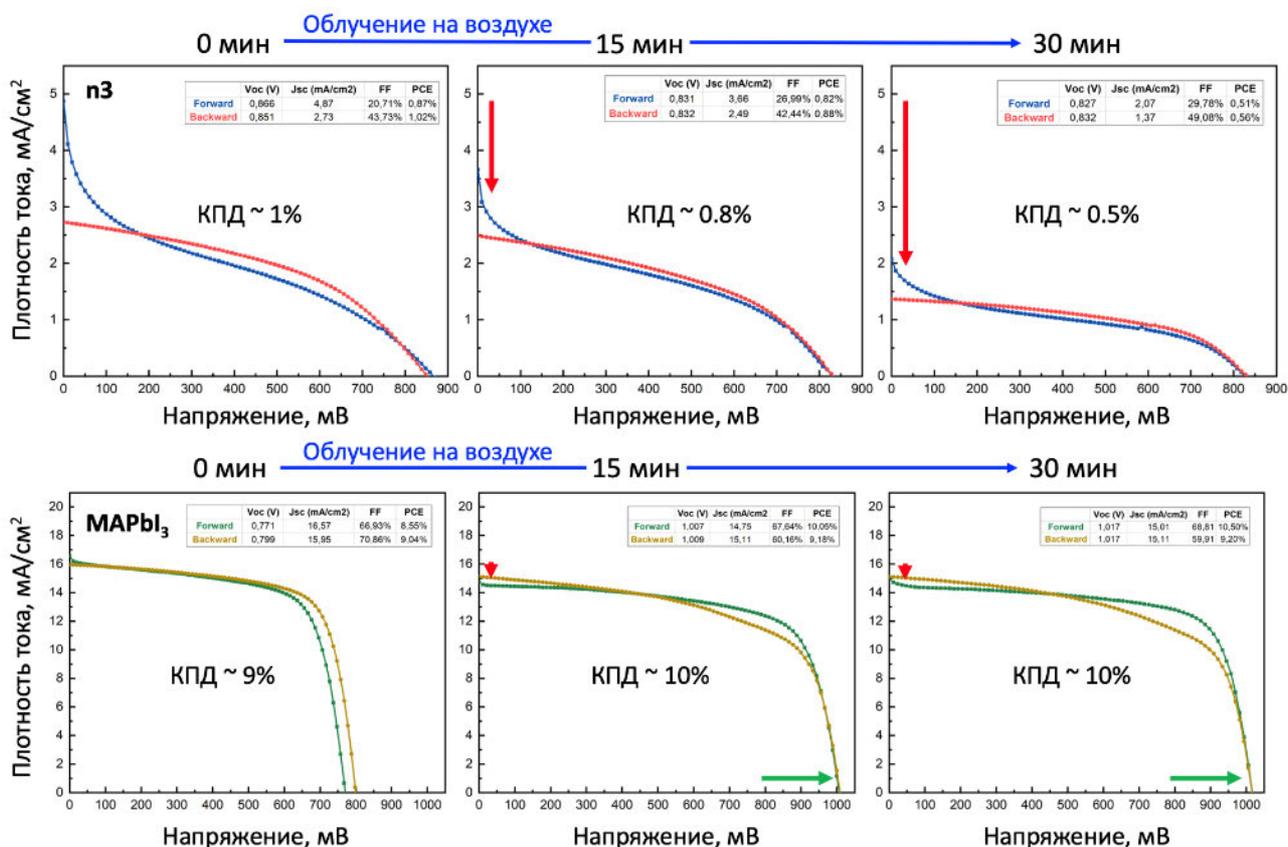


Рисунок 111. Вольтамперные характеристики ПСЭ на основе  $n3$  (сверху) и  $\text{MAPbI}_3$  (снизу) на разных стадиях эксперимента по фотостабильности устройств на воздухе.

Таким образом, использование слоистых йодоплюмбатов в качестве более стабильной альтернативы трехмерным перовскитам в настоящий момент является крайне сложной задачей в первую очередь с точки зрения низкой эффективности устройств на основе слоистых соединений. Для решения данной задачи необходимо проведение дополнительных исследований и разработок синтетических подходов к получению однофазных ориентированных пленок, что не входит в рамки данной работы. Поэтому более простым в реализации и перспективным подходом является поверхностная или объемная пассивация трехмерных перовскитов.

### 3.5.3 Использование химической модификации перовскитов $\text{APbI}_3$ для повышения их стабильности

В данной работе проведено тестирование эффективности химической модификации пленок перовскита  $\text{APbI}_3$  для повышения стабильности как перовскитного материала, так и

ПСЭ на его основе. Введение модификатора в материал проводилось двумя способами: (1) пассивация поверхности готовой пленки и (2) добавление некоторого количества модификатора в раствор перовскита. В обоих случаях выбор модификатора, как было описано в обзоре литературы, должен основываться на таких факторах, как (а) сродство функциональной группы или групп к поверхности перовскита, (б) способность формирования плотного непроницаемого и инертного слоя для продуктов распада перовскита (в случае поверхностной пассивации), (в) отсутствие диффузии молекул модификатора внутри поликристаллического перовскитного материала, (г) минимальное снижение электронной и/или дырочной проводимости через слой модификатора, (д) сохранение или увеличение исходного размера зерен в пленке перовскита. Еще один фактор, влияние которого на данный момент практически не изучено – это способность образования кристаллических фаз модификатора с компонентами перовскита. С одной стороны, формирование побочных продуктов может приводить к изменению стехиометрии перовскита, а сама примесная фаза может иметь низкую стабильность и инициировать тем самым глубокую деградацию перовскитного материала. С другой стороны, формирование гетероструктуры может нести и полезную функцию в случае, если примесная фаза является более стабильной, чем перовскит, и может выступать в роли барьера.

Основываясь на перечисленных выше критериях, в данной работе было выбрано два типа модификатора – соли аммония (иодид бутиламмония - ВАИ и иодид 1,4-бутандиаммония – ВДАI<sub>2</sub>) и полифункциональные цвиттер-ионы (мельдоний и L-карнитин, Рисунок 112). Добавки солей аммония нацелены на пассивацию поверхностных вакансий по органическому катиону и галогенид-аниону в пленке перовскита. Введение ВДАI<sub>2</sub> осуществлялось только в объем перовскита, ВАИ вводили обоими способами. Это связано в первую очередь с низкой растворимостью ВДАI<sub>2</sub> в изопропанол, используемом для поверхностной пассивации пленок. Вторую группу модификаторов наносили только на поверхность, поскольку растворимость данных цвиттер-ионов в растворе перовскита была недостаточна. Данный тип модификаторов может пассивировать катионные и анионные вакансии, а также недокоординированные атомы свинца.

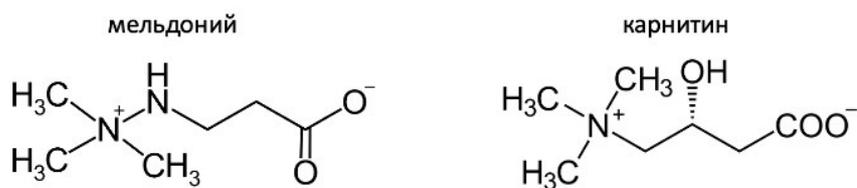


Рисунок 112. Структурные формулы мельдония и L-карнитина.

### 3.5.3.1 Соли аммония в качестве объемных пассиваторов гибридных перовскитов

Для изучения влияния добавки соли аммония в объем перовскита были получены пленки  $\text{MAPbI}_3$  с 5% сверхстехиометрического количества  $\text{BAI}$  или  $\text{BDAI}_2$ . Спектры ФЛ полученных образцов практически не претерпевают изменений в интенсивности и ширине полосы, в то время как положение пика эмиссии пленок с добавкой демонстрирует небольшой синий сдвиг на 6 нм в случае  $\text{BDA}$  и на 12 нм в случае  $\text{BA}$  (Рисунок 113(а)). Фазовый состав образцов, а также положение рефлексов не претерпевают изменений, однако происходит заметное уширение всех рефлексов фазы перовскита в 2 раза для образца с добавкой  $\text{BDAI}_2$  и в 3 раза для образца с  $\text{BAI}$  (Рисунок 113(б)). Уширение рефлексов связано с уменьшением среднего размера зерен образцов с добавками (Приложение И). В таблице 14 приведены значения средних размеров зерен по данным РЭМ, а также рассчитанные по рефлексу (110) размеры области когерентного рассеяния (ОКР). Во всех случаях размеры ОКР занижены относительно размера зерен, что в целом согласуется с литературными данными о возможности существования внутри зерен перовскита более мелких доменов [175].

Таблица 14. Средние значения размера зерен и размеры ОКР для образцов перовскита.

Состав перовскита	$\text{MAPi}$	$\text{MAPi} + 5\% \text{BAI}$	$\text{MAPi} + 5\% \text{BDAI}_2$
Средний размер зерен, нм	$144 \pm 52$	$46 \pm 15$	$64 \pm 18$
Размер ОКР по рефлексу (110), нм	$\sim 83$	$\sim 25$	$\sim 36$

При этом стабильность данных образцов, определяемая по спектроскопии ФЛ, меняется в противоположные стороны относительно образца сравнения  $\text{MAPbI}_3$  (далее  $\text{MAPi}$ ) как в случае фотооблучения, так и в случае термообработки (Рисунок 113(в, г)). Так, добавка  $\text{BAI}$  приводит к значительному снижению интенсивности ФЛ перовскита, в то время как добавка  $\text{BDAI}_2$  позволяет сохранить 90% сигнала ФЛ даже спустя 150 ч облучения или нагрева. Интересно отметить, что данная закономерность также выполняется для однослойных йодоплюмбатов с соответствующим катионом:  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  имеет более низкую фотостабильность, чем  $\text{MAPi}$ , а  $(\text{BDA})\text{PbI}_4$ , наоборот, демонстрирует рост интенсивности ФЛ. Исходя из этого можно предположить, что использование добавки бутандиаммония может повысить стабильность ПСЭ.

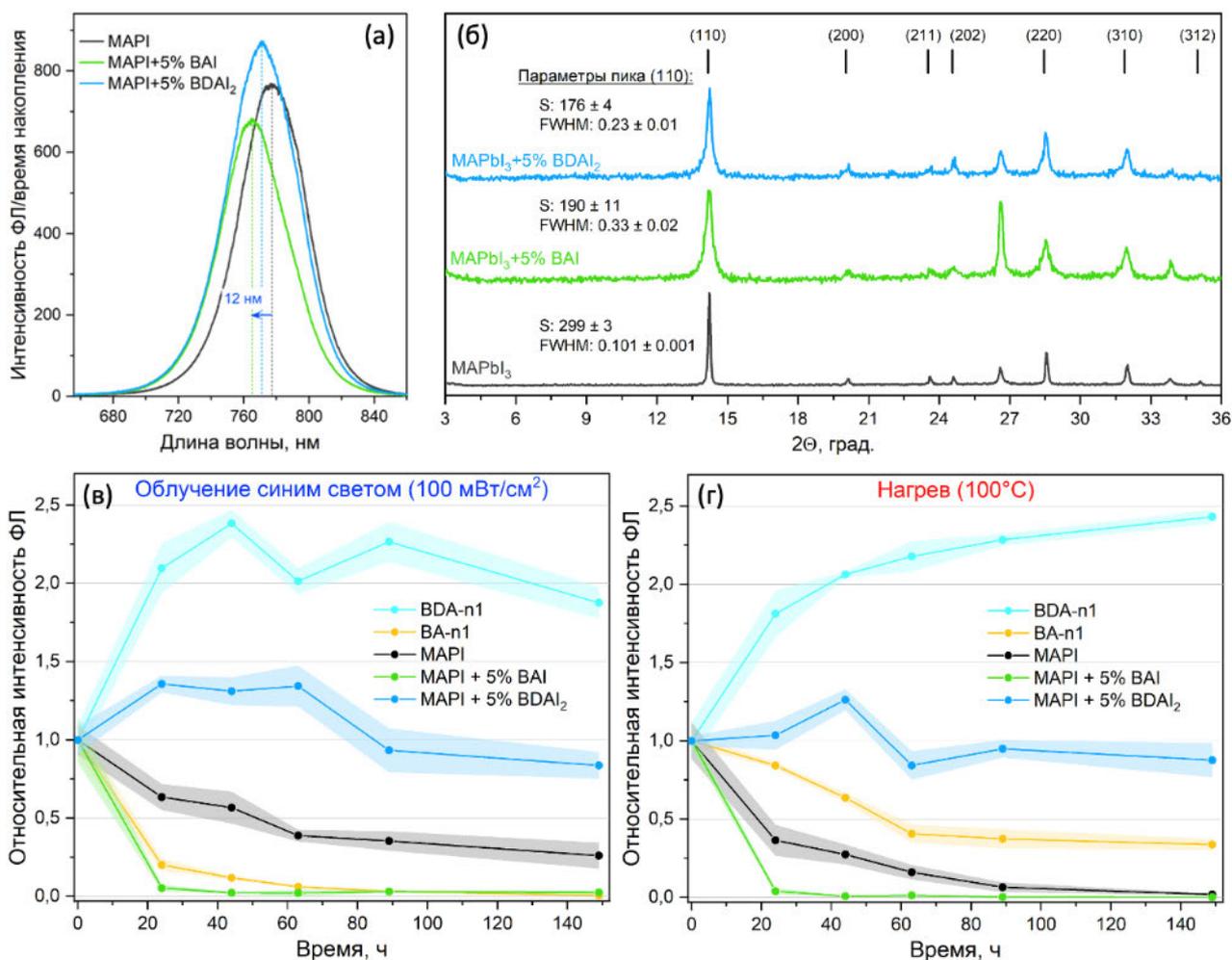


Рисунок 113. (а) Спектры ФЛ, нормированные на время накопления сигнала, образцов MAPi, MAPi+5%BAI, MAPi+5%BDAI<sub>2</sub>. (б) Дифрактограммы соответствующих пленок с указанием параметров пика (110) – площади (S) и ширины (FWHM). (в, г) Результаты фотостабильности (в) и термической стабильности (г) пленок MAPi с пассиваторами и без, а также однослойных йодоплюмбатов BA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (BA-n1) и (BDA)PbI<sub>4</sub> (BDA-n1).

Для проверки данной гипотезы была собрана серия солнечных элементов с добавками BDAI<sub>2</sub> (2.5, 5 и 7.5%) и BAI (5%) в раствор перовскита MAPbPbI<sub>3</sub>, а также несколько элементов с поверхностной пассивацией пленки раствором BAI в изопропанол. По результатам измерения ВАХ (Приложение К) и КПД элементов (Рисунок 114) было обнаружено, что эффективность преобразования солнечного света в электричество монотонно снижается при увеличении количества добавки BDAI<sub>2</sub>, а использование добавки BAI еще сильнее ухудшает КПД устройства. Важно отметить, что снижение КПД во всех исследуемых элементах происходит в основном из-за снижения фактора заполнения ВАХ (FF), который напрямую связан с последовательным и шунтирующим сопротивлением в солнечном элементе. Снижение FF в данной серии ПСЭ и характерная форма ВАХ (Приложение К) вероятнее всего свидетельствует об увеличении последовательного сопротивления в

устройстве из-за ухудшения проводимости перовскитного материала с добавкой в объем.

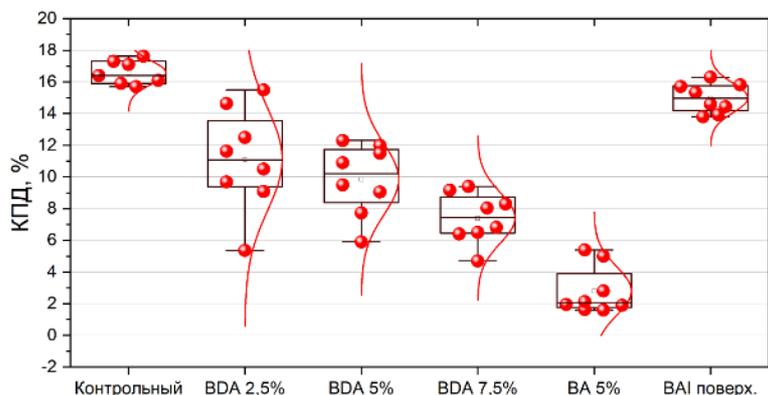


Рисунок 114. Диаграмма размаха КПД ПСЭ на основе пленок  $\text{MAFAPbI}_3$  с разным содержанием добавки  $\text{BDAI}_2$  и  $\text{BAI}$ , а также поверхностно-пассивированного перовскита иодидом бутиламмония.

Более детальный анализ структуры и оптоэлектронных свойств модифицированного перовскита выявил изменения обоих показателей при введении в объем материала добавки иодида бутандиаммония. Согласно результатам рентгеновской дифракции положение рефлексов фазы перовскита практически не изменяется, что говорит о сохранении параметров решетки и отсутствии легирования крупными органическими катионами (Рисунок 115(a)).

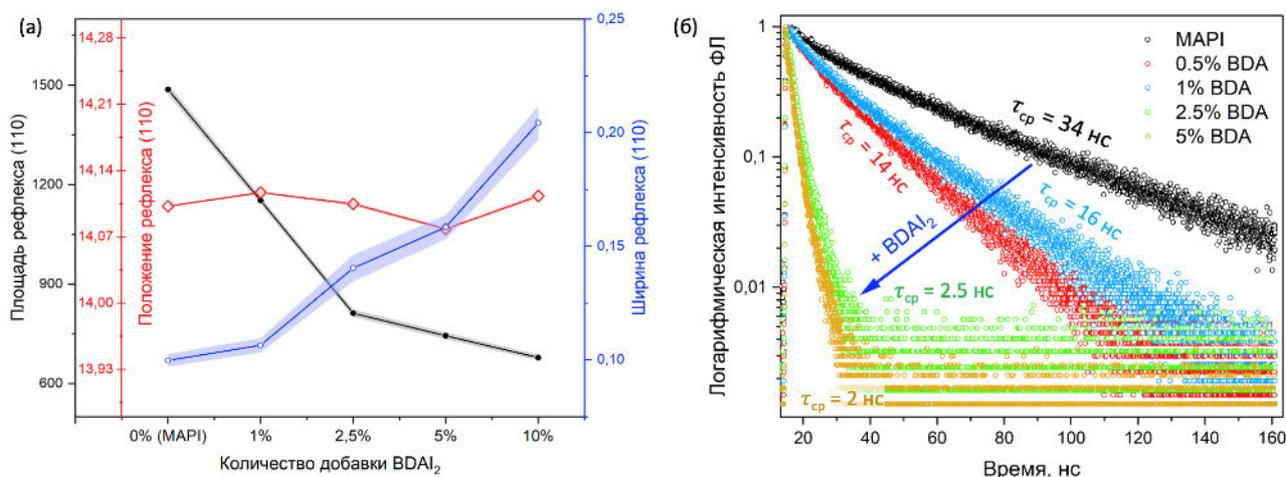


Рисунок 115. (а) Параметры рефлекса (110) перовскита  $\text{MAFAPbI}_3$ : площадь, уширение и положение, в зависимости от количества добавки  $\text{BDAI}_2$  в объем перовскита. (б) Кинетики затухания ФЛ  $\text{MApbi}_3$  с разным содержанием  $\text{BDAI}_2$  и без добавки.  $\tau_{\text{ср}}$  – среднее время жизни носителей заряда.

Однако наблюдается заметное уменьшение площади рефлекса (110) и рост его уширения при увеличении количества добавки  $\text{BDAI}_2$ . Это свидетельствует о снижении кристалличности материала и должно приводить к ухудшению электрон-транспортных характеристик полупроводникового перовскита. Действительно, по результатам

времяразрешенной ФЛ наблюдается значительное снижение времени жизни носителей заряда при увеличении количества добавки  $BDAI_2$  (Рисунок 115(б)).

Поскольку в собранной серии солнечных элементов наиболее эффективными помимо контрольных устройств являются ПСЭ с 2.5% BDA, было решено изучить долговременную стабильность герметизированных в инертной атмосфере устройств в условиях непрерывного облучения симулятором солнечного света и окружающей температуры около  $25^{\circ}C$  (Рисунок 116). Как видно из представленных диаграмм размаха, все контрольные ПСЭ кроме одного демонстрируют увеличение КПД в течение как минимум первых 300 ч облучения. Элементы с добавкой BDA, в свою очередь, не проявляют в данных условиях рост КПД, но сохраняют среднее значение эффективности на одном уровне. В этой группе устройств также один из элементов подвергся быстрой деградации в течение первых 50 ч эксперимента.

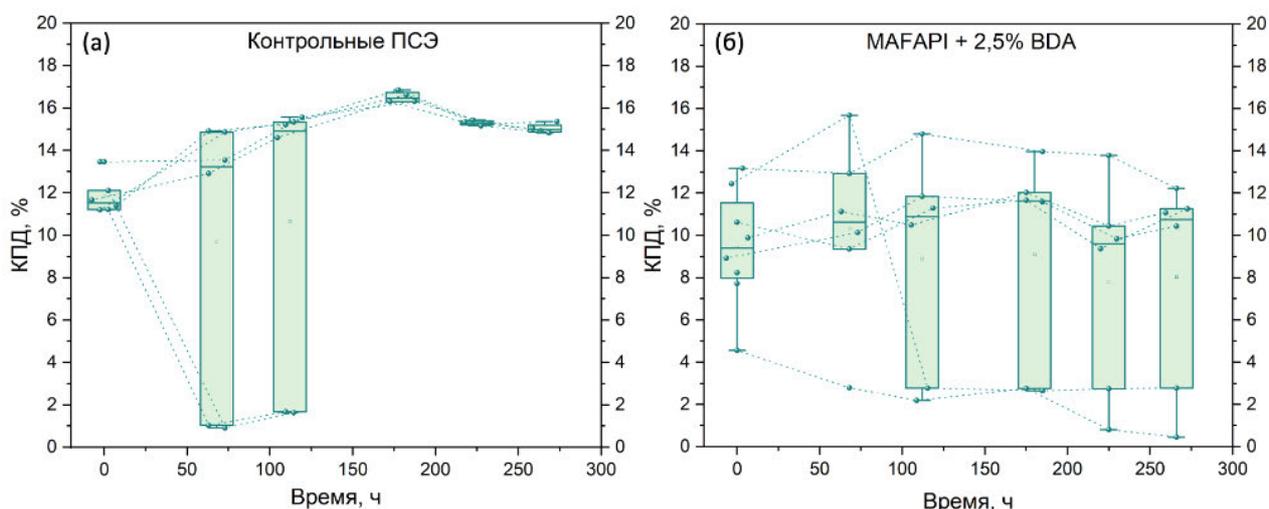


Рисунок 116. Эксплуатационная стабильность ПСЭ на основе  $MAFAPbI_3$  (а) и  $MAFAPbI_3+2.5\%BDA$  (б) в условиях непрерывного облучения и температуры  $\sim 25^{\circ}C$ .

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что введение модификаторов в объем гибридных йодоплюмбатов приводит к ухудшению транспортных свойств материала, что приводит к ухудшению КПД солнечных элементов. Для того, чтобы модификатор не ухудшал свойства светопоглощающего материала, необходимо использовать малые добавки в количестве не более 1%. Однако столь малые количества модификатора практически не влияют на фотостабильность гибридных йодоплюмбатов различного катионного состава (Рисунок 117).

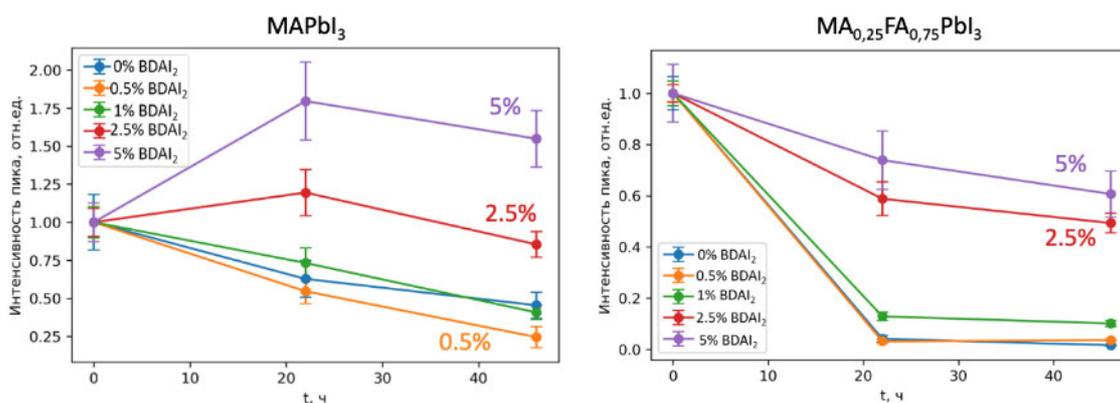


Рисунок 117. Сравнительная фотостабильность фотолюминесценции пленок MAPbI<sub>3</sub> (слева) и MAFAPI (справа) в инертной атмосфере с разным количеством добавки BDAI<sub>2</sub>.

Поэтому более перспективным подходом является поверхностная пассивация пленок перовскита. В пользу этого утверждения выступают результаты о практически полном сохранении КПД устройств, пассивированных сверху иодидом бутиламмония (Рисунок 114). В силу этого, заключительным подразделом данной диссертации стало исследование влияния поверхностной пассивации такими цвиттер-ионами, как мельдоний и L-карнитин, на свойства гибридных йодоплюмбатов и их стабильность, а также КПД и стабильность ПСЭ на основе полученных материалов.

### 3.5.3.2 Бифункциональные молекулы в качестве поверхностных пассиваторов гибридных перовскитов

В отличие от добавок ВАI и BDAI<sub>2</sub> в объем перовскита, в случае поверхностной пассивации пленок MAPbI<sub>3</sub> и MAFAPI наблюдается рост интенсивности полосы эмиссии, что указывает на уменьшение вклада безызлучательной рекомбинации в пассивированных материалах (Рисунок 118(а, б)). При этом средний размер зерен перовскита не претерпевает изменений, а поверхность пленки выглядит более гладкой (Рисунок 118(в, г)). По данным РФА после нанесения раствора мельдония в спирте не наблюдается ни формирования примесных фаз, ни уширения или сдвига рефлексов перовскитов разного катионного состава (Рисунок 118(д, е)).

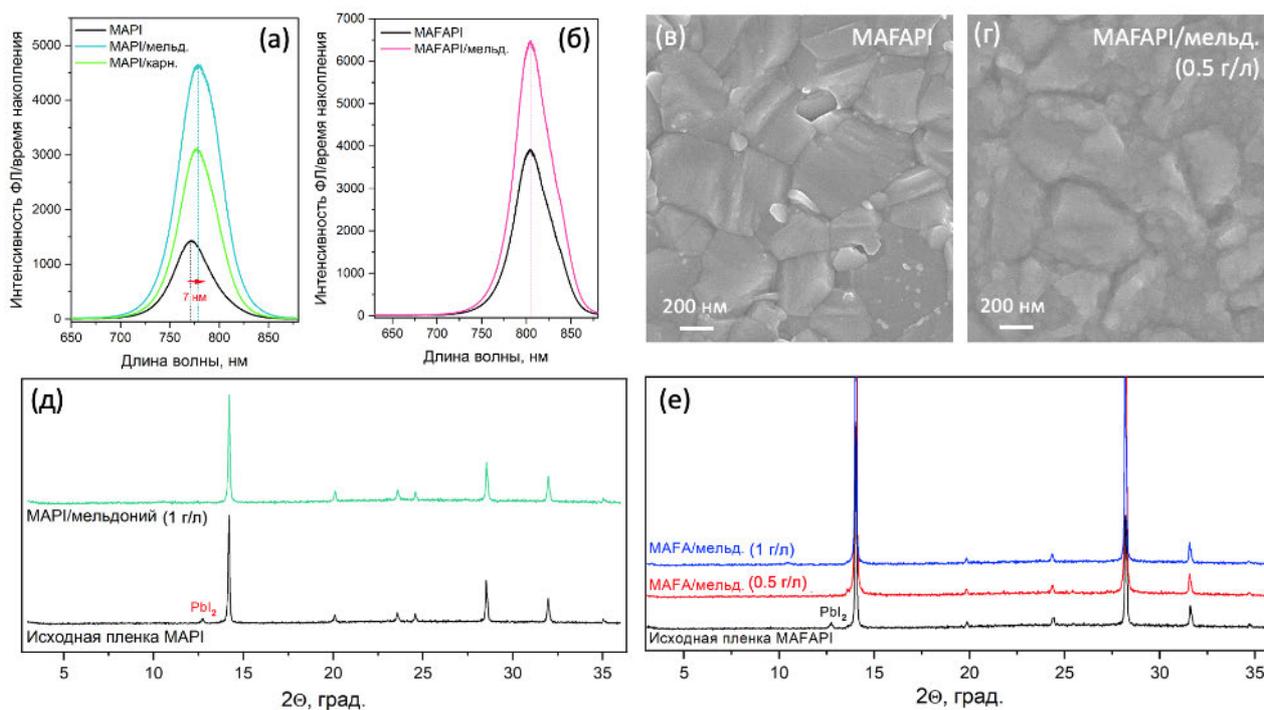


Рисунок 118. (а, б) Спектры ФЛ пленок MAPi (а) и MAFAPI (б) до и после пассивации мeldonием и L-карнитином. (в, г) Изображения РЭМ поверхности пленки MAFAPI до (в) и после (г) нанесения раствора мeldonия 0.5 г/л. (д, е) Дифрактограммы пленок MAPi (д) и MAFAPI (е) без пассивации мeldonием и пассивированных растворами указанных концентраций.

При исследовании фотохимической и термической стабильности пленок MAPi и MAFAPI, пассивированных мeldonием, методом спектроскопии ФЛ было обнаружено, что во всех случаях стабильность обоих материалов возрастает (Рисунок 119(а, б)). По результатам РФА пленок, пассивированных мeldonием, после 84 часов облучения видимым светом было также обнаружено уменьшение содержания твердофазного продукта распада перовскита (в случае MAPi это Pb, в случае MAFAPI – PbI<sub>2</sub>) при более высокой концентрации пассиватора (Рисунок 119(в, г)). Более того, было проведено тестирование пленок MAPi, пассивированных L-карнитином, методом фотометрии неполярного растворителя при облучении видимым светом. Согласно полученным результатам, пассивация L-карнитином способствует замедлению выхода молекулярного йода из пленки перовскита, что может быть связано как с низкой проницаемостью пассивирующего покрытия к продуктам распада перовскита, так и с увеличением собственной фотохимической стабильности перовскита благодаря пассивации (Приложение Л).

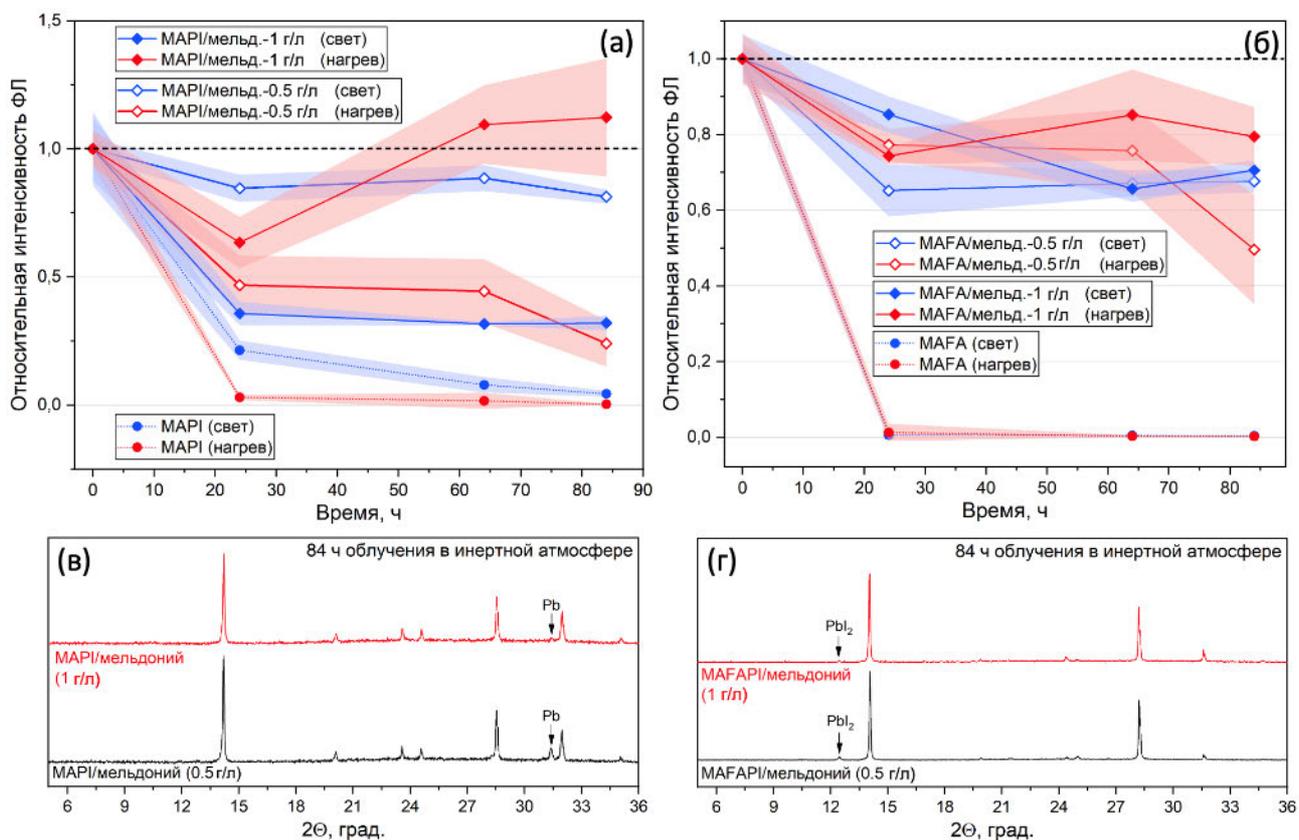


Рисунок 119. (а, б) Результаты термической (красный) и фотохимической (синий) стабильности пленок MAPi/мельдоний (а) и MAFAPi/мельдоний (б) в инертной атмосфере. (в, г) Дифрактограммы пленок MAPi (в) и MAFAPi (г), пассивированных разной концентрацией мельдония, после 84 часов облучения в инертной атмосфере.

Таким образом, по совокупности результатов было показано, что и мельдоний и L-карнитин повышают фотохимическую и в некоторых случаях термическую стабильность гибридных йодоплюмбатов. Поэтому далее была проведена сборка тестовых ПСЭ на основе смешаннокатионного MAFAPi с использованием обоих типов пассиваторов. Концентрация пассиваторов была выбрана чуть меньшая, чем в экспериментах с пленками перовскита, поскольку в ходе работы было обнаружено, что слишком толстые покрытия мельдония приводят к снижению КПД устройств из-за снижения проводимости через интерфейс перовскит/ДППМ. В результате было показано, что вся серия элементов имеет близкие значения КПД в пределах 11-15% (Рисунок 120). А результаты долговременной стабильности данных устройств продемонстрировали достаточно высокую устойчивость всех устройств с пассиватором в течение всей продолжительности эксперимента (500 ч), в то время как часть контрольных образцов подверглась деградации уже спустя 50 часов облучения (Рисунок 121).

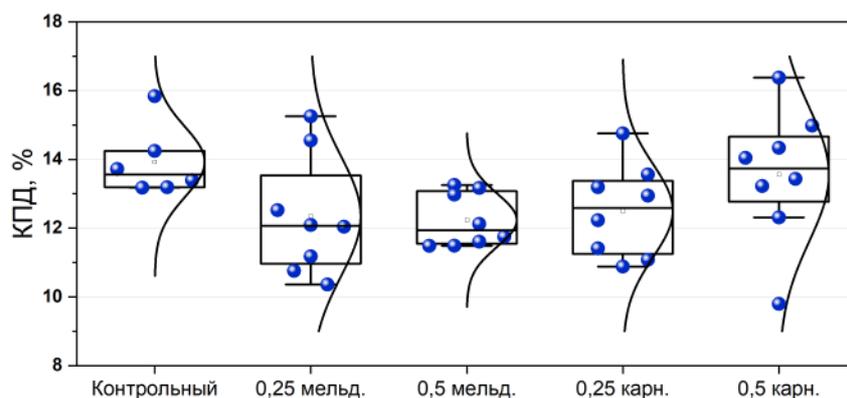


Рисунок 120. КПД солнечных элементов на основе МАФАР1, пассивированного разной концентрацией (0.25 или 0.5 г/л) мелдония и L-карнитина.

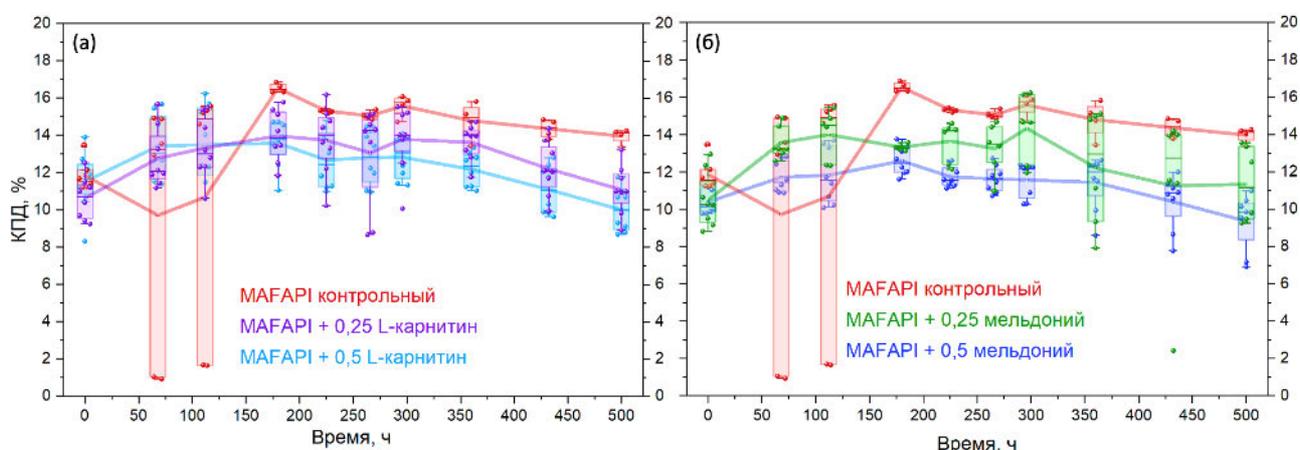


Рисунок 121. Результаты фотостабильности герметизированных ПСЭ на основе перовскита МАФАР1<sub>3</sub>, пассивированного L-карнитином (а) или мелдонием (б) в условиях непрерывного воздействия солнечного света и температуры 25°C.

## 4. Заключение

В настоящей работе исследована термическая и фотохимическая стабильность гибридных йодоплюмбатов  $APbX_3$  со структурой перовскита и  $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  со слоистой структурой Радлседена-Поппера. Данные соединения используются в качестве светопоглощающих материалов в перовскитных солнечных элементах. Однако их фотохимическая стабильность в литературе исследована недостаточно подробно, либо не изучена вовсе, как в случае слоистых йодоплюмбатов  $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ .

В ходе работы впервые обнаружено образование жидких полийодидов метиламмония в процессе фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов. Экспериментально образование полийодидов было продемонстрировано при помощи *in situ* спектроскопии КР, а в случае слоистых йодоплюмбатов полийодиды были зафиксированы при помощи спектроскопии поглощения неполярного растворителя, находившегося в прямом контакте с материалом в ходе его фотолиза.

Химическая активность жидких полийодидов метиламмония по отношению к материалам ПСЭ в данной работе также исследована впервые. Показано, что металлические электроды (золотой и медный) вступают в химическое взаимодействие с  $MAI_x$  с образованием йодоаурата метиламмония  $MA_2Au_2I_6$  и йодокупрата метиламмония  $MACu_2I_3$ . Органические электрон- и дырочно-проводящие материалы в составе ПСЭ также подвергаются химической коррозии или же растворяются в полийодидном расплаве, что делает данный продукт фотолиза перовскита наиболее губительным для солнечного элемента. В работе было показано, что существуют функциональные материалы, устойчивые к жидким полийодидам. Успешное тестирование прошел третбутилзамещенный фталоцианин меди, а также политриариламин.

Установлено, что ключевым условием фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов является электронное возбуждение системы, запускающее каскад таких процессов, как генерация точечных дефектов, ионная миграция, фотоэлектрохимические реакции между компонентами системы и последующее высвобождение летучих продуктов с поверхности материала. Более детальное исследование механизмов фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов выявило сильную зависимость скорости и механизма фотолиза от присутствия в атмосфере кислорода. Было обнаружено, что даже минимального содержания кислорода  $< 1\%$  достаточно для протекания фотоокисления йодоплюмбатов, а при понижении размерности кристаллической структуры перовскита чувствительность материалов к  $O_2$  возрастает еще на порядок величины. Также установлено, что минимизация

потери летучих продуктов распада гибридных йодоплюмбатов позволяет замедлить или даже остановить процесс фотохимического и термического распада материала с сохранением его функциональных характеристик. Данной модели подчиняются все объекты исследования в работе.

Сравнение фотохимической стабильности йодоплюмбатов разного химического состава и разной размерности показало, что в ряду слоистых соединений стабильность возрастает с увеличением толщины перовскитоподобных слоев и достигает максимума при  $n \geq 3$ , превышая устойчивость  $\text{MAPbI}_3$  в тех же условиях. В свою очередь, внутри семейства  $\text{APbI}_3$  было выявлено, что стабильность кристаллической структуры и элементного состава перовскита  $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$  заметно превышает аналогичные показатели для йодоплюмбата метиламмония. Однако результаты спектроскопии ФЛ демонстрируют отсутствие более высокой устойчивости оптических свойств перовскита смешанно-катионного состава по сравнению с модельным  $\text{MAPbI}_3$ , что может быть связано со склонностью твердых растворов к локальному образованию наноразмерных дефектных доменов и низкоразмерных дельта-фаз. Использование поверхностной модификации позволяет повысить стабильность гибридных йодоплюмбатов различного состава и ПСЭ на их основе, в то время как введение модификатора в объем приводит к ухудшению функциональных характеристик материала и, как следствие, КПД устройств.

## 5. Выводы

1. Установлены основные продукты деградации гибридных йодоплюмбатов  $\text{APbI}_3$  и  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  при термических и фотохимических воздействиях в инертной и окислительной атмосферах. Показано, что фотолиз в инертной атмосфере приводит к формированию  $\text{I}_2$ , полийодидных расплавов алкиламмония  $\text{RNH}_3\text{I}_x$ , металлического свинца  $\text{Pb}^0$  и аминов алкиламмония  $\text{RNH}_2$ , в то время как при окислительном фотолизе образуются  $\text{PbI}_2$  и/или  $\text{PbO}_x$ , а также  $\text{RNH}_2$ . Термическая деградация гибридных йодоплюмбатов приводит к выделению  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{HI}$  и  $\text{RNH}_2$ .
2. Разработана информативная экспресс-методика сравнительного тестирования фотохимической и термической стабильности гибридных галогеноплюмбатов различного состава на основе периодических измерений фотолюминесценции образцов. Показано, что фотохимическая устойчивость в отношении сохранения фазового состава выше для фазы  $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$  по сравнению с  $\text{MAPbI}_3$ , в то время как оптические характеристики при непрерывном облучении, напротив, стабильнее для фазы  $\text{MAPbI}_3$ .

3. Показано, что в ряду слоистых йодоплюмбатов  $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  с различной толщиной перовскитоподобных слоев  $n$  фотостабильность материала в инертной атмосфере возрастает с увеличением  $n$  и достигает максимума при  $n \geq 3$ , превышая устойчивость фазы  $MAPbI_3$  в аналогичных условиях.
4. Установлено, что вспомогательные материалы в составе ПСЭ, такие как металлические электроды (Au, Cu) и органические электрон- и дырочно-проводящие слои, подвержены существенной химической коррозии в случае контакта с полийодидными продуктами фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов. Для золотого и медного электродов возможно образование фаз гибридных галогенометаллатов метиламмония состава  $MA_2Au_2I_6$  ( $I4/mmm$ ,  $a = b = 8.457 \pm 0.009 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.42 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ) и  $MACu_2I_3$  ( $P2_1/m$ ), соответственно.
5. Предложена обобщенная модель фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов, основанная на возбуждении системы при межзонном поглощении света, запускающем каскад взаимосвязанных процессов, включая генерацию и накопление точечных дефектов, ионную миграцию, фотоэлектрохимические окислительно-восстановительные и сопутствующие реакции с участием собственных компонентов системы ( $I^-/I_2$ ,  $Pb^{2+}/Pb^0$ ) и внешних факторов ( $O_2/O^{2-}$ ).
6. Определено критическое содержание кислорода в атмосфере  $> 0.01\%$ , инициирующее фотоокисление материалов. Установлено, что минимизация потери летучих продуктов распада гибридных йодоплюмбатов позволяет значительно замедлить процесс фотохимического и термического распада с сохранением функциональных характеристик материала.
7. Установлено, что введение йодидов бутиламмония или бутандиаммония в объем материала приводит к ухудшению его функциональных характеристик (снижение среднего времени жизни носителей заряда с 34 до 2 нс и среднего размера зерен со 144 до 64 нм при 5% добавки  $BDAI_2$ ) и КПД устройств (с 17 до 10%), что может быть связано с увеличением доли поверхностных дефектных состояний в модифицированном поликристаллическом перовските. В то же время использование поверхностной модификации цвиттер-ионами (мельдонием или L-карнитином) позволяет повысить стабильность гибридных йодоплюмбатов различного состава и ПСЭ на их основе с сохранением КПД.

## 6. Список используемой литературы

- [1] Kojima A. et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 17. P. 6050–6051.
- [2] NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart [Electronic resource]. 2020. URL: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf>.
- [3] Song Z. et al. A techno-economic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 10, № 6. P. 1297–1305.
- [4] Kim N.-K. et al. Investigation of Thermally Induced Degradation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells using In-situ Synchrotron Radiation Analysis // *Sci. Rep. Springer US*, 2017. Vol. 7, № 1. P. 4645.
- [5] Song Z. et al. Perovskite Solar Cell Stability in Humid Air: Partially Reversible Phase Transitions in the PbI<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I-H<sub>2</sub>O System // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6, № 19. P. 1600846.
- [6] Aristidou N. et al. The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 28. P. 8208–8212.
- [7] Weerasinghe H.C. et al. Encapsulation for improving the lifetime of flexible perovskite solar cells // *Nano Energy. Elsevier Ltd*, 2015. Vol. 18. P. 118–125.
- [8] Matteocci F. et al. Encapsulation for long-term stability enhancement of perovskite solar cells // *Nano Energy. Elsevier*, 2016. Vol. 30, № July. P. 162–172.
- [9] Jeon N.J. et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells // *Nature*. 2015. Vol. 517, № 7535. P. 476–480.
- [10] Wang Z. et al. Stability of Perovskite Solar Cells: A Prospective on the Substitution of the A Cation and X Anion // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 5. P. 1190–1212.
- [11] Smith I.C. et al. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability // *Angew. Chemie Int. Ed. John Wiley & Sons, Ltd*, 2014. Vol. 53, № 42. P. 11232–11235.
- [12] Ahmad S. et al. Dion-Jacobson Phase 2D Layered Perovskites for Solar Cells with Ultrahigh Stability // *Joule. Elsevier Inc.*, 2019. Vol. 3, № 3. P. 794–806.
- [13] Li Y. et al. Passivation of defects in perovskite solar cell: From a chemistry point of view // *Nano Energy. Elsevier Ltd*, 2020. Vol. 77, № July. P. 105237.
- [14] Khenkin M. V. et al. Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures // *Nat. Energy. Springer US*, 2020. Vol. 5, № 1. P. 35–49.
- [15] Holzhey P., Saliba M. A full overview of international standards assessing the long-term

- stability of perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 6, № 44. P. 21794–21808.
- [16] Reese M.O. et al. Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2011. Vol. 95, № 5. P. 1253–1267.
- [17] IEC 61215-2:2016 Terrestrial photovoltaic (PV) modules - Design qualification and type approval - Part 2: Test procedures [Electronic resource] // International Standard. 2016. P. 97. URL: <https://webstore.iec.ch/publication/24311>.
- [18] Ossentrink H. et al. Standards in photovoltaic technology // *Comprehensive Renewable Energy*. Elsevier Ltd., 2012. Vol. 1. 787–803 p.
- [19] Li N. et al. Towards commercialization: the operational stability of perovskite solar cells // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 49. P. 8235–8286.
- [20] Jena A.K., Kulkarni A., Miyasaka T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects: review-article // *Chem. Rev. American Chemical Society*, 2019. Vol. 119, № 5. P. 3036–3103.
- [21] Luo D. et al. Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells // *Nat. Rev. Mater. Springer US*, 2020. Vol. 5, № 1. P. 44–60.
- [22] Petrus M.L. et al. Capturing the Sun: A Review of the Challenges and Perspectives of Perovskite Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7, № 16. P. 1–27.
- [23] Li D. et al. A Review on Scaling Up Perovskite Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* 2021. Vol. 31, № 12. P. 2008621.
- [24] Eperon G.E., Hörantner M.T., Snaith H.J. Metal halide perovskite tandem and multiple-junction photovoltaics // *Nat. Rev. Chem.* 2017. Vol. 1, № 12.
- [25] Wang R. et al. A Review of Perovskites Solar Cell Stability // *Adv. Funct. Mater.* 2019. Vol. 1808843. P. 1–25.
- [26] В.А. Миличко, А.С. Шалин, И.С. Мухин, А.Э. Ковров, А.А. Красилин, А.В. Виноградов, П.А. Белов К.Р.С. et al. Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития // *Успехи физических наук*. 2016. Vol. 59, № 8. P. 727–772.
- [27] Мейтин М. Фотовольтаика: материалы, технологии, перспективы // *Электроника Для ТЭК*. 2000. Vol. 6. P. 40–46.
- [28] Bayod-Rújula A.A. Solar photovoltaics // *RENEWABLE ENERGY TECHNOLOGIES: COST ANALYSIS SERIES*. 2019. Vol. 1, № 4. 237–295 p.
- [29] Rühle S. Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells // *Sol. Energy*. 2016. Vol. 130. P. 139–147.
- [30] Kalowekamo J., Baker E. Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells // *Sol. Energy*. Elsevier Ltd, 2009. Vol. 83, № 8. P. 1224–1231.
- [31] Lee H.M., Yoon J.H. Power performance analysis of a transparent DSSC BIPV window based on 2 year measurement data in a full-scale mock-up // *Appl. Energy*. Elsevier, 2018. Vol. 225,

- [32] Horowitz K.A. et al. A Techno-Economic Analysis and Cost Reduction Roadmap for III-V Solar Cells // National Renewable Energy Laboratory. 2018. № NREL/TP-6A20-72103. NREL/TP-6A20-72103 p.
- [33] С.А. Козюхин, А.А. Шерченков, В.А. Гринберг В.К.И. Солнечные элементы на основе сенсibilизированных широкозонных полупроводников // Наноматериалы: свойства и перспективные приложения. М.: Научный мир, 2015. P. 456.
- [34] Perera S. et al. Chalcogenide perovskites - an emerging class of ionic semiconductors // Nano Energy. 2016. Vol. 22. P. 129–135.
- [35] Johnsson M., Lemmens P. Crystallography and Chemistry of Perovskites // Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [36] Muller U. Inorganic Structural Chemistry, Second Edition. 2nd ed. WileyTextbooks, 2006. 203–204 p.
- [37] Li C. et al. Formability of ABX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2008. Vol. 64, № 6. P. 702–707.
- [38] Straus D.B. et al. Understanding the Instability of the Halide Perovskite CsPbI<sub>3</sub> through Temperature-Dependent Structural Analysis // Adv. Mater. John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 32, № 32. P. 2001069.
- [39] Walsh A. Principles of chemical bonding and band gap engineering in hybrid organic-inorganic halide perovskites // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119, № 11. P. 5755–5760.
- [40] El-Mellouhi F. et al. Hydrogen Bonding and Stability of Hybrid Organic–Inorganic Perovskites // ChemSusChem. 2016. Vol. 9, № 18. P. 2648–2655.
- [41] Lee J.H. et al. The nature of hydrogen-bonding interaction in the prototypic hybrid halide perovskite, tetragonal CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № January. P. 1–12.
- [42] Bakulin A.A. et al. Real-Time Observation of Organic Cation Reorientation in Methylammonium Lead Iodide Perovskites // J. Phys. Chem. Lett. 2015. Vol. 6, № 18. P. 3663–3669.
- [43] Leguy A.M.A. et al. The dynamics of methylammonium ions in hybrid organic–inorganic perovskite solar cells // Nat. Commun. 2015. Vol. 6, № 25. P. 7124.
- [44] Brivio F. et al. Halogen Effects on Ordering and Bonding of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) Hybrid Perovskites: A Vibrational Spectroscopic Study // J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120, № 5. P. 2509–2519.
- [45] Korshunova K. et al. Thermodynamic stability of mixed Pb:Sn methyl-ammonium halide perovskites // Phys. Status Solidi Basic Res. 2016. Vol. 253, № 10. P. 1907–1915.
- [46] Li Z. et al. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys // Chem. Mater. 2016. Vol. 28,

№ 1. P. 284–292.

- [47] Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G. The Renaissance of Halide Perovskites and Their Evolution as Emerging Semiconductors // *Acc. Chem. Res.* 2015. Vol. 48, № 10. P. 2791–2802.
- [48] Saliba M. et al. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance // *Science*. 2016. Vol. 354, № 6309. P. 206–209.
- [49] Jin Z. et al. A critical review on bismuth and antimony halide based perovskites and their derivatives for photovoltaic applications: Recent advances and challenges // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 8, № 32. P. 16166–16188.
- [50] Hoefler S.F., Trimmel G., Rath T. Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review // *Monatshefte für Chemie. Springer Vienna*, 2017. Vol. 148, № 5. P. 795–826.
- [51] Li L. et al. Precise Composition Tailoring of Mixed-Cation Hybrid Perovskites for Efficient Solar Cells by Mixture Design Methods // *ACS Nano*. 2017. Vol. 11, № 9. P. 8804–8813.
- [52] Noh J.H. et al. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells // *Nano Lett.* 2013. Vol. 13, № 4. P. 1764–1769.
- [53] Li X., Hoffman J.M., Kanatzidis M.G. The 2D Halide Perovskite Rulebook: How the Spacer Influences Everything from the Structure to Optoelectronic Device Efficiency // *Chem. Rev.* 2021. P. acs.chemrev.0c01006.
- [54] Mao L., Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G. Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites: Principles and Promises // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2019. Vol. 141, № 3. P. 1171–1190.
- [55] Calabrese J. et al. Preparation and characterization of layered rare earth compound // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113, № 6. P. 2328–2330.
- [56] Marchenko E.I. et al. Database of Two-Dimensional Hybrid Perovskite Materials: Open-Access Collection of Crystal Structures, Band Gaps, and Atomic Partial Charges Predicted by Machine Learning // *Chem. Mater.* 2020. Vol. 32, № 17. P. 7383–7388.
- [57] Zhang F. et al. Advances in two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 13, № 4. P. 1154–1186.
- [58] Soe C.M.M. et al. New Type of 2D Perovskites with Alternating Cations in the Interlayer Space,  $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n\text{PbI}_{3n+1}$ : Structure, Properties, and Photovoltaic Performance // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139, № 45. P. 16297–16309.
- [59] Marchenko E.I. et al. Layer Shift Factor in Layered Hybrid Perovskites: Univocal Quantitative Descriptor of Composition–Structure–Property Relationships // *Chem. Mater.* 2021. Vol. 33, № 4. P. 1213–1217.
- [60] Mercier N. Hybrid Halide Perovskites: Discussions on Terminology and Materials // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2019. Vol. 58, № 50. P. 17912–17917.
- [61] Blancon J.C. et al. Semiconductor physics of organic–inorganic 2D halide perovskites // *Nat.*

Nanotechnol. Springer US, 2020. Vol. 15, № 12. P. 969–985.

- [62] Brivio F. et al. Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2014. Vol. 89, № 15.
- [63] Frost J.M. et al. Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 5. P. 2584–2590.
- [64] Fujiwara H. et al. Optical Characteristics and Operational Principles of Hybrid Perovskite Solar Cells // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2018. Vol. 215, № 12. P. 1–10.
- [65] Yin W.-J., Shi T., Yan Y. Unusual defect physics in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cell absorber // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104, № 6. P. 063903/1-063903/4.
- [66] Eperon G.E. et al. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7, № 3. P. 982.
- [67] Gao P., Grätzel M., Nazeeruddin M.K. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7, № 8. P. 2448.
- [68] Miyata K., Atallah T.L., Zhu X.-Y. Lead Halide Perovskites: Crystal-Liquid Duality, Phonon Glass Electron Crystals, and Large Polaron Formation // *Sci. Adv.* 2017. Vol. 3, № 10. P. e1701469.
- [69] Zhu X.-Y., Podzorov V. Charge Carriers in Hybrid Organic–Inorganic Lead Halide Perovskites Might Be Protected as Large Polarons // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6. P. 4758–4761.
- [70] Guo D. et al. Photoluminescence from Radiative Surface States and Excitons in Methylammonium Lead Bromide Perovskites // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. Vol. 8, № 17. P. 4258–4263.
- [71] Dequilettes D.W. et al. Charge-Carrier Recombination in Halide Perovskites: review-article // *Chem. Rev. American Chemical Society*, 2019. Vol. 119, № 20. P. 11007–11019.
- [72] Monahan D.M. et al. Room-Temperature Coherent Optical Phonon in 2D Electronic Spectra of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite as a Possible Cooling Bottleneck // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. Vol. 8, № 14. P. 3211–3215.
- [73] Haeger T., Heiderhoff R., Riedl T. Thermal properties of metal-halide perovskites // *J. Mater. Chem. C. Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 8, № 41. P. 14289–14311.
- [74] Even J., Pedesseau L., Katan C. Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites // *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118, № 22. P. 11566–11572.
- [75] Ong K.P. et al. Multi Band Gap Electronic Structure in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> // *Sci. Rep. Springer US*, 2019. Vol. 9, № 1. P. 1–8.
- [76] Motta C. et al. Revealing the role of organic cations in hybrid halide perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2015. Vol. 6, № May 2014. P. 7026.

- [77] Yu C.-J. Advances in modelling and simulation of halide perovskites for solar cell applications // *J. Phys. Energy*. IOP Publishing, 2019. Vol. 1, № 2. P. 022001.
- [78] Kepenekian M. et al. Rashba and Dresselhaus Effects in Hybrid Organic-Inorganic Perovskites: From Basics to Devices // *ACS Nano*. ACS Publications, 2015. Vol. 9, № 12. P. 11557–11567.
- [79] Even J. et al. Importance of Spin-Orbit Coupling in Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4, № 17. P. 2999–3005.
- [80] Huang J. et al. Understanding the physical properties of hybrid perovskites for photovoltaic applications // *Nat. Rev. Mater.* 2017. Vol. 2, № 7. P. 17042.
- [81] De Wolf S. et al. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 6. P. 1035–1039.
- [82] Brenner T.M. et al. Hybrid organic—inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties // *Nat. Rev. Mater.* Macmillan Publishers Limited, 2016. Vol. 1, № 1. P. 15007.
- [83] Huang J., Shao Y., Dong Q. Organometal Trihalide Perovskite Single Crystals: A Next Wave of Materials for 25% Efficiency Photovoltaics and Applications Beyond? // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 16. P. 3218–3227.
- [84] Green M.A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2008. Vol. 92, № 11. P. 1305–1310.
- [85] Traore B. et al. Composite Nature of Layered Hybrid Perovskites: Assessment on Quantum and Dielectric Confinements and Band Alignment // *ACS Nano*. ACS Publications, 2018. Vol. 12, № 4. P. 3321–3332.
- [86] Straus D.B., Kagan C.R. Electrons, Excitons, and Phonons in Two-Dimensional Hybrid Perovskites: Connecting Structural, Optical, and Electronic Properties // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. Vol. 9, № 6. P. 1434–1447.
- [87] Grancini G., Nazeeruddin M.K. Dimensional tailoring of hybrid perovskites for photovoltaics // *Nat. Rev. Mater.* Springer US, 2019. Vol. 4, № 1. P. 4–22.
- [88] Blancon J.C. et al. Scaling law for excitons in 2D perovskite quantum wells // *Nat. Commun.* Springer US, 2018. Vol. 9, № 1. P. 1–10.
- [89] Umebayashi T. et al. Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67, № 15. P. 155405.
- [90] Ghosh D. et al. Charge carrier dynamics in two-dimensional hybrid perovskites: Dion-Jacobson: vs. Ruddlesden-Popper phases // *J. Mater. Chem. A*. 2020. Vol. 8, № 42. P. 22009–22022.
- [91] Stoumpos C.C. et al. High Members of the 2D Ruddlesden-Popper Halide Perovskites: Synthesis, Optical Properties, and Solar Cells of  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$  // *Chem*. 2017. Vol. 2, № 3. P. 427–440.

- [92] Soe C.M.M. et al. Structural and thermodynamic limits of layer thickness in 2D halide perovskites // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2019. Vol. 116, № 1. P. 58–66.
- [93] Mao L. et al. Seven-Layered 2D Hybrid Lead Iodide Perovskites // *Chem.* Elsevier Inc., 2019. Vol. 5, № 10. P. 2593–2604.
- [94] Liu G. et al. Influence of the Organic Chain on the Optical Properties of Two-Dimensional Organic–Inorganic Hybrid Lead Iodide Perovskites // *ACS Appl. Electron. Mater.* 2019. Vol. 1, № 11. P. 2253–2259.
- [95] Marchenko E.I. et al. Relationships between distortions of inorganic framework and band gap of layered hybrid halide perovskites // *arXiv Mater. Sci.* 2021. P. arXiv:2105.05078.
- [96] Tsai H. et al. Critical Role of Organic Spacers for Bright 2D Layered Perovskites Light-Emitting Diodes // *Adv. Sci.* 2020. Vol. 7, № 7. P. 1–8.
- [97] Smith M.D., Connor B.A., Karunadasa H.I. Tuning the Luminescence of Layered Halide Perovskites: review-article // *Chem. Rev. American Chemical Society*, 2019. Vol. 119, № 5. P. 3104–3139.
- [98] Tockhorn P. et al. Three-Terminal Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with Top and Interdigitated Rear Contacts // *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. Vol. 3, № 2. P. 1381–1392.
- [99] Wei Y. et al. Reverse-Graded 2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Efficient Air-Stable Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2019. Vol. 9, № 21. P. 1–9.
- [100] Vashishtha P. et al. High Efficiency Blue and Green Light-Emitting Diodes Using Ruddlesden–Popper Inorganic Mixed Halide Perovskites with Butylammonium Interlayers // *Chem. Mater.* 2019. Vol. 31, № 1. P. 83–89.
- [101] Zeng S. et al. Mixed-ligand engineering of quasi-2D perovskites for efficient sky-blue light-emitting diodes // *J. Mater. Chem. C. Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 8, № 4. P. 1319–1325.
- [102] Zhang L. et al. High-performance quasi-2D perovskite light-emitting diodes: from materials to devices // *Light Sci. Appl. Springer US*, 2021. Vol. 10, № 1.
- [103] Steirer K.X. et al. Defect Tolerance in Methylammonium Lead Triiodide Perovskite // *ACS Energy Lett.* 2016. Vol. 1, № 2. P. 360–366.
- [104] Zakutayev A. et al. Defect tolerant semiconductors for solar energy conversion // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 7. P. 1117–1125.
- [105] Brandt R.E. et al. Searching for “defect-Tolerant” Photovoltaic Materials: Combined Theoretical and Experimental Screening // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29, № 11. P. 4667–4674.
- [106] Samiee M. et al. Defect density and dielectric constant in perovskite solar cells // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105, № 15. P. 4–7.
- [107] Ball J.M., Petrozza A. Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells // *Nat. Energy.* 2016. Vol. 1. P. 16149.
- [108] Park J.S. et al. Point defect engineering in thin-film solar cells // *Nat. Rev. Mater. Springer US*,

2018. Vol. 3, № 7. P. 194–210.

- [109] Yin W.-J.J., Shi T., Yan Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance // *Adv. Mater.* John Wiley & Sons, Ltd, 2014. Vol. 26, № 27. P. 4653–4658.
- [110] Eames C. et al. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6, № May. P. 7497.
- [111] Yun J.S. et al. Critical Role of Grain Boundaries for Ion Migration in Formamidinium and Methylammonium Lead Halide Perovskite Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6, № 1600330. P. 1–8.
- [112] Zhou W. et al. Light-Independent Ionic Transport in Inorganic Perovskite and Ultrastable Cs-Based Perovskite Solar Cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. Vol. 8, № 17. P. 4122–4128.
- [113] Gottesman R. et al. Photoinduced reversible structural transformations in free-standing CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite films // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 12. P. 2332–2338.
- [114] Xiao X. et al. Suppressed Ion Migration along the In-Plane Direction in Layered Perovskites // *ACS Energy Lett.* 2018. Vol. 3, № 3. P. 684–688.
- [115] Liu Y., Xiao H., Goddard W.A. Two-Dimensional Halide Perovskites: Tuning Electronic Activities of Defects // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16, № 5. P. 3335–3340.
- [116] Chouhan L. et al. Synthesis, optoelectronic properties and applications of halide perovskites // *Chem. Soc. Rev.* Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 49, № 10. P. 2869–2885.
- [117] Petrov A.A. et al. Crystal Structure of DMF-Intermediate Phases Uncovers the Link Between CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Morphology and Precursor Stoichiometry // *J. Phys. Chem. C.* 2017. Vol. 121, № 38. P. 20739–20743.
- [118] Petrov A.A. et al. A new formation strategy of hybrid perovskites via room temperature reactive polyiodide melts // *Mater. Horiz.* 2017. Vol. 4, № 4. P. 625–632.
- [119] Turkevych I. et al. Strategic advantages of reactive polyiodide melts for scalable perovskite photovoltaics // *Nat. Nanotechnol.* Springer US, 2019. Vol. 14, № 1. P. 57–63.
- [120] Belich N.A. et al. From Metallic Lead Films to Perovskite Solar Cells through Lead Conversion with Polyhalide Solutions // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. Vol. 12, № 18. P. 20456–20461.
- [121] Lin Y. et al. Unveiling the operation mechanism of layered perovskite solar cells // *Nat. Commun.* Springer US, 2019. Vol. 10, № 1. P. 1–11.
- [122] Tumen-Ulzii G. et al. Detrimental Effect of Unreacted PbI<sub>2</sub> on the Long-Term Stability of Perovskite Solar Cells // *Adv. Mater.* 2020. Vol. 32, № 16. P. 1–7.
- [123] Fassel P. et al. Fractional deviations in precursor stoichiometry dictate the properties, performance and stability of perovskite photovoltaic devices // *Energy Environ. Sci.* Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 11, № 12. P. 3380–3391.
- [124] Zhu X. et al. Superior stability for perovskite solar cells with 20% efficiency using vacuum co-

evaporation // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 9. P. 12316–12323.

- [125] Kim M. et al. Methylammonium Chloride Induces Intermediate Phase Stabilization for Efficient Perovskite Solar Cells // *Joule*. Elsevier Inc., 2019. Vol. 3, № 9. P. 2179–2192.
- [126] Zhang X. et al. Vertically Oriented 2D Layered Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency and Good Stability // *Small*. 2017. Vol. 13, № 33. P. 2–9.
- [127] Zeman M. Solar cell operational principles // *Solar Cells*. 2020. Vol. 1, № 4. P. 4.1-4.26.
- [128] Rau U., Kirchartz T. Charge Carrier Collection and Contact Selectivity in Solar Cells // *Adv. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 6, № 20.
- [129] Shockley W., Queisser H.J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells // *J. Appl. Phys.* 1961. Vol. 32, № 3. P. 510–519.
- [130] Zhou Y. et al. Doping and alloying for improved perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 4, № 45. P. 17623–17635.
- [131] Meng L. et al. Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells // *Acc. Chem. Res.* 2016. Vol. 49, № 1. P. 155–165.
- [132] O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films // *Nature*. 1991. Vol. 353, № 6346. P. 737–740.
- [133] Grätzel M. The light and shade of perovskite solar cells // *Nat. Mater.* Nature Publishing Group, 2014. Vol. 13, № 9. P. 838–842.
- [134] Stranks S.D. et al. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber // *Sci. (New York, N.Y.)*. 2014. Vol. 342, № 2013. P. 341–344.
- [135] Wenger B. et al. Consolidation of the optoelectronic properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskite single crystals // *Nat. Commun.* Springer US, 2017. Vol. 8, № 1. P. 590.
- [136] Dong Q. et al. Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> single crystals // *Science*. 2015. Vol. 347, № 6225. P. 967–970.
- [137] Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition // *Nature*. Nature Publishing Group, 2013. Vol. 501, № 7467. P. 395–398.
- [138] Lee M.M. et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites // *Science*. American Association for the Advancement of Science, 2012. Vol. 338, № 6107. P. 643–647.
- [139] Li Y. et al. Hole-conductor-free planar perovskite solar cells with 16.0% efficiency // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3, № 36. P. 18389–18394.
- [140] Gonzalez-Pedro V. et al. General working principles of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> perovskite solar cells // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 2. P. 888–893.
- [141] Miyata A. et al. Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites // *Nat. Phys.* 2015. Vol. 11, № 7. P.

582–587.

- [142] Haque M.A. et al. Metal Oxides as Efficient Charge Transporters in Perovskite Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7, № 20. P. 1–23.
- [143] Ku Z. et al. Full Printable Processed Mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Solar Cells with Carbon Counter Electrode // *Sci. Rep.* 2013. Vol. 3. P. 3132.
- [144] He T. et al. Reduced-dimensional perovskite photovoltaics with homogeneous energy landscape // *Nat. Commun.* Springer US, 2020. Vol. 11, № 1. P. 1–11.
- [145] Malgras V. et al. Understanding chemically processed solar cells based on quantum dots // *Sci. Technol. Adv. Mater.* Taylor & Francis, 2017. Vol. 18, № 1. P. 334–350.
- [146] Baruch P. et al. On some thermodynamic aspects of photovoltaic solar energy conversion // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 1995. Vol. 36, № 2. P. 201–222.
- [147] Jacobsson T.J. et al. Room Temperature as a Goldilocks Environment for CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells: The Importance of Temperature on Device Performance // *J. Phys. Chem. C.* 2016. Vol. 120, № 21. P. 11382–11393.
- [148] D’Innocenzo V. et al. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. P. 3586.
- [149] Seethamraju S., Ramamurthy P.C., Madras G. Encapsulation for Improving the Efficiencies of Solar Cells // *Materials and Processes for Solar Fuel Production.* Springer, New York, NY, 2014. P. 23–40.
- [150] Khenkin M. V. et al. Bias-Dependent Degradation of Various Solar Cells: Lessons for Stability of Perovskite Photovoltaics // *Energy Environ. Sci.* 2019. Vol. 12. P. 550–558.
- [151] Kim G.Y. et al. Ionically Generated Built-In Equilibrium Space Charge Zones—a Paradigm Change for Lead Halide Perovskite Interfaces // *Adv. Funct. Mater.* 2020. Vol. 30, № 31. P. 1–9.
- [152] Domanski K. et al. Migration of cations induces reversible performance losses over day/night cycling in perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 10, № 2. P. 604–613.
- [153] Domanski K. et al. Systematic investigation of the impact of operation conditions on the degradation behaviour of perovskite solar cells // *Nat. Energy.* 2018. Vol. 3, № 1. P. 61–67.
- [154] Sanchez R.S., Mas-Marza E. Light-induced effects on Spiro-OMeTAD films and hybrid lead halide perovskite solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* Elsevier, 2016. Vol. 158. P. 189–194.
- [155] Boyd C.C. et al. Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics: review-article // *Chem. Rev.* American Chemical Society, 2019. Vol. 119, № 5. P. 3418–3451.
- [156] Han Y. et al. Degradation observations of encapsulated planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells at high temperatures and humidity // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3, № 15. P. 8139–

8147.

- [157] Ahn N. et al. Trapped charge-driven degradation of perovskite solar cells // *Nat. Commun.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 7, № May. P. 1–9.
- [158] Jiang Y. et al. Mitigation of Vacuum and Illumination-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells by Structure Engineering // *Joule*. Elsevier Inc., 2020. Vol. 4, № 5. P. 1087–1103.
- [159] Jacobs D.A. et al. Hysteresis phenomena in perovskite solar cells: the many and varied effects of ionic accumulation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, № 4. P. 3094–3103.
- [160] Li Z. et al. Extrinsic ion migration in perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2017. Vol. 10, № 5. P. 1234–1242.
- [161] Gou X. et al. Influence of crystal defect density of silicon wafers on potential-induced degradation (PID) in solar cells and modules // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2017. Vol. 214, № 9.
- [162] Nie W. et al. Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells // *Nat. Commun.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 7. P. 11574.
- [163] Habisreutinger S.N., Noel N.K., Snaith H.J. Hysteresis Index: A Figure without Merit for Quantifying Hysteresis in Perovskite Solar Cells // *ACS Energy Lett.* 2018. Vol. 3, № 10. P. 2472–2476.
- [164] Zhang H. et al. Dynamic interface charge governing the current-voltage hysteresis in perovskite solar cells // *Phys. Chem. Chem. Phys.* Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 17, № 15. P. 9613–9618.
- [165] Cheacharoen R. et al. Design and understanding of encapsulated perovskite solar cells to withstand temperature cycling // *Energy Environ. Sci.* Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 11, № 1. P. 144–150.
- [166] Tutantsev A.S. et al. New Pigeonholing Approach for Selection of Solvents Relevant to Lead Halide Perovskite Processing // *J. Phys. Chem. C.* 2020. Vol. 124, № 20. P. 11117–11123.
- [167] Yang J. et al. Origin of the Thermal Instability in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Thin Films Deposited on ZnO // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27, № 12. P. 4229–4236.
- [168] Ito S. et al. Effects of Surface Blocking Layer of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> for CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells // *J. Phys. Chem. C.* 2014. P. 140501095518007.
- [169] Bella F. et al. Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers // *Science*. 2016. Vol. 354, № 6309. P. 203–206.
- [170] Jiang Q., Zhang X., You J. SnO<sub>2</sub>: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells // *Small*. 2018. Vol. 14, № 31. P. 1–14.
- [171] Kato Y. et al. Silver Iodide Formation in Methyl Ammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Silver Top Electrodes // *Adv. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 2, № 13. P. 2–7.
- [172] Domanski K. et al. Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells // *ACS Nano*. 2016. Vol. 10, № 6. P. 6306–6314.

- [173] Goetz K.P. et al. Shining Light on the Photoluminescence Properties of Metal Halide Perovskites // *Adv. Funct. Mater.* 2020. Vol. 1910004. P. 1–35.
- [174] Shao S. et al. Tuning the Energetic Landscape of Ruddlesden-Popper Perovskite Films for Efficient Solar Cells // *ACS Energy Lett.* 2020. Vol. 5, № 1. P. 39–46.
- [175] Tennyson E.M., Doherty T.A.S., Stranks S.D. Heterogeneity at multiple length scales in halide perovskite semiconductors // *Nat. Rev. Mater.* Springer US, 2019. Vol. 4, № 9. P. 573–587.
- [176] Motti S.G. et al. Controlling competing photochemical reactions stabilizes perovskite solar cells // *Nat. Photonics.* Springer US, 2019. Vol. 13. P. 532–539.
- [177] Stoddard R.J. et al. Forecasting the Decay of Hybrid Perovskite Performance Using Optical Transmittance or Reflected Dark-Field Imaging // *ACS Energy Lett.* 2020. Vol. 5, № 3. P. 946–954.
- [178] Mathew P.S. et al. Iodine (I) Expulsion at Photoirradiated Mixed Halide Perovskite Interface. Should I Stay or Should I go? // *ACS Energy Lett.* 2020. Vol. 5, № 6. P. 1872–1880.
- [179] Kim G.Y. et al. Large tunable photoeffect on ion conduction in halide perovskites and implications for photodecomposition // *Nat. Mater.* Springer US, 2018. Vol. 17, № 5. P. 445–449.
- [180] Hooper K.E.A. et al. Probing the degradation and homogeneity of embedded perovskite semiconducting layers in photovoltaic devices by Raman spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 7. P. 5246–5253.
- [181] Pistor P. et al. Advanced Raman Spectroscopy of Methylammonium Lead Iodide: Development of a Non-destructive Characterisation Methodology // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № 359. P. 1–8.
- [182] Hames B.C. et al. Influence of the substrate on the bulk properties of hybrid lead halide perovskite films // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4, № 46. P. 18153–18163.
- [183] Ledinský M. et al. Raman spectroscopy of organic-inorganic halide perovskites // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 3. P. 401–406.
- [184] Rosales B.A. et al. Lead Halide Perovskites: Challenges and opportunities in advanced synthesis and spectroscopy // *ACS Energy Lett.* 2017. Vol. 2. P. 906–914.
- [185] Li Y. et al. Unravelling Degradation Mechanisms and Atomic Structure of Organic-Inorganic Halide Perovskites by Cryo-EM // *Joule.* Elsevier Inc., 2019. Vol. 3. P. 1–13.
- [186] Yang K. et al. Radiation tolerance of perovskite solar cells under gamma ray // *Org. Electron.* 2019. Vol. 71, № February. P. 79–84.
- [187] Boldyreva A.G. et al. Unravelling the Material Composition Effects on the Gamma Ray Stability of Lead Halide Perovskite Solar Cells: MAPbI<sub>3</sub> Breaks the Records // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. P. 2630–2636.
- [188] Zhou C. et al. Recent strategies to improve moisture stability in metal halide perovskites materials and devices // *J. Energy Chem.* 2022. Vol. 65. P. 219–235.

- [189] Christians J.A., Miranda Herrera P.A., Kamat P. V. Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite upon controlled exposure to humidified air // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, № 4. P. 1530–1538.
- [190] Schlipf J. et al. In Situ Monitoring the Uptake of Moisture into Hybrid Perovskite Thin Films // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. Vol. 9, № 8. P. 2015–2021.
- [191] Leguy A. et al. The reversible hydration of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in films, single crystals and solar cells // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 3397–3407.
- [192] Yang J. et al. Investigation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques // *ACS Nano.* 2015. Vol. 9, № 2. P. 1955–1963.
- [193] Yun J.S. et al. Humidity-Induced Degradation via Grain Boundaries of HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub> Planar Perovskite Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* 2018. Vol. 28, № 11. P. 1–8.
- [194] Yuan G. et al. The Degradation and Blinking of Single CsPbI<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dots // *J. Phys. Chem. C.* 2018. Vol. 122, № 25. P. 13407–13415.
- [195] Arabpour Roghabadi F. et al. Stability progress of perovskite solar cells dependent on the crystalline structure: From 3D ABX<sub>3</sub> to 2D Ruddlesden–Popper perovskite absorbers // *J. Mater. Chem. A.* 2019.
- [196] Dong Q. et al. Encapsulation of Perovskite Solar Cells for High Humidity Conditions // *ChemSusChem.* 2016. Vol. 9, № 18. P. 2518.
- [197] Cao D.H. et al. 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, № 24. P. 7843–7850.
- [198] Seitz M. et al. Long-term stabilization of two-dimensional perovskites by encapsulation with hexagonal boron nitride // *Nanomaterials.* 2019. Vol. 9, № 8.
- [199] Wygant B.R. et al. Probing the Degradation Chemistry and Enhanced Stability of 2D Organolead Halide Perovskites // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2019. Vol. 141, № 45. P. 18170–18181.
- [200] Ivanov I.L. et al. Thermodynamics of formation of hybrid perovskite-type methylammonium lead halides // *J. Chem. Thermodyn.* 2018. Vol. 116. P. 253–258.
- [201] Conings B. et al. Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite // *Adv. Energy Mater. Wiley Online Library*, 2015. Vol. 5, № 15. P. 1500477.
- [202] Ma L. et al. Temperature-dependent thermal decomposition pathway of organic-inorganic halide perovskite materials // *Chem. Mater.* 2019. Vol. 31, № 20. P. 8515–8522.
- [203] Juarez-Perez E.J. et al. Thermal degradation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite into NH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>I gases observed by coupled thermogravimetry–mass spectrometry analysis // *Energy Environ. Sci.* 2016. Vol. 9, № 11. P. 3406–3410.
- [204] Juarez-Perez E.J. et al. Photodecomposition and thermal decomposition in methylammonium halide lead perovskites and inferred design principles to increase photovoltaic device stability

// *J. Mater. Chem. A*. 2018. Vol. 6, № 20. P. 9604–9612.

- [205] Kundu S., Kelly T.L. In situ studies of the degradation mechanisms of perovskite solar cells // *EcoMat*. 2020. Vol. 2, № 2. P. 1–22.
- [206] Yu X., Qin Y., Peng Q. Probe Decomposition of Methylammonium Lead Iodide Perovskite in N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> by in Situ Infrared Spectroscopy // *J. Phys. Chem. A*. 2017. Vol. 121, № 6. P. 1169–1174.
- [207] Juarez-Perez E.J., Ono L.K., Qi Y. Thermal degradation of formamidinium based lead halide perovskites into sym-triazine and hydrogen cyanide observed by coupled thermogravimetry-mass spectrometry analysis // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 7, № 28. P. 16912–16919.
- [208] Smecca E. et al. Stability of solution-processed MAPbI<sub>3</sub> and FAPbI<sub>3</sub> layers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, № 19. P. 13413–13422.
- [209] Qiu L. et al. Hybrid chemical vapor deposition enables scalable and stable Cs-FA mixed cation perovskite solar modules with a designated area of 91.8 cm<sup>2</sup> approaching 10% efficiency // *J. Mater. Chem. A*. 2019. Vol. 7, № 12. P. 6920–6929.
- [210] Yi C. et al. Entropic stabilization of mixed A-cation ABX<sub>3</sub> metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 9, № 2. P. 656–662.
- [211] Bryant D. et al. Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 9. P. 1655–1660.
- [212] Ouyang Y. et al. Photo-oxidative degradation of methylammonium lead iodide perovskite: mechanism and protection // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 7, № 5. P. 2275–2282.
- [213] Sun Q. et al. Role of Microstructure in Oxygen Induced Photodegradation of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Films // *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7, № 20.
- [214] Aristidou N. et al. Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2017. Vol. 8, № May. P. 1–10.
- [215] Chem J.M. et al. Interaction of oxygen with halide perovskites // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 6. P. 10847–10855.
- [216] Mosconi E. et al. Light-induced Annihilation of Frenkel Defects in Organo-Lead Halide Perovskites // *Energy Environ. Sci.* 2016. P. 1–7.
- [217] Tian Y. et al. Mechanistic insights into perovskite photoluminescence enhancement: light curing with oxygen can boost yield thousandfold // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17, № 38. P. 24978–24987.
- [218] Ceratti D.R. et al. The pursuit of stability in halide perovskites: The monovalent cation and the key for surface and bulk self-healing // *Mater. Horizons. Royal Society of Chemistry*, 2021.

- [219] Khenkin M. V et al. Dynamics of Photoinduced Degradation of Perovskite Photovoltaics: From Reversible to Irreversible Processes // *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. Vol. 1. P. 799–806.
- [220] Senocrate A. et al. The Nature of Ion Conduction in Methylammonium Lead Iodide: A Multimethod Approach // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 27. P. 7755–7759.
- [221] DeQuilettes D.W. et al. Photo-induced halide redistribution in organic–inorganic perovskite films // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7. P. 11683.
- [222] Zhao Y.-C. et al. Quantification of light-enhanced ionic transport in lead iodide perovskite thin films and its solar cell applications // *Light Sci. Appl.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № 5.
- [223] Cheng Y. et al. Revealing the Degradation and Self-Healing Mechanisms in Perovskite Solar Cells by Sub-Bandgap External Quantum Efficiency Spectroscopy // *Adv. Mater.* 2020. Vol. 2006170. P. 1–9.
- [224] Ceratti D.R. et al. Self-Healing Inside APbBr<sub>3</sub> Halide Perovskite Crystals // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30, № 10. P. 1–7.
- [225] Hoke E.T. et al. Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics // *Chem. Sci.* 2015. Vol. 6, № 1. P. 613–617.
- [226] Byun H.R. et al. Light Soaking Phenomena in Organic-Inorganic Mixed Halide Perovskite Single Crystals // *ACS Photonics.* 2017. Vol. 4, № 11. P. 2813–2820.
- [227] Huang W., Yoon S.J., Sapkota P. Effect of Light Illumination on Mixed Halide Lead Perovskites: Reversible or Irreversible Transformation // *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. Vol. 1, № 6. P. 2859–2865.
- [228] Kubicki D.J. et al. Phase Segregation in Cs-, Rb- and K-Doped Mixed-Cation (MA)<sub>x</sub>(FA)<sub>1-x</sub>PbI<sub>3</sub> Hybrid Perovskites from Solid-State NMR // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139, № 40. P. 14173–14180.
- [229] Barker A.J. et al. Defect-Assisted Photoinduced Halide Segregation in Mixed-Halide Perovskite Thin Films // *ACS Energy Lett.* 2017. Vol. 2, № 6. P. 1416–1424.
- [230] Brennan M.C. et al. Light-Induced Anion Phase Segregation in Mixed Halide Perovskites // *ACS Energy Lett.* 2018. Vol. 3, № 1. P. 204–213.
- [231] Bischak C.G. et al. Origin of Reversible Photoinduced Phase Separation in Hybrid Perovskites // *Nano Lett.* 2017. Vol. 17, № 2. P. 1028–1033.
- [232] Besleaga C. et al. Iodine Migration and Degradation of Perovskite Solar Cells Enhanced by Metallic Electrodes // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7, № 24. P. 5168–5175.
- [233] Verwey J.F. Time and intensity dependence of the photolysis of lead halides // *J. Phys. Chem. Solids.* 1970. Vol. 31, № 1. P. 163–168.
- [234] Albrecht M.G., Green M. The kinetics of the photolysis of thin films of lead iodide // *J. Phys.*

Chem. Solids. 1977. Vol. 38, № 3. P. 297–306.

- [235] Schoonman J. Organic-Inorganic Lead Halide Perovskite Solar Cell Materials: a Possible Stability Problem // Chem. Phys. Lett. Elsevier B.V., 2015. Vol. 619. P. 193–195.
- [236] Schoonman J. The role of anion vacancy migration in lead halide photolysis // Solid State Commun. 1973. Vol. 13, № 6. P. 673–676.
- [237] Akbulatov A.F. et al. Light or Heat: What Is Killing Lead Halide Perovskites under Solar Cell Operation Conditions? // J. Phys. Chem. Lett. 2020. Vol. 11, № 1. P. 333–339.
- [238] Alberti A. et al. Similar Structural Dynamics for the Degradation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in Air and in Vacuum // ChemPhysChem. 2015. Vol. 16. P. 3064–3071.
- [239] Alberti A. et al. Pb clustering and PbI<sub>2</sub> nanofragmentation during methylammonium lead iodide perovskite degradation // Nat. Commun. Springer US, 2019. Vol. 10, № 1.
- [240] Gahlmann T. et al. Impermeable Charge Transport Layers Enable Aqueous Processing on Top of Perovskite Solar Cells // Adv. Energy Mater. 2020. Vol. 10, № 10.
- [241] Fu F. et al. I<sub>2</sub> vapor-induced degradation of formamidinium lead iodide based perovskite solar cells under heat–light soaking conditions // Energy Environ. Sci. 2019. Vol. 12. P. 3074–3088.
- [242] Xiao W. et al. Exploring RGB Light-activated Degradation of Perovskite Films and Solar Cells for Near Space Application // RRL Sol. 2019. P. 1–24.
- [243] Quitsch W.A. et al. The Role of Excitation Energy in Photobrightening and Photodegradation of Halide Perovskite Thin Films // J. Phys. Chem. Lett. 2018. Vol. 9, № 8. P. 2062–2069.
- [244] Wang S. et al. Accelerated degradation of methylammonium lead iodide perovskites induced by exposure to iodine vapour // Nat. Energy. 2016. Vol. 2, № 1. P. 16195.
- [245] Lin Y. et al. A piperidinium salt stabilizes efficient metal-halide perovskite solar cells // Science. 2020. Vol. 102, № July. P. 96–102.
- [246] Shao Y. et al. Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic–inorganic halide perovskite films // Energy Environ. Sci. 2016. Vol. 9, № 5. P. 1752–1759.
- [247] Liu L. et al. Grain-Boundary “Patches” by In Situ Conversion to Enhance Perovskite Solar Cells Stability // Adv. Mater. Wiley Online Library, 2018. P. 1800544.
- [248] Akbulatov A.F. et al. Probing the Intrinsic Thermal and Photochemical Stability of Hybrid and Inorganic Lead Halide Perovskites // J. Phys. Chem. Lett. 2017. Vol. 8, № 6. P. 1211–1218.
- [249] Li Y. et al. Light-Induced Degradation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Hybrid Perovskite Thin Film // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121, № 7. P. 3904–3910.
- [250] Frolova L.A., Dremova N.N., Troshin P.A. Chemical origin of the p-type and n-type doping effects in the hybrid methylammonium - lead iodide (MAPbI<sub>3</sub>) perovskite solar cells // Chem. Commun. 2015. Vol. 51. P. 14917–14920.
- [251] Luchkin S.Y. et al. Reversible and irreversible electric field induced morphological and interfacial transformations of hybrid lead iodide perovskites // ACS Appl. Mater. Interfaces.

2017. Vol. 9, № 39. P. 33478–33483.

- [252] Meggiolaro D. et al. Iodine chemistry determines the defect tolerance of lead-halide perovskites // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 11, № 3. P. 702–713.
- [253] Fang H.H. et al. Unravelling Light-Induced Degradation of Layered Perovskite Crystals and Design of Efficient Encapsulation for Improved Photostability // *Adv. Funct. Mater.* 2018. Vol. 28, № 21.
- [254] Hu J. et al. Organoammonium-Ion-based Perovskites Can Degrade to Pb0 via Amine–Pb(II) Coordination // *ACS Energy Lett. American Chemical Society*, 2021. Vol. 6, № 6. P. 2262–2267.
- [255] Wei Y. et al. Photostability of 2D organic-inorganic hybrid perovskites // *Materials (Basel)*. 2014. Vol. 7, № 6. P. 4789–4802.
- [256] Shi J. et al. Fluorinated Low-Dimensional Ruddlesden–Popper Perovskite Solar Cells with over 17% Power Conversion Efficiency and Improved Stability // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31, № 37. P. 1–10.
- [257] Li J. et al. Direct Evidence of Ion Diffusion for the Silver-Electrode-Induced Thermal Degradation of Inverted Perovskite Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2017. P. 1602922.
- [258] Chauhan A.K., Kumar P. Photo-stability of perovskite solar cells with Cu electrode // *J. Mater. Sci. Mater. Electron. Springer US*, 2019. Vol. 30, № 10. P. 9582–9592.
- [259] Cacovich S. et al. Gold and Iodine Diffusion in Large Area Perovskite Solar Cells under Illumination // *Nanoscale. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 9. P. 4700–4706.
- [260] Ono L.K., Juarez-Perez E.J., Qi Y. Progress on Perovskite Materials and Solar Cells with Mixed Cations and Halide Anions // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9, № 36. P. 30197–30246.
- [261] Wang L. et al. Potassium-Induced Phase Stability Enables Stable and Efficient Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells // *Sol. RRL*. 2020. Vol. 4, № 7. P. 1–10.
- [262] Yang W.S. et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells // *Science*. 2017. Vol. 356, № 6345. P. 1376–1379.
- [263] Wang L. et al. A Eu<sup>3+</sup>–Eu<sup>2+</sup> ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells // *Science*. 2019. Vol. 363, № 6424. P. 265–270.
- [264] Chen S. et al. Identifying the Soft Nature of Defective Perovskite Surface Layer and Its Removal Using a Facile Mechanical Approach // *Joule. Elsevier Inc.*, 2020. Vol. 4, № 12. P. 2661–2674.
- [265] Chen B. et al. Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 48, № 14. P. 3842–3867.
- [266] Kim J., Ho-Baillie A., Huang S. Review of Novel Passivation Techniques for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells // *Sol. RRL*. 2019. Vol. 3, № 4. P. 1–16.

- [267] Li X. et al. Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid -ammonium chlorides // *Nat. Chem.* Nature Publishing Group, 2015. Vol. 7, № 9. P. 703–711.
- [268] Zheng X. et al. Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using quaternary ammonium halide anions and cations // *Nat. Energy*. 2017. Vol. 2, № 7. P. 1–9.
- [269] Bai Y. et al. Oligomeric Silica-Wrapped Perovskites Enable Synchronous Defect Passivation and Grain Stabilization for Efficient and Stable Perovskite Photovoltaics // *ACS Energy Lett.* 2019. Vol. 4, № 6. P. 1231–1240.
- [270] Tsai H. et al. High-efficiency two-dimensional ruddlesden-popper perovskite solar cells // *Nature*. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 536, № 7616. P. 312–317.
- [271] Zhang X. et al. Stable high efficiency two-dimensional perovskite solar cells via cesium doping // *Energy Environ. Sci.* 2017. Vol. 10, № 10. P. 2095–2102.
- [272] Zhou N. et al. Exploration of Crystallization Kinetics in Quasi Two-Dimensional Perovskite and High Performance Solar Cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140, № 1. P. 459–465.
- [273] Ma C. et al. 2D Perovskites with Short Interlayer Distance for High-Performance Solar Cell Application // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30, № 22. P. 1800710.
- [274] Song J. et al. Unraveling the Crystallization Kinetics of 2D Perovskites with Sandwich-Type Structure for High-Performance Photovoltaics // *Adv. Mater.* 2020. Vol. 32, № 36. P. 1–10.
- [275] Ren H. et al. Efficient and stable Ruddlesden–Popper perovskite solar cell with tailored interlayer molecular interaction // *Nat. Photonics*. Springer US, 2020. Vol. 14, № 3. P. 154–163.
- [276] Wang H. et al. Interlayer Cross-Linked 2D Perovskite Solar Cell with Uniform Phase Distribution and Increased Exciton Coupling // *Sol. RRL*. 2020. Vol. 4, № 4. P. 1–9.
- [277] Ke W. et al. Compositional and Solvent Engineering in Dion-Jacobson 2D Perovskites Boosts Solar Cell Efficiency and Stability // *Adv. Energy Mater.* 2019. Vol. 9, № 10. P. 1803384.
- [278] Abdelhamied M.M. et al. Improved photoemission and stability of 2D organic-inorganic lead iodide perovskite films by polymer passivation // *Nanotechnology*. 2020. Vol. 31, № 42. P. 42LT01.
- [279] Coriolano A. et al. Improved photostability in fluorinated 2d perovskite single crystals // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, № 2. P. 1–9.
- [280] Spanopoulos I. et al. Uniaxial Expansion of the 2D Ruddlesden-Popper Perovskite Family for Improved Environmental Stability // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141, № 13. P. 5518–5534.
- [281] García-Benito I. et al. Fashioning Fluorous Organic Spacers for Tunable and Stable Layered Hybrid Perovskites // *Chem. Mater.* 2018. Vol. 30, № 22. P. 8211–8220.
- [282] Hu Y. et al. Stable Large-Area (10 × 10 cm<sup>2</sup>) Printable Mesoscopic Perovskite Module Exceeding 10% Efficiency // *Sol. RRL*. 2017. Vol. 1, № 2. P. 2–7.
- [283] Mei A. et al. Stabilizing Perovskite Solar Cells to IEC61215:2016 Standards with over 9,000-

h Operational Tracking // Joule. Elsevier Inc., 2020. P. 1–15.

- [284] Yang N. et al. In-situ Cross-linked 1D/3D Perovskite Heterostructure Improves Stability of Hybrid Perovskite Solar Cells for Over 3000h Operation // *Energy Environ. Sci.* 2455 Teller Road, Thousand Oaks, California 91320: Royal Society of Chemistry, 2020.
- [285] Islam M.B. et al. Highly stable semi-transparent MAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells with operational output for 4000 h // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* Elsevier B.V., 2019. Vol. 195, № October 2018. P. 323–329.
- [286] Saliba M. et al. How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular ( n–i–p ) and Inverted ( p–i–n ) Architectures // *Chem. Mater.* 2018. Vol. 30, № 13. P. 4193–4201.
- [287] Shlenskaya N.N. et al. Light-induced reactivity of gold and hybrid perovskite as a new possible degradation mechanism in perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A.* 2018. Vol. 6, № 4. P. 1780–1786.
- [288] Udalova N.N. et al. New Features of Photochemical Decomposition of Hybrid Lead Halide Perovskites by Laser Irradiation // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. Vol. 12, № 11. P. 12755–12762.
- [289] Green T.A. Gold etching for microfabrication // *Gold Bull.* 2014. Vol. 47, № 3. P. 205–216.
- [290] Wang S. et al. Pressure-induced symmetry breaking in tetragonal CsAuI<sub>3</sub> // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2013. Vol. 87, № 5. P. 1–20.
- [291] Kojima N., Matsushita N. P – T phase diagram and Au valence state of the perovskite-type Au mixed-valence complexes M<sub>2</sub>[AuX<sub>2</sub>][AuX<sub>4</sub>] (M = K, Rb, Cs; X = Cl, Br, I) // *Coord. Chem. Rev.* 2000. Vol. 198. P. 251–263.
- [292] Amat A. et al. Cation-Induced Band-Gap Tuning in Organohalide Perovskites: Interplay of Spin-Orbit Coupling and Octahedra Tilting // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 6. P. 3608–3616.
- [293] Wang S. et al. Bandgap closure and reopening in CsAuI<sub>3</sub> at high pressure // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2014. Vol. 89, № 24. P. 1–7.
- [294] Liu X.J. et al. Electronic structure of the gold complexes Cs<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>X<sub>6</sub> (X = I, Br, and Cl) // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59, № 12. P. 7925–7930.
- [295] Zhao J. et al. Is Cu a Stable Electrode Material in Hybrid Perovskite Solar Cells for a 30-Year Lifetime? // *Energy Environ. Sci.* Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 9, № 12. P. 3650–3656.
- [296] Jeong G. et al. Suppressed Interdiffusion and Degradation in Flexible and Transparent Metal Electrode-Based Perovskite Solar Cells with a Graphene Interlayer // *Nano Lett.* 2020. Vol. 20, № 5. P. 3718–3727.
- [297] Morais Faustino B.M. et al. CuI p-type thin films for highly transparent thermoelectric p-n modules // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8, № 1. P. 6867.
- [298] Petrov A.A. et al. Synthesis and crystal structure of a new hybrid methylammonium iodocuprate // *Mendeleev Commun.* 2018. Vol. 28, № 3. P. 245–247.

- [299] Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 84th ed. CRC Press, 2004. 1–2475 p.
- [300] Lu K. et al. Fermi level alignment by copper doping for efficient ITO/perovskite junction solar cells // *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5. P. 25211–25219.
- [301] Abdollahi Nejand B. et al. All-inorganic large-area low-cost and durable flexible perovskite solar cells using copper foil as a substrate // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53. P. 747–750.
- [302] Jacobsson T.J. et al. Unreacted PbI<sub>2</sub> as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 32. P. 10331–10343.
- [303] Du T. et al. Formation, location and beneficial role of PbI<sub>2</sub> in lead halide perovskite solar cells // *Sustain. Energy Fuels*. 2017. Vol. 1. P. 119–126.
- [304] Booth H. Laser processing in industrial solar module manufacturing // *J. Laser Micro Nanoeng.* 2010. Vol. 5, № 3. P. 183–191.
- [305] Jia Z. et al. Real-time detection of laser-GaAs interaction process // *Fourth International Symposium on Laser Interaction with Matter*. 2017. Vol. 10173, № 12 May 2017. P. 1017307.
- [306] Podlesnick D. V et al. Interaction deep UV laser light with GaAs surfaces in Aqueous Solutions // *J. Opt. Soc. Am. B*. 1986. Vol. 3, № 5. P. 775–784.
- [307] Ren T.-L. et al. Graphene devices based on laser scribing technology // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2018. Vol. 57, № 4S. P. 04FA01.
- [308] Compaan A.D., Matulionis I., Nakade S. Laser scribing of polycrystalline thin films // *Opt. Lasers Eng.* 2000. Vol. 34, № 1. P. 15–45.
- [309] Deplano P. et al. FT-Raman study on charge-transfer polyiodide complexes and comparison with resonance Raman results // *Appl. Spectrosc.* 1994. Vol. 48, № 10. P. 1236–1241.
- [310] Pisoni A. et al. Ultra-Low Thermal Conductivity in Organic- Inorganic Hybrid Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 14. P. 2488–2492.
- [311] Zhou Y., Garces H.F., Padture N.P. Challenges in the ambient Raman spectroscopy characterization of methylammonium lead triiodide perovskite thin films // *Front. Optoelectron.* 2016. Vol. 9, № 1. P. 81–86.
- [312] Удалова Н.Н., Тутанцев А.С., Фатеев С.А., Жаренова Е.А., Белич Н.А., Немыгина Е.М., Рябова А.В., Гудилин Е.А. Т.А.Б. Особенности кристаллизации органо-неорганического перовскита MAPbI<sub>3</sub> при взаимодействии PbI<sub>2</sub> с реакционными полииодидными расплавами // *Журнал неорганической химии*. 2021. Vol. 66, № 2. P. 153–162.
- [313] Petrov A.A. et al. Methylammonium Polyiodides: Remarkable Phase Diversity of the Simplest and Low-Melting Alkylammonium Polyiodide System // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. Vol. 10, № 19. P. 5776–5780.
- [314] Baltog I. et al. Resonant Raman Scattering near the Band Gap in 4H-PbI<sub>2</sub> Crystals // *Phys. Status Solidi*. 1993. Vol. 176, № 1. P. 247–254.
- [315] Pérez-Osorio M.A. et al. Raman Spectrum of the Organic-Inorganic Halide Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> from First Principles and High-Resolution Low-Temperature Raman

Measurements // *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122, № 38. P. 21703–21717.

- [316] Baibarac M. et al. On the optical properties of micro- and nanometric size PbI<sub>2</sub> particles // *J. Phys. Condens. Matter*. 2004. Vol. 16, № 13. P. 2345–2356.
- [317] Zhou Z. et al. Methylamine-Gas-Induced Defect-Healing Behavior of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Thin Films for Perovskite Solar Cells // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 33. P. 9705–9709.
- [318] Jacobs P.W.M., Tompkins F.C., Verneker V.R.P. THE PHOTOCHEMICAL DECOMPOSITION OF BARIUM AZIDE // *J. Phys. Chem.* 1962. Vol. 66, № 6. P. 1113–1118.
- [319] Sato T. et al. Solubility of oxygen in organic solvents and calculation of the Hansen solubility parameters of oxygen // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53, № 49. P. 19331–19337.
- [320] Lee J.W. et al. Verification and mitigation of ion migration in perovskite solar cells // *APL Mater.* 2019. Vol. 7, № 4.
- [321] Eperon G.E. et al. Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3, № 39. P. 19688–19695.
- [322] Liu Y. et al. Temperature-dependent photoluminescence spectra and decay dynamics of MAPbBr<sub>3</sub> and MAPbI<sub>3</sub> thin films // *AIP Adv.* 2018. Vol. 8, № 9.
- [323] Doherty T.A.S. et al. Performance-limiting nanoscale trap clusters at grain junctions in halide perovskites // *Nature*. 2020. Vol. 580, № 7803. P. 360–366.
- [324] Barboni D., De Souza R.A. The Thermodynamics and Kinetics of Iodine Vacancies in the Hybrid Perovskite Methylammonium Lead Iodide // *Energy Environ. Sci.* 2018. Vol. 11. P. 3266–3274.
- [325] Futscher M.H. et al. Quantification of ion migration in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells by transient capacitance measurements // *Mater. Horizons*. 2019. Vol. 6, № 7. P. 1497–1503.
- [326] Niu G. et al. Study on the stability of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2, № 3. P. 705.
- [327] Yin Z., Wang Q.X., Zeng M.H. Iodine release and recovery, influence of polyiodide anions on electrical conductivity and nonlinear optical activity in an interdigitated and interpenetrated bipillared-bilayer metal-organic framework // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 10. P. 4857–4863.

## 7. Приложения к диссертации

### 7.1 Приложение А

Таблица 15. Обзор существующих протоколов ISOS с дополнительными тестами (желтые ячейки) для перовскитных солнечных элементов.

Код теста	Источник света	Температура	Отн. влажность	Окружающая среда / установка	Источник для характеристики	Режим включения
<b>Хранение в темноте (ISOS-D)</b>						
ISOS-D-1	-	23 ± 4 °C	комнатная	воздух	симулятор / солнце	ОЦ
ISOS-D-2	-	65, 85 °C	комнатная	печь, воздух	симулятор	ОЦ
ISOS-D-3	-	65, 85 °C	85%	климатическая камера	симулятор	ОЦ
<b>Стабильность к внешнему напряжению (ISOS-V)</b>						
ISOS-V-1	-	23 ± 4 °C	текущая	воздух	симулятор	Положит.: $V_{mp}$ , $V_{oc}$ , $E_g/q$ , $J_{sc}$
ISOS-V-2	-	65, 85 °C	текущая	печь, воздух	симулятор	Отрицат.: $-V_{oc}$ , $J_{mp}$
ISOS-V-3	-	65, 85 °C	85%	климатическая камера	симулятор	
<b>Облучение светом (ISOS-L)</b>						
ISOS-L-1	симулятор	23 ± 4 °C	комнатная	только свет	симулятор	ТММ или ОЦ
ISOS-L-2	симулятор	65, 85 °C	комнатная	свет + температура	симулятор	ТММ или ОЦ
ISOS-L-3	симулятор	65, 85 °C	~50%	свет, температура + влажность	симулятор	ТММ
<b>Стабильность на открытом воздухе (ISOS-O)</b>						
ISOS-O-1	солнце	окружающая среда на открытом воздухе			симулятор	ТММ или ОЦ
ISOS-O-2	солнце				солнце	ТММ или ОЦ
ISOS-O-3	солнце				солнце и симулятор	ТММ
<b>Термическое циклирование (ISOS-T)</b>						
ISOS-T-1	-	t°комн. до 65, 85°C	влажность воздуха	плитка/печь	симулятор	ОЦ
ISOS-T-2	-	t° комн. до 65, 85°C	влажность воздуха	печь/климатическая камера	симулятор	ОЦ
ISOS-T-3	-	-40°C до +85°C	< 55%	климатическая камера	симулятор	ОЦ
<b>Циклирование под светом (ISOS-LC)</b>						
ISOS-LC-1	симулятор/те мнота	23 ± 4 °C	влажность воздуха	только свет	симулятор	ТММ или ОЦ
ISOS-LC-2	Период: 2, 8 или 24 ч	65, 85 °C	влажность воздуха	свет + температура	симулятор	ТММ или ОЦ
ISOS-LC-3	Соотнош.: 1:1, 1:2	65, 85 °C	< 50%	свет, температура + влажность	симулятор	ТММ
<b>Циклирование под светом и температурой (ISOS-LT)</b>						
ISOS-LT-1	симулятор	цикл. между t°комн. и 65°C	мониторинг без контроля	климатическая камера	симулятор	ТММ или ОЦ
ISOS-LT-2	симулятор	цикл. между 5 и 65°C	мониторинг, 50% выше 40°C	климат. камера с симулятором	симулятор	ТММ или ОЦ
ISOS-LT-3	симулятор	цикл. между -25 и +65°C	мониторинг, 50% выше 40°C	климат. камера с симулятором и морозильником	симулятор	ТММ или ОЦ

## 7.2 Приложение Б

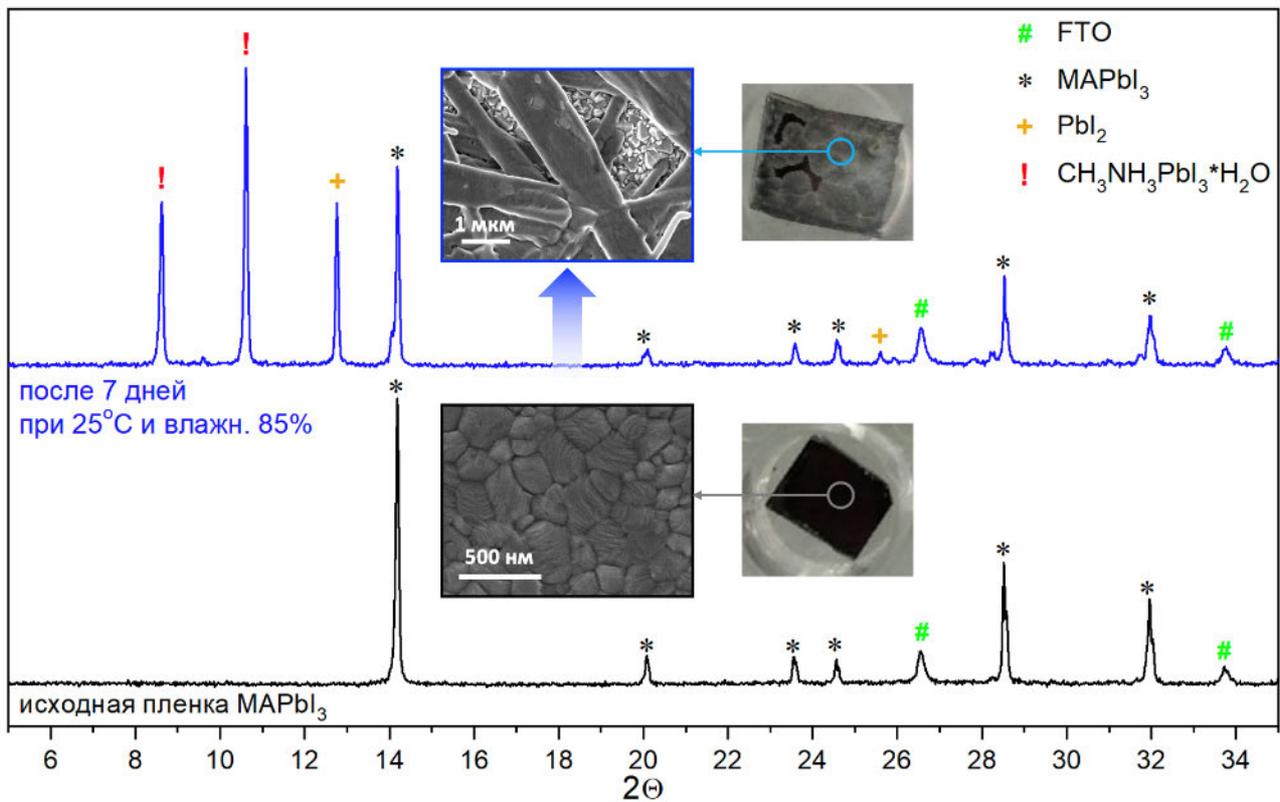


Рисунок 122. Дифрактограмма пленки MAPbI<sub>3</sub> до и после длительного воздействия относительной влажности воздуха 85% при температуре 25°C. На вставках приведены фотографии и снимки РЭМ пленки MAPbI<sub>3</sub> до и после воздействия.

### 7.3 Приложение В

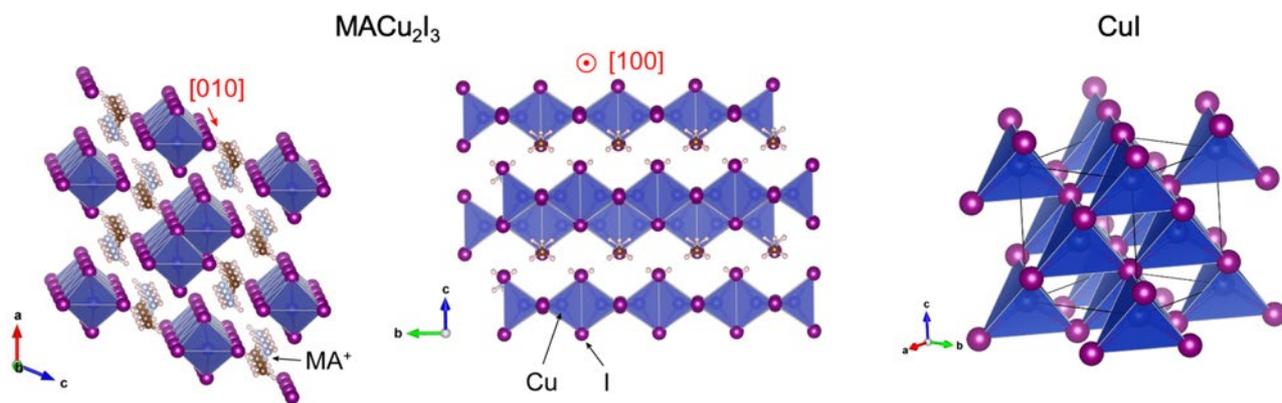


Рисунок 123. Изображение кристаллической структуры  $MACu_2I_3$  в двух разных ориентациях  $[010]$  и  $[100]$ , а также кубической структуры  $CuI$  (справа).

## 7.4 Приложение Г

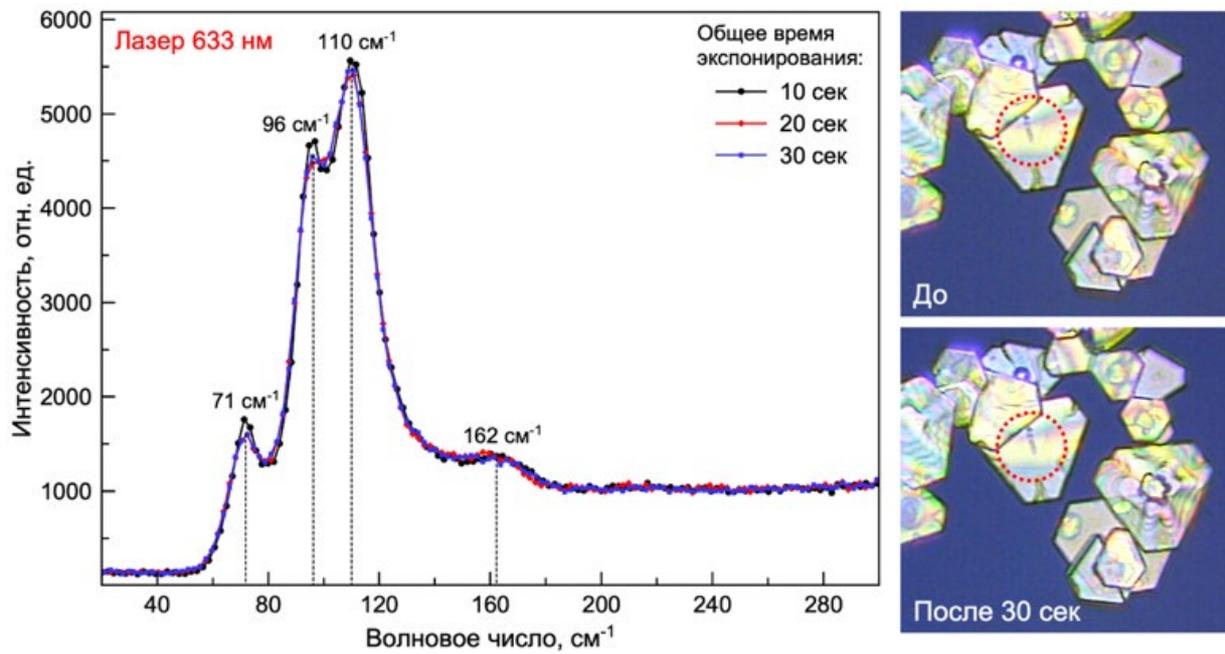


Рисунок 124. Эволюция спектров  $KР PbI_2$  под действием лазера 633 нм и соответствующие микрофотографии кристаллов до и после облучения.

## 7.5 Приложение Д

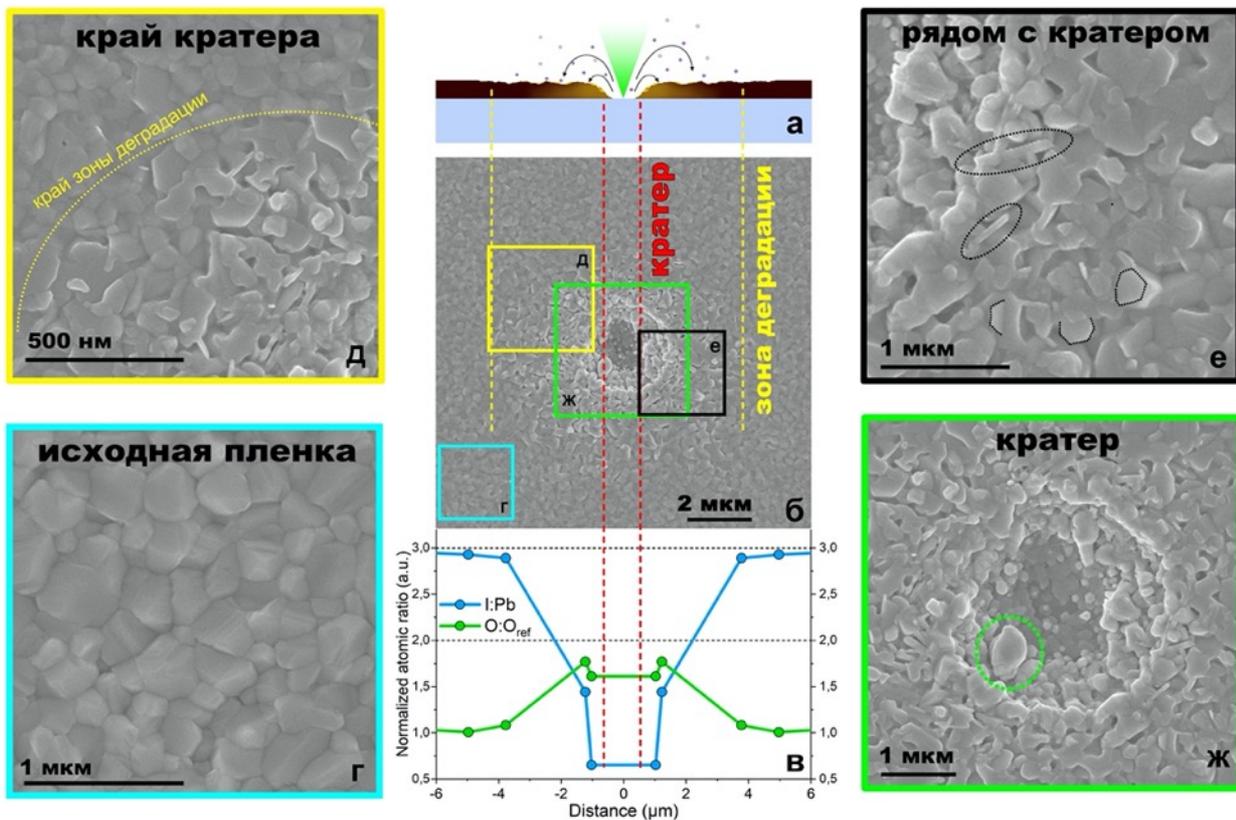


Рисунок 125. Детальное исследование морфологии пленки  $MA_{0.25}FA_{0.75}PbI_{2.25}Br_{0.75}$  после точечного воздействия зеленого лазера, включая профиль распределения соотношения элементов  $I:Pb$  и  $O:O_{ref}$ .

## 7.6 Приложение Е

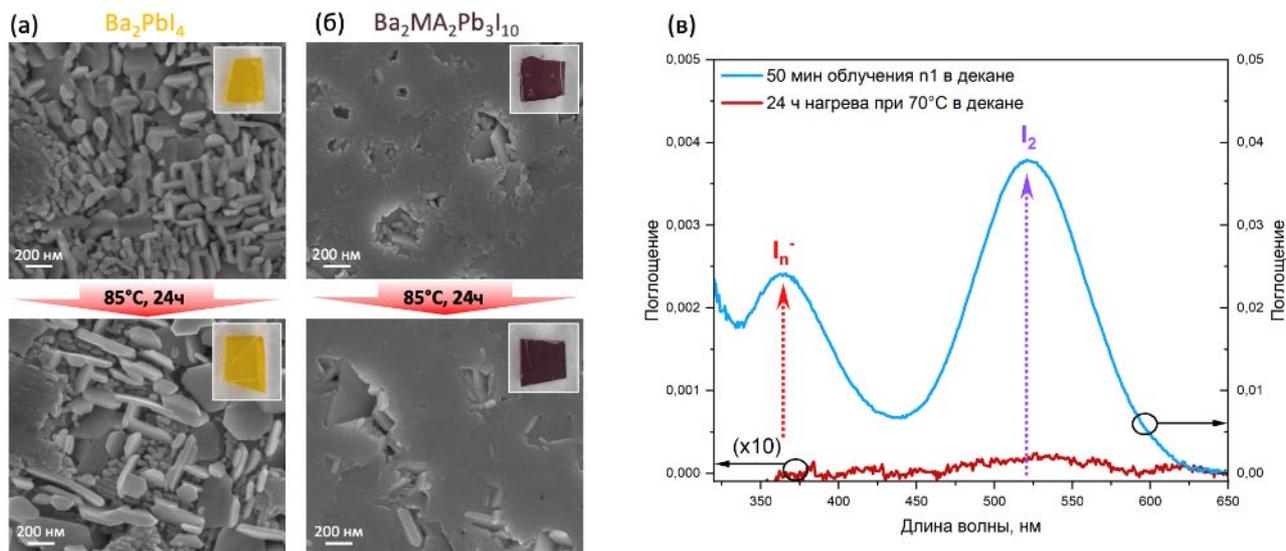


Рисунок 126. (а, б) Тестирование устойчивости морфологии пленок  $p1$  (а) и  $p3$  (б) к длительному воздействию повышенной температуры  $85^\circ C$  в среде декана. (в) Спектры поглощения декана над пленкой  $p1$  после 50 мин облучения (голубая линия) и суток нагрева в темноте (красная линия).

## 7.7 Приложение Ж

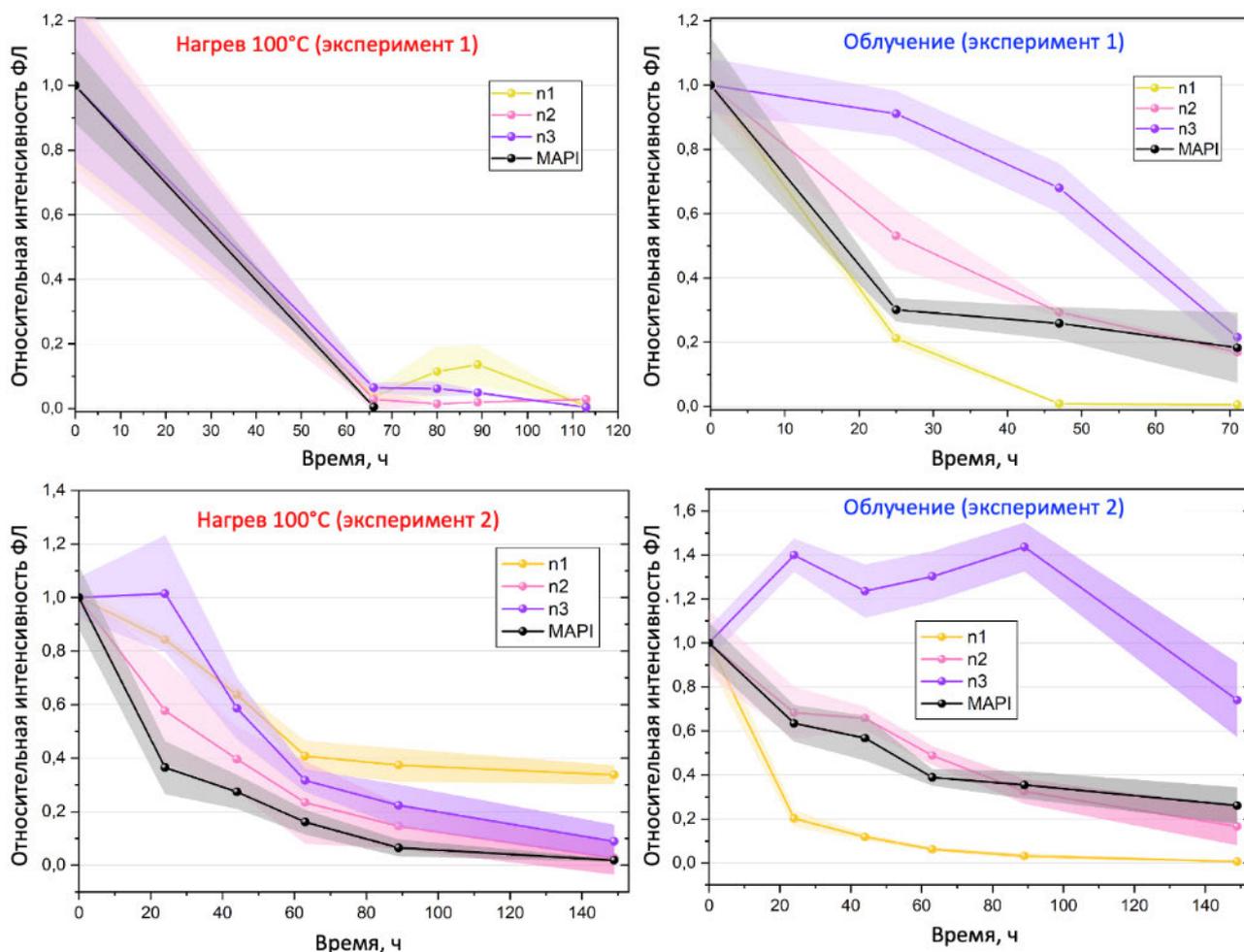


Рисунок 127. Результаты двух экспериментов по термической стабильности (слева) и фотостабильности (справа) серии образцов 1, n2, n3 и MAPI<sub>3</sub>. Оба эксперимента проводились в одинаковых условиях: атмосфера инертного перчаточного бокса, нагрев 100°C или облучение синим светодиодом мощностью 100 мВт/см<sup>2</sup>. Разница заключалась лишь в более высокой чувствительности установки по измерению спектров ФЛ (благодаря юстировке) при проведении второго эксперимента.

## 7.8 Приложение И

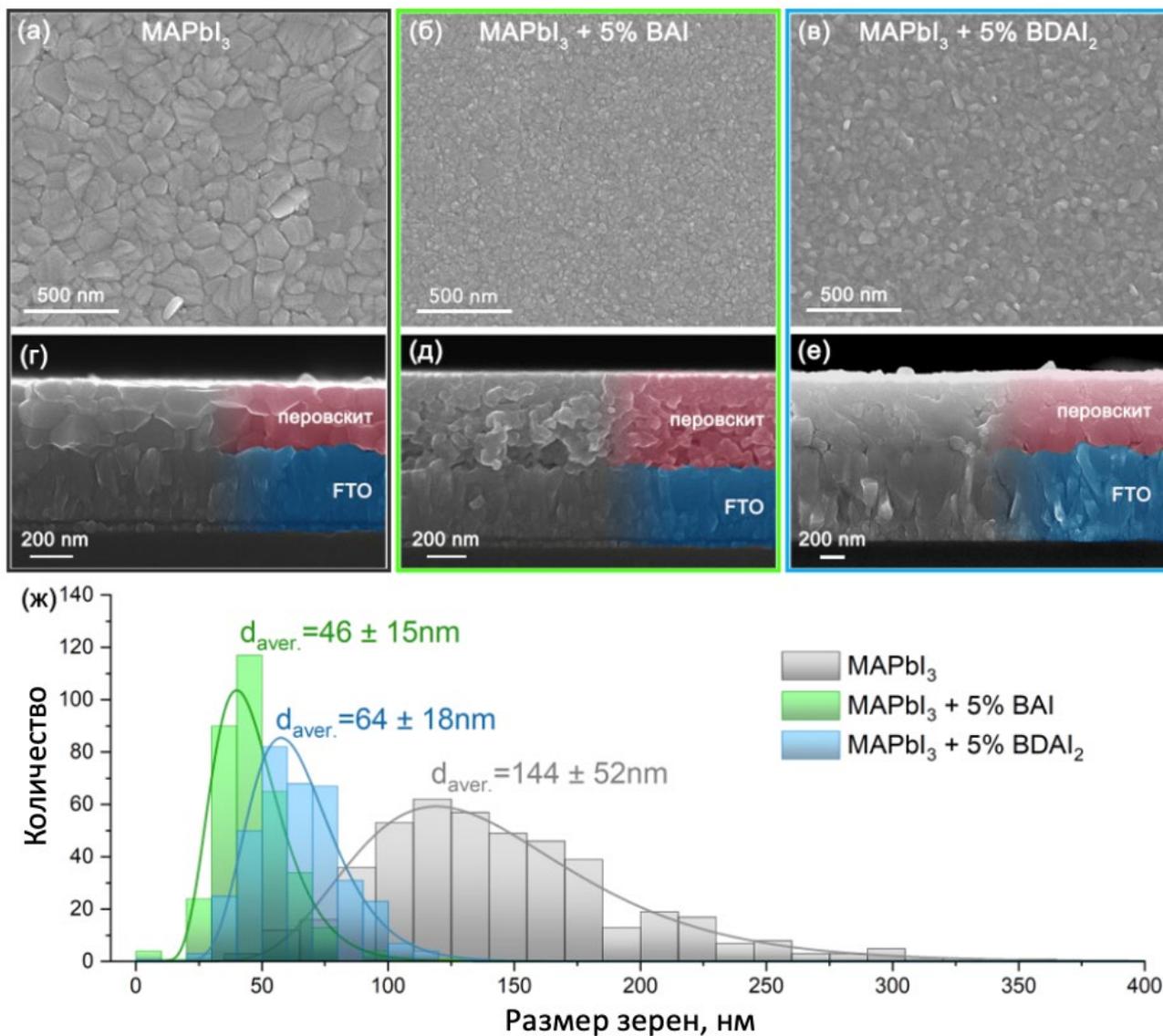


Рисунок 128. Изображения РЭМ поверхностей (а-в) и сколов (г-е) пленок MAPbI<sub>3</sub> (а, г), MAPbI<sub>3</sub>+5%BAI (б, д) и MAPbI<sub>3</sub>+5%BDAI<sub>2</sub> (в, е). (ж) Распределение зерен пленок по размеру, с указанием среднего размера зерен.

## 7.9 Приложение К

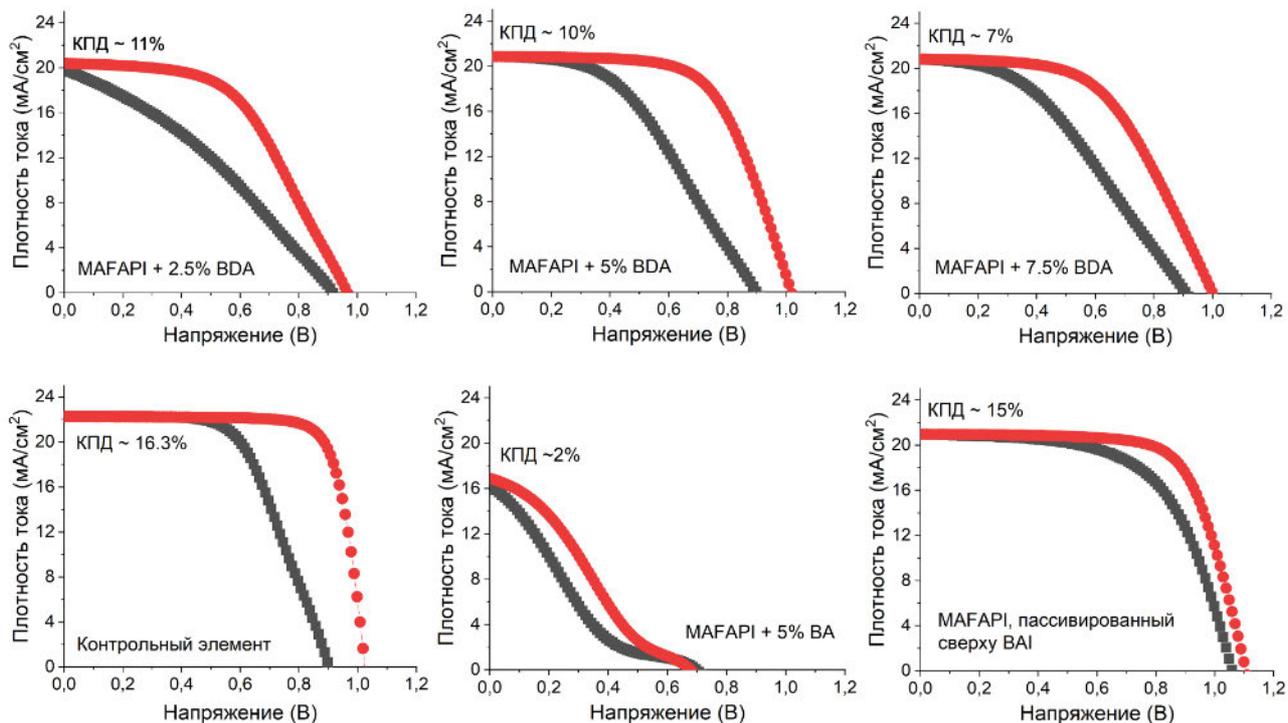


Рисунок 129. Вольтамперные характеристики ПСЭ с различными добавками в объем перовскита  $\text{MAFAPbI}_3$  при прямом (серый) и обратном (красный) сканировании по напряжению. Средние значения КПД устройств каждого типа указаны в соответствующем графике.

## 7.10 Приложение Л

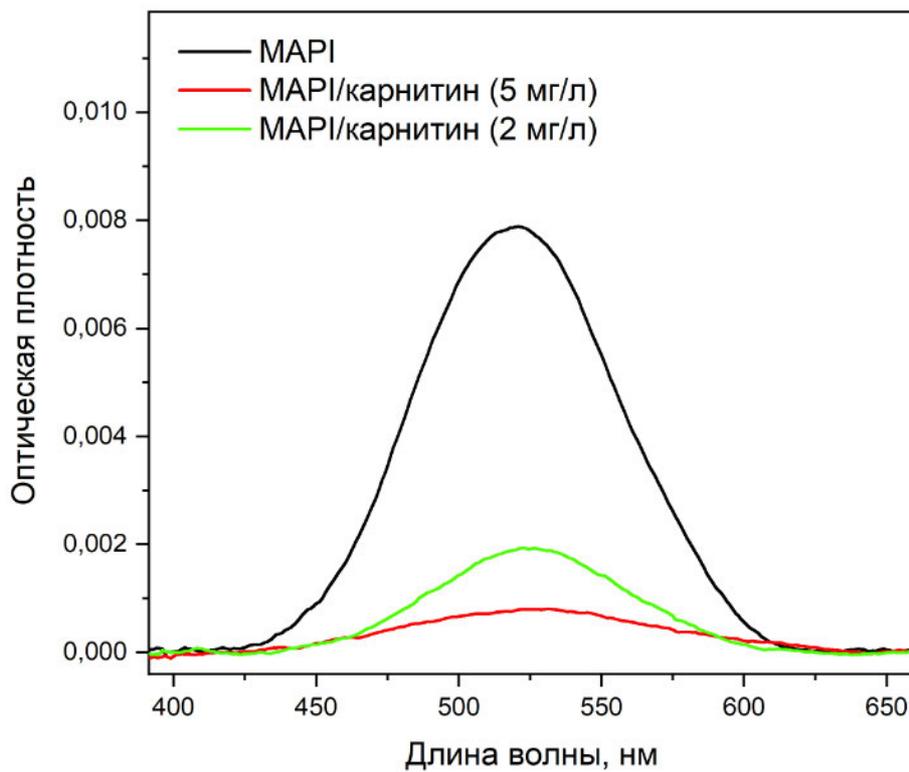


Рисунок 130. Спектры поглощения декана после 5 часов облучения погруженных в него пленок MAPI (черный), MAPI/L-карнитин (2 г/л, зеленый) и MAPI/L-карнитин (5 г/л, красный) синим лазером мощностью 0.9 Вт/см<sup>2</sup>.

## 8. Благодарности

Я выражаю глубокую признательность своим научным руководителям Гудилину Евгению Алексеевичу и Тарасову Алексею Борисовичу за предоставленную возможность выполнения данной работы, внимание, обсуждение результатов и всестороннюю поддержку. Я также благодарна Васильеву Роману Борисовичу за неоценимую помощь и знания, полученные в период работы в лаборатории физики и химии полупроводниковых и сенсорных материалов.

Я признательна С.А. Фатееву, А.С. Тутанцеву, Н.А. Беличу, П.А. Ивлеву, Е.М. Немыгиной, Е.Г. Максимову, А.К. Москаленко, А.Ю. Гришко и А.А. Пустоваловой за помощь в проведении ряда экспериментов и обсуждение результатов.

Искреннюю благодарность выражаю коллективу лаборатории новых материалов для солнечной энергетики за неоценимую поддержку и дружескую атмосферу в течение всего времени выполнения диссертационной работы, коллективу лаборатории физики и химии полупроводниковых и сенсорных материалов за многолетнюю помощь в проведении научных исследований, а также сотрудникам кафедры неорганической химии химического факультета и преподавателям факультета наук о материалах за ценные знания, полученные в ходе обучения в МГУ им. М.В. Ломоносова.

Отдельно хочу поблагодарить своих родных и близких, которые всегда верили в меня и поддерживали на этом нелегком пути.