

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

На правах рукописи

ГРИШКО АЛЕКСЕЙ ЮРЬЕВИЧ

**Влияние йодирования на морфологию и свойства органо-
неорганических галогеноплюмбатов $APbX_3$**

($A = CH_3NH_3^+$, $(NH_2)_2CH^+$, $X = Br^-$, I^-)

02.00.21 – химия твёрдого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель (консультант):
Гудилин Евгений Алексеевич
д.х.н., член-корр. РАН

Москва – 2022

Содержание

1. Введение	5
2. Обзор литературы	11
2.1. Органо-неорганические перовскиты ABX_3: кристаллическая структура, методы получения и основные оптоэлектронные свойства	11
2.1.1. Методы получения гибридных органо-неорганических перовскитов.....	16
2.2. Точечные дефекты в гибридных 3D перовскитах	28
2.3. Значение ионного транспорта в галогенидных гибридных перовскитах	34
2.4. Взаимодействие гибридных перовскитов с парами летучих компонентов в газовой фазе	39
2.4.1. Взаимодействие с молекулярным кислородом и парами воды.....	39
2.4.2. Взаимодействие с I_2 и CH_3NH_2	45
2.5. Влияние поверхностных дефектов на полупроводниковые свойства и стабильность	47
2.6. Заключение из обзора литературы.....	49
3. ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	51
3.1. Исходные вещества	51
3.2. Методики синтеза	51
3.2.1. Получение пленок свинец-содержащих прекурсоров.....	51
3.2.2. Получение тонких плёнок $APbX_3$	51
3.2.3. Получение монокристаллов $MAPbI_3$	52
3.2.4. Обработка галогенидных перовскитов парами I_2	52
3.2.5. Твердофазное спекание $MAPbI_3$ - CuI	55
3.2.6. Метод RP-MAGIC (reactive polyiodide melt-assisted growth under isothermal conditions)	55
3.3. Методы физико-химических исследований	56
3.4. Физические методы исследований.....	57
4. Обсуждение результатов	59
4.1. Два режима воздействия молекулярного йода на галогеноплумбаты	59
4.2. Влияние парциального давления молекулярного йода на полупроводниковые свойства галогеноплумбатов в режиме контроля дефектов	66
4.3. Образование полийодидного расплава при контакте гибридных галогенидных перовскитов с молекулярным йодом.....	72

4.4.	Рекристаллизация галогеноплюмбатов в расплаве MAI-I_2	75
4.5.	Влияние рекристаллизации на фазовый состав и морфологию тонких плёнок галогенидных перовскитов.....	78
4.6.	Рекристаллизация твёрдых растворов галогенидных перовскитов путём обработки молекулярным йодом.....	91
4.7.	Использование растворов I_2 в неполярных растворителях в качестве рекристаллизующей среды.....	96
4.8.	Влияние рекристаллизации под действием I_2 на полупроводниковые свойства перовскитов	101
4.9.	Использование обработки в парах I_2 при получении перовскитных солнечных элементов и их компонентов	114
4.9.1.	Формирование гетероструктуры CuI/MAPbI_3 путём обработки бислоя Cu/MAPbI_3 парами I_2	114
4.9.2.	Получение перовскитных солнечных элементов с использованием стадии рекристаллизации слоя перовскита в парах I_2	120
5.	Выводы	122
6.	Благодарности.....	123
7.	Список литературы.....	124
8.	Приложение	144

Обозначения и сокращения

ГБЛ – гамма-бутиролактон

ДМФА – диметилформамид

ДМСО – диметилсульфоксид

КР – комбинационное рассеяние

ЛНМСЭ ФНМ МГУ – Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

ПР – полииодидные расплавы

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

Транзиент – зависимость некоторого измеряемого параметра от времени

ETL - electron-transporting layer – материал, обладающий проводимостью по электронам

E_g – ширина запрещённой зоны

FAI – йодид формамидиния ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$)

FTO – fluorine-doped tin oxide, материал, использующийся в качестве прозрачного электрода в солнечных ячейках и светодиодах

GIWAXS - широкоугловое рассеяние при скользящем падении пучка

HTL – hole-transporting layer – материал, обладающий проводимостью по дыркам

MAI – йодид метиламмония ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)

MAPbI₃ – йодид свинца-метиламмония со структурой перовскита ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)

NMP – N-метилпирролидон

PCE – power conversion efficiency, эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую (КПД)

RH (relative humidity) – относительная влажность

Spiro-MeOTAD - ($\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^{2'}, \text{N}^{2'}, \text{N}^7, \text{N}^7, \text{N}^{7'}, \text{N}^{7'}$ -octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine

VASP (vapor assisted solution process) – двухстадийный метод получения плёнок галогенидных перовскитов, в котором на подложку наносят галогенид свинца PbX_2 раствором методом, после чего подвергают её обработке в парах AX (A – органический амин, X - галогенид-ион)

V_{oc} (voltage at open circuit) – напряжение разомкнутой цепи

1. Введение

Разработка материалов для альтернативной энергетики является одним из самых востребованных направлений современного материаловедения. Материалы на основе гибридных органо-неорганических галогенопльумбатов состава $APbX_3$, где $A=CH_3NH_3^+$, $(NH_2)_2CH^+$, Cs^+ , Rb^+ ; $X = Cl, Br, I$ с перовскитоподобной структурой имеют потенциал для применения в качестве светопоглощающих слоёв перовскитных солнечных элементов. В 2009 году путём замены органического красителя в солнечных элементах гретцелевского типа на галогенопльумбат состава $MAPbI_3$ ($MA=CH_3NH_3^+$) был получен первый прототип перовскитного солнечного элемента с коэффициентом полезного действия 3.8% [1]. Однако используемый в ячейках Гретцеля жидкий электролит оказался химически несовместим с $MAPbI_3$, поэтому полученное устройство обладало крайне низкой стабильностью. Существенным прорывом стала замена жидкого электролита твёрдым органическим дырочно-проводящим материалом, с использованием которого в 2012 году были получены более стабильные элементы с КПД 9.7% [2]. Этот результат инициировал масштабные исследования перовскитных солнечных элементов и на текущий момент рекорд эффективности перовскитных солнечных элементов составляет 25.7% [3], что превышает максимальные значения эффективности солнечных элементов на основе поликристаллического кремния. При этом, в отличие от кремниевых, перовскитные элементы могут быть получены растворными методами, что в существенной мере удешевляет их производство.

Беспрецедентно быстрый рост эффективности перовскитных солнечных элементов за последние 10 лет был достигнут за счёт эвристической оптимизации растворных методов нанесения, включая подбор растворителей, варьирование химического состава перовскита и условий пост-обработки [4–6]. В последние годы прогресс в отношении эффективности перовскитных солнечных элементов замедлился, а на первый план вышла проблема их стабильности.

Одной из основных особенностей системы является ее гибридный, органо-неорганический характер, который оказывает существенное влияние на функциональные характеристики и дефектную структуру перовскитов и предопределяет возникновение совершенно новых черт в поведении материалов на их основе. Данные материалы относят к «мягким», что отражает сравнительно малую энергию стабилизации структуры и высокую лабильность, что проявляется в малых величинах энергии образования дефектов, высокой подвижности атомов. Самопроизвольная перестройка структуры гибридных перовскитов может происходить уже при комнатной температуре, а наличие внешних факторов существенно её

ускоряет, препятствуя выходу данного класса материалов в плоскость практического применения.

Контроль концентрации и типов дефектов в материале – важнейший инструмент, который позволяет целенаправленно получать материал с заданными свойствами и, в частности, может оказывать существенное влияние на полупроводниковые свойства и стабильность материала. Поэтому комплекс работ по исследованию закономерностей поведения гибридных перовскитов в различных условиях термообработки с акцентом на классический подход по варьированию их дефектной, реальной иерархической структуры, морфологии, структурно-чувствительных функциональных характеристик за счёт контроля парциальных давлений летучих компонентов является, несомненно, **актуальным** и востребованным, представляя собой ключевой шаг на пути разработки современных технологических приёмов получения устройств с рекордными функциональными свойствами и долговременной операционной стабильностью.

Основными **объектами исследования** в работе являются тонкие поликристаллические плёнки галогеноплюмбатов $APbX_3$, где $A=CH_3NH_3^+$, $(NH_2)_2CH^+$, Cs^+ ; $X = Br, I$ полученные методом кристаллизации из раствора на подложках из борсиликатного стекла или кремниевых подложках с нанесёнными металлическими контактами со встречно-гребёнчатой структурой, а также монокристаллы аналогичного состава.

В работе использован комплекс современных **методов исследования** материалов, включающий рентгенофазовый анализ, широкоугловое рассеяние рентгеновского излучения при скользящем падении пучка (GIWAXS), просвечивающую и растровую электронную микроскопию, фотолюминесцентную стационарную и время-разрешённую спектроскопию, спектрофотометрию в УФ-видимом диапазоне, спектроскопию комбинационного рассеяния, электрические измерения на постоянном и переменном токе, спектроскопию импеданса.

Цель работы состоит в установлении корреляций между функциональными характеристиками пленок гибридных галогеноплюмбатов и параметров дефектной структуры, микроструктуры при воздействии на материал молекулярным йодом.

При выполнении работы решались следующие задачи:

1. Синтез однофазных образцов поликристаллических плёнок $APbX_3$, где $A=CH_3NH_3^+$, $(NH_2)_2CH^+$, Cs^+ ; $X = Br, I$.
2. Изготовление ячеек для проведения оптических и электрических измерений на поликристаллических плёнках галогеноплюмбатов в условиях варьирования парциального давления молекулярного йода.
3. Установление возможности образования полийодидных расплавов *in situ* при обработке галогеноплюмбатов молекулярным йодом и разработка подходов по управлению микроструктурой тонких пленок перовскитов за счет взаимодействия полийодидных расплавов, формируемых под действием молекулярного йода в газовой или жидкой фазе, с галогеноплюмбатами.
4. Установление корреляций состав – структура – свойства для получения плёнок на основе гибридных галогеноплюмбатов с улучшенными микроструктурными и оптоэлектронными характеристиками при контролируемом воздействии молекулярным йодом с заданным парциальным давлением.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

1. Доказано образование полийодидных расплавов под действием молекулярного йода на галогеноплюмбаты;
2. Продемонстрирована возможность использования полийодидных расплавов для контролируемого изменения морфологии галогеноплюмбатов состава $APbX_3$, где $A=CH_3NH_3^+$, $(NH_2)_2CH^+$, Cs^+ ; $X = Br, I$;
3. Определены диапазоны парциальных давлений йода, в которых взаимодействие молекулярного йода и галогенидных перовскитов происходит посредством дефектообразования или образования полийодидных расплавов, установлены процессы, приводящие к изменению фазового состава галогеноплюмбатов при высоких парциальных давлениях молекулярного йода;
4. Установлены особенности деградации перовскитов состава $MAPbI_3$ в электрическом поле, продемонстрировано образование промежуточной метастабильной фазы схожей по структуре с δ -полиморфом $CsPbI_3$

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Феноменологическая модель взаимодействия галогеноп्लомбатов с молекулярным йодом, рассматривающая два возможных режима: изменение дефектной структуры и образование расплавов полийодидов, а также границы парциальных давлений йода, в которых они реализуются.
2. Новый метод контроля низкотемпературного роста зёрен поликристаллических плёнок галогеноп्लомбатов с использованием молекулярного йода как компонента газовой или жидкой фазы для улучшения функциональных характеристик галогеноп्लомбатов.
3. Последовательность процессов, протекающих при необратимом разрушении фазы галогеноп्लомбатов в присутствии паров молекулярного йода, включающая экстракцию АХ из $APbX_3$, его связывание в полийодидный расплав $AX-I_2$ и образование крупных кристаллитов PbX_2 , которые не могут быть преобразованы в исходную фазу $APbX_3$ после удаления молекулярного йода в силу диффузионных ограничений.
4. Корреляции между параметрами процесса обработки парами молекулярного йода, изменением микроструктуры, фазового состава, оптических и электрических свойств пленок галогеноп्लомбатов в режимах контроля дефектов или образования полийодидных расплавов

Практическая значимость работы заключается в выявлении двух режимов воздействия молекулярного йода на галогеноп्लомбаты - режима контроля дефектов, который позволяют осуществлять контроль над их концентрацией и воздействовать тем самым на полупроводниковые свойства и стабильность материала, и режима образования полийодидных расплавов (ПР), который позволяет осуществлять направленное модифицирование микроструктуры и оптимизировать тем самым оптоэлектронные характеристики материала для потенциального создания устройств с улучшенной операционной эффективностью. Кроме того, предложены методики *in situ* мониторинга воздействия молекулярного йода на галогенидные перовскиты, которые позволяют контролировать степень легирования и микроструктурных изменений в режимах контроля дефектов и образования ПР соответственно. Полученные результаты представляют большой практический интерес, поскольку предоставляют инструменты как для исследования данного класса материалов, так и для целенаправленного улучшения их оптоэлектронных характеристик.

Личный вклад автора. В основу работы положены результаты научных исследований, проведённых автором в период с 2017 по 2022 год в рамках реализации плана научно-исследовательских работ в Лаборатории новых материалов для солнечной энергетики Факультета наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова. Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, планировании и проведении экспериментов по постобработке галогеноплюмбатов в условиях контролируемой газовой атмосферы и температуры подложки, изготовлении ячеек для проведения данной обработки, подготовке аппаратно-программных комплексов для проведения измерений, комплексной характеристике полученных образцов с использованием методов, представленных в работе, подготовке публикаций по результатам исследований. Работы по *in situ* измерениям методами фотолюминесцентной спектроскопии и спектроскопии импеданса выполнены в сотрудничестве с Елисеевым Андреем А. (ФНМ МГУ). Работы по *in situ* измерениям с использованием метода широкоугольного рассеяния рентгеновского излучения при скользящем падении пучка (GIWAXS) при DC-поляризации галогенидных перовскитов выполнены совместно с Елисеевым Андреем А. и Чумаковым А.П. (исследовательский центр DESY, Гамбург). Моделирование переходной фазы MAPbI_3 , возникающей в электрическом поле, выполнено совместно с Марченко Е.И. (ФНМ МГУ). В выполнении отдельных экспериментов принимали участие студенты ФНМ Финкельберг Я.М., Шнейдерман А.А. и аспирант ФНМ Воронин О.С. под руководством автора.

Исследования методом растровой электронной микроскопии и порошковой рентгеновской дифракции были выполнены на базе ЦКП ИОНХ РАН. Исследования методом спектрофотометрии, а также *in situ* измерения в различных газовых атмосферах были выполнены на базе отделения ЦКП ФНМ МГУ.

Публикации и апробация работы:

По материалам диссертационной работы опубликовано 18 работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, 1 патент и 13 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Основные результаты представлены в виде устных и/или стендовых докладов на следующих конференциях:

XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (г. Москва, Россия, 2021 г); XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (г. Москва, Россия, 2020 г); II Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике

«МАРРИС-2020» (г. Москва, Россия, 2020 г); I Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике «МАРРИС-2019» (г. Москва, Россия, 2020 г); XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (г. Москва, Россия, 2019 г); IV Международная конференция по перовскитным солнечным элементам и оптоэлектронике «PSCO-2018» (Лозанна, Швейцария, 2018 г); XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018» (г. Москва, Россия, 2018 г);

Объём и структура работы. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, благодарностей, списка литературы и приложений, изложена на 150 страницах, содержит 86 рисунков, 1 таблицу и 10 приложений, список использованной литературы включает 228 источников.

2. Обзор литературы

2.1. Органо-неорганические перовскиты ABX_3 : кристаллическая структура, методы получения и основные оптоэлектронные свойства

Термин «перовскит» употребляют в отношении широкого класса соединений, структура которых построена по тому же структурному мотиву, что и структура минерала $CaTiO_3$ [7]. Кристаллическая структура перовскита ABX_3 (Рисунок 2-1) представляет собой трёхмерный каркас из октаэдров BX_6 связанных по вершинам, кубооктаэдрическую пустоту между которыми занимает атом А. В роли элементов А и В обычно выступают ионы металлов, а в роли аниона X часто выступают кислород или галогены.

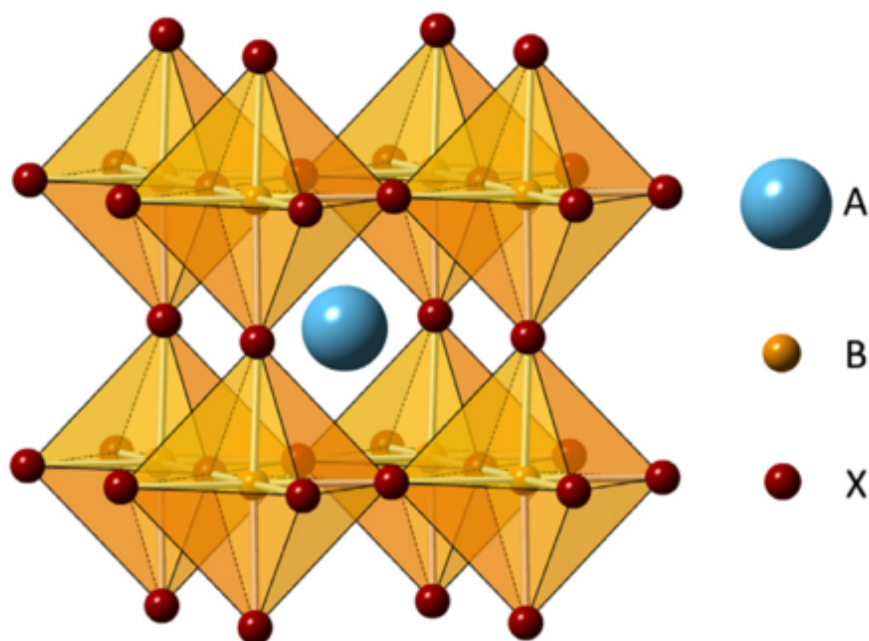


Рисунок 2-1 – Изображение структурного типа перовскита [8]

В качестве кристаллохимического критерия существования структуры перовскита в рамках модели жестких сфер были предложены факторы толерантности и октаэдрический фактор, которые могут быть рассчитаны с использованием ионных радиусов входящих в его состав ионов. Применимость данного подхода была широко продемонстрирована на неорганических [9,10] и гибридных органо-неорганических перовскитах [11].

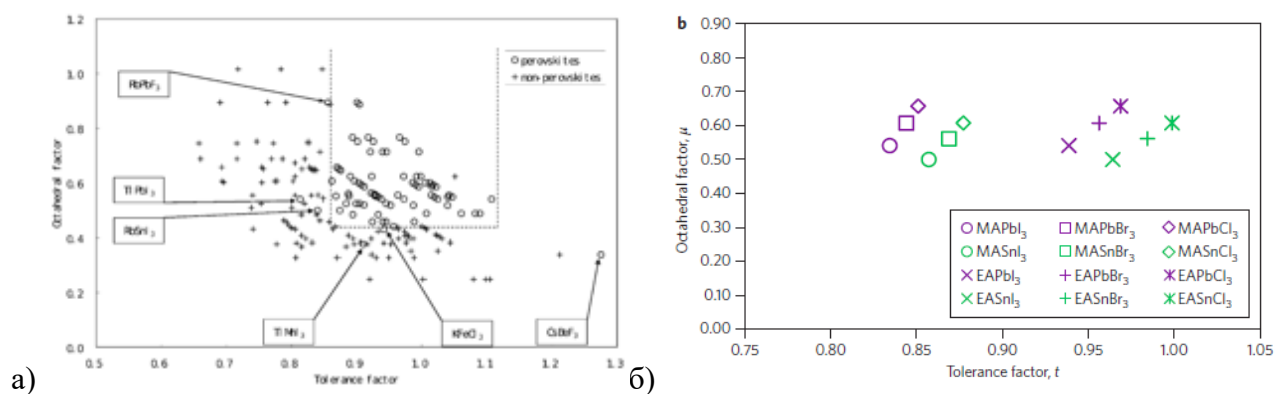


Рисунок 2-2 – Факторы толерантности, рассчитанные для материалов с перовскитоподобной структурой, на примере а) оксидных материалов [9], б) гибридных органо-неорганических материалов [11]

Особенности структуры, ее гибридный органо-неорганический характер, а также химические особенности входящих в ее состав элементов, в частности, параметры связи свинец–галоген, определяют уникальные физико-химические, термодинамические и оптоэлектронные характеристики перовскитов. Так, рассчитанная энергия образования гибридного перовскита состава MAPbI_3 ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) составляет 0.11–0.14 эВ, т.е. всего в ~4 раза выше средней тепловой энергии при комнатной температуре, что определяет сравнительно невысокую термодинамическую стабильность данного материала [12]. Большая часть как теоретических, так и экспериментальных работ по исследованию фундаментальных свойств материала посвящена именно составу MAPbI_3 , однако твердые растворы со смешанно-катионным и смешанно-анионным составом демонстрируют гораздо более высокие показатели эффективности и стабильности, в частности, из-за энтропийной стабилизации и релаксации решётки. В ряде случаев повышение стабильности удачно сочетается с высокими КПД солнечных элементов, например, $(\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17}))_3$ – 21.1% [13]; $\text{Rb}_{0.05}(\text{Cs}_{0.05}\text{MAFA}_{0.95})_{0.95}\text{PbI}_3$ – 21.6% [14].

До недавнего времени известные материалы, отличающиеся выдающимися оптоэлектронными свойствами, обладали также высокими константами упругости. Галогенидные перовскиты, напротив, обладают на порядок меньшим модулем Юнга, чем классические полупроводниковые материалы (Si, GaAs) [15]. Лёгкая деформируемость структуры галогенидных перовскитов проистекает из сравнительно слабого взаимодействия в Pb-X (X – галоген) подрешётке и предопределила их отнесение к «мягким» материалам (англ. Soft materials) [16], что приводит к важной особенности данного класса материалов, связанной с

малой энергией образования дефектов и аномально низкой энергией активации перемещения атомов/дефектов в структуре [17].

Материалы, рассматриваемые в качестве светопоглощающего слоя солнечных элементов, должны обладать рядом практически важных характеристик, часть из которых схематично представлена на рисунке 2-3, а подробные комментарии изложены ниже.

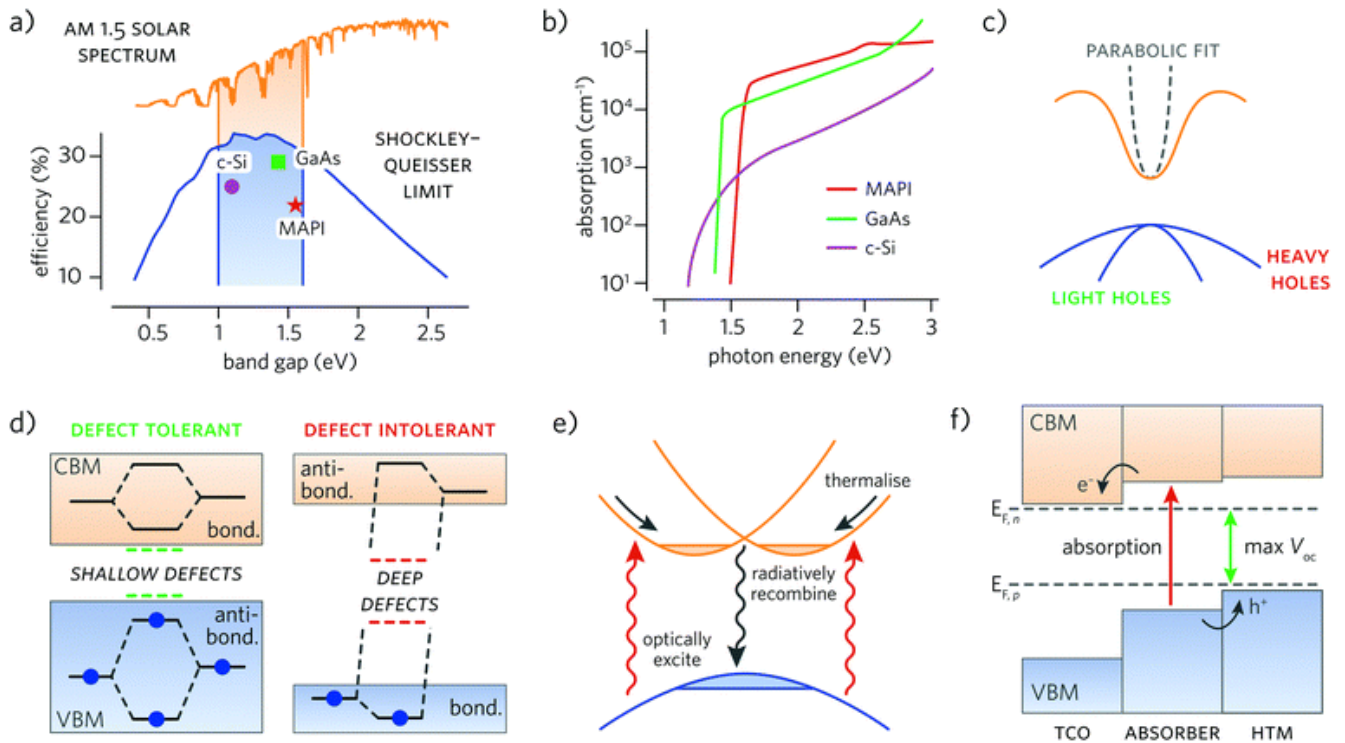


Рисунок 2-3. Какие свойства материала являются предпосылками для его применения в качестве светопоглощающего слоя солнечных элементов: а) E_g в диапазоне от 1.10 эВ до 1.55 эВ, б) прямозонный переход, приводящий к высоким коэффициентам поглощения (ср. перовскит MAPbI_3 и кремний), в) большая дисперсия (кривизна) зон приводит к меньшей массе носителей зарядов, д) особое устройство зонной структуры, при котором, по крайней мере, собственные кристаллографические дефекты формируют только мелкие дефектные уровни и не образуют состояний в глубине запрещенной зоны, е) эффект Рашбы, ф) расположение краёв зон подходящее под широко используемые заряд-селективные материалы и материалы электродов [18]

Одним из наиболее важных параметров рассматриваемых материалов является варьируемая ширина запрещенной зоны, которая определяет максимальный теоретически возможный КПД солнечного элемента. Как следует из анализа Шокли-Квайссера, наиболее перспективными для применения в солнечных элементах с одним светопоглощающим слоем являются материалы с E_g в диапазоне от 1.10 эВ до 1.55 эВ (Рисунок 2-3, а) [19]. Однако, для применения в каскадных солнечных элементах, материалы с большими значениями E_g (1.7–1.8 эВ для тандемов перовскит/кремний) являются более востребованными [20].

За счёт изовалентного замещения катионов и анионов и широкой области существования твёрдых растворов величина запрещенной зоны гибридных перовскитов может быть задана в широких пределах (Рисунок 2-4) [21,22].

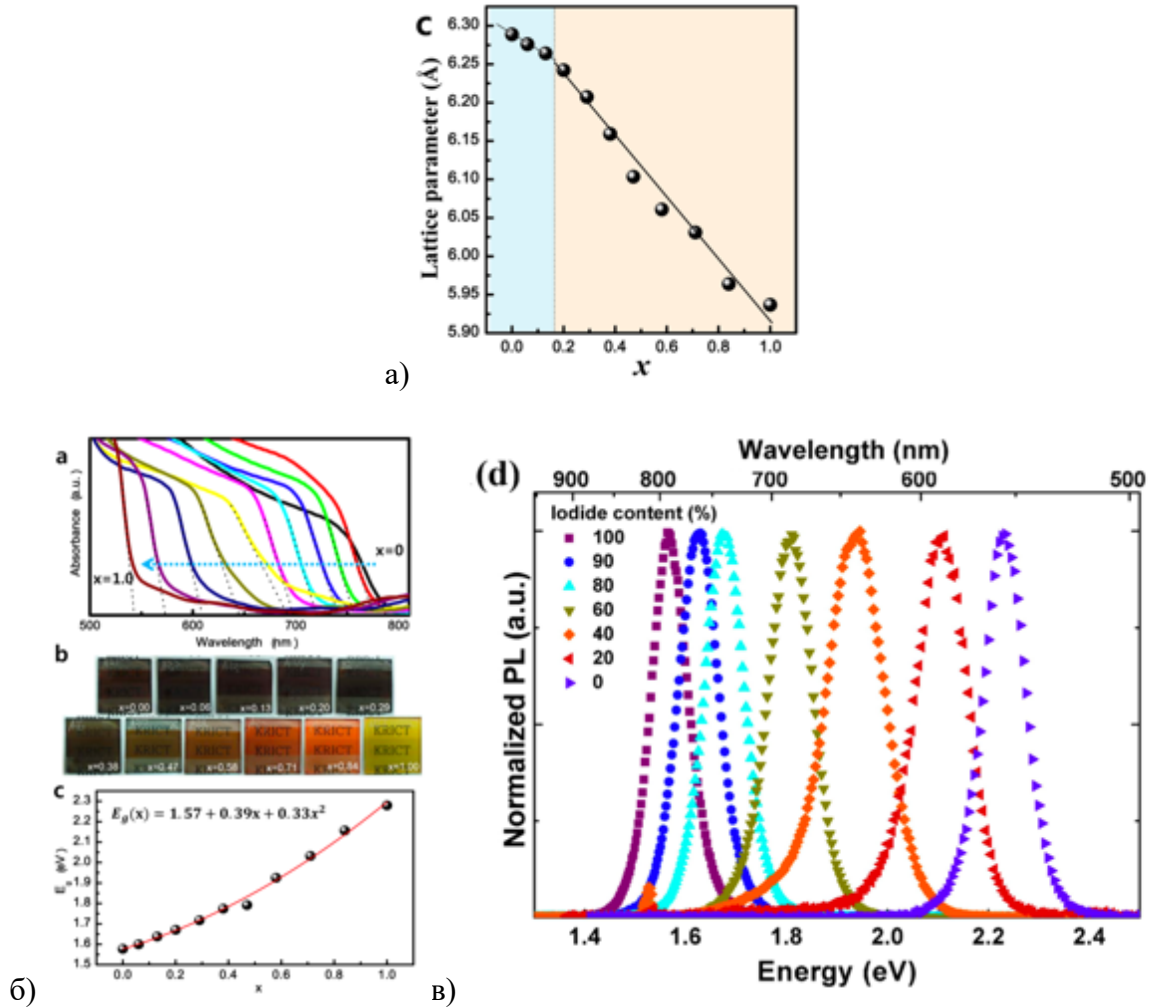


Рисунок 2-4 – Свидетельства формирования твёрдых растворов гибридных перовскитов: а) монотонное изменение параметров решётки [21] (а), запрещенной зоны [21] (б), положения максимума эмиссионной полосы фотолюминесценции [22] (в)

Высокие коэффициенты поглощения позволяют использовать тонкий светопоглощающий слой, что ослабляет требования к эффективности разделения и транспорта носителей заряда внутри этого слоя и повышает шансы на эффективную работу в составе конечного устройства. В свою очередь, высокие коэффициенты поглощения (10^4 – 10^5 см $^{-1}$) достижимы только в прямозонных полупроводниках, что выгодно отличает гибридные перовскиты от кремния (Рисунок 2-3, б).

Высокие значения подвижностей носителей заряда способствуют их эффективному пространственному разделению. В свою очередь подвижность $\mu_{e/h}$ зависит от дисперсии (кривизны) краёв энергетических зон, которые определяют эффективную массу носителя заряда. Большая кривизна энергетической зоны соответствует меньшей эффективной массе носителя заряда и, следовательно, более высокой его подвижности.

Для некоторых полупроводниковых материалов, в частности, для гибридных перовскитов отмечается их определенная «невосприимчивость» к дефектам (англ. Defect tolerance), которая заключается в способности сохранять высокие показатели оптоэлектронных свойств даже при наличии существенного количества дефектов, в частности, точечных дефектов и межзёрненных границ [23]. Такой сценарий возможен в случае, если энергетические состояния, соответствующие дефектам, оказываются внутри зон или вблизи их краёв, т.е. не образуют глубоких дефектных уровней [24].

Энергия связи экситона в перовските MAPbI_3 составляет 13 мэВ, что составляет примерно $\frac{1}{2}$ тепловой энергии ($k_B T \sim 26$ мэВ) при комнатной температуре, поэтому в данном материале они нестабильны при комнатной температуре. Это отражается на форме спектра поглощения, на которой экситонный пик становится различим только при пониженной температуре (Рисунок 2-5, а). Низкая энергия связи экситонов в перовскитах с большим содержанием иодид-ионов является также одной из предпосылок эффективного пространственного разделения носителей заряда.

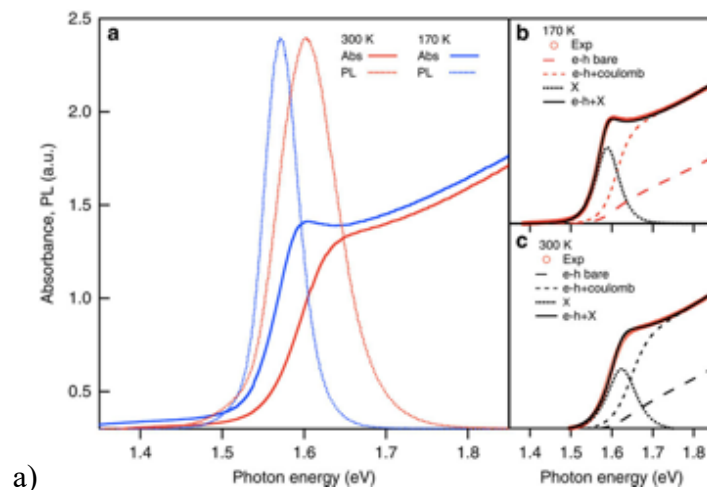


Рисунок 2-5 – а) спектры поглощения (Abs) и фотолюминесценции (PL) материала MAPbI_3 при 300 К и 170 К [25]

Таблица 1 – Физические характеристики галогенидных перовскитов, а также классических полупроводниковых материалов Si, GaAs [26]

Соединение	E_g (эВ)	α_{550} (см^{-1})	$E_{b(ex)}$ (мэВ)	L_D (μm)	τ (μs)	$\mu_{e/h}$ ($\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$)	$C_{\text{деф.}}$ (см^{-3})	
МАРbI ₃ поликристаллическая пленка	1.59 [27], 1.53 [28]	$\sim 5 \cdot 10^5$	<15	0.1-1	< 10	0.4–35	10^{15} – 10^{16}	
				МАРbI ₃ монокристалл	2-8	< 10	50–160	$(1-3) \cdot 10^{10}$
МАРbBr ₃ пленка	2.24 [28], 2.31 [27]		~ 21 –40		0.05– 0.16			
МАРbBr ₃ монокристалл,				3-17	0.5-1	$(1-3) \cdot 10^{10}$		
МАРbCl ₃	2.97 [28], 3.11[29]		40–50 [30]					
Si	1.12	10^4	0.0027	e ⁻	1000	~ 1000	1450	10^8 – 10^{15}
				h ⁺	600		500	
GaAs	1.414	$\sim 5 \cdot 10^5$	0.004	e ⁻	7	0.01–1	8000	
				h ⁺	1.6		400	

E_g – ширина запрещённой зоны, α_{550} – коэффициент поглощения на длине волны 550 нм, $E_{b(ex)}$ – энергия связи экситона, L_D – диффузионная длина (электронов/дырок), μ – подвижность носителей заряда (электронная), τ – время жизни носителей заряда, $C_{\text{деф.}}$ – концентрация дефектов

2.1.1. Методы получения гибридных органо-неорганических перовскитов

В данной главе будут изложены основные методы получения перовскитов, при этом акцент будет сделан на растворных методах получения поликристаллических плёнок, поскольку они представляют наибольший прикладной интерес. Основные этапы формирования представлений о методах получения плёнок гибридных перовскитов высокого качества подробно изложены в обзорах [5,6,31] – они обусловили наиболее стремительный рост эффективности перовскитных солнечных элементов и позволили уже в 2014 году достичь КПД = 20.1%. Безусловно, оптимизации подверглись не только подходы по нанесению светопоглощающего слоя – протоколы полного цикла получения перовскитных солнечных элементов могут быть найдены в работе Saliba et al. [32].

Наиболее простым с химической точки зрения методом получения плёнок галогенидных перовскитов является термическое испарение в вакууме, основано на реакции:



где X, обычно, галоген, AX – галогенид с объёмным катионом (обычно органический амин или Cs⁺).

Нанесение двух компонентов – AX и PbX₂ может быть выполнено параллельно (одностадийное нанесение) или последовательно (двухстадийное нанесение).

Растворные методы также принято разделять на одно- и двухстадийные на основании того, в какое количество стадий производится нанесение составляющих конечный материал прекурсоров, т.е. различные стадии пост-обработки в этой классификации не учитывают. Ниже наиболее распространённые методы получения поликристаллических плёнок перовскита приведены на обобщённой схеме (Рисунок 2-6).

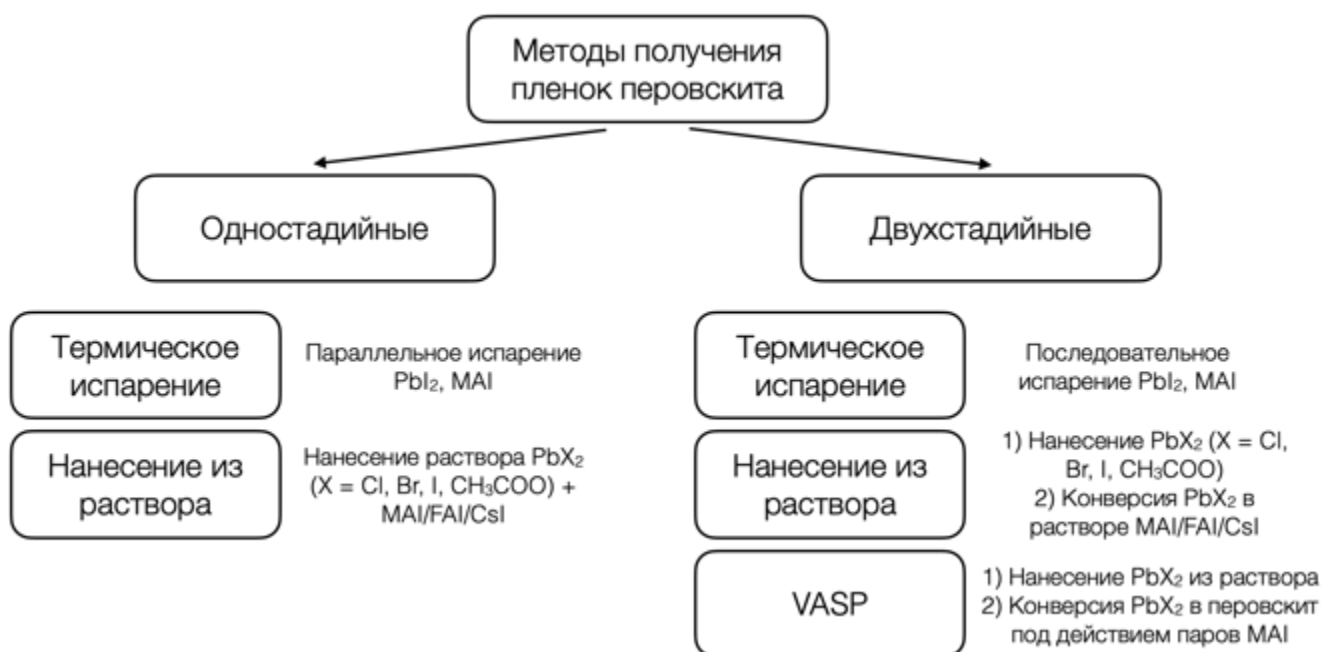
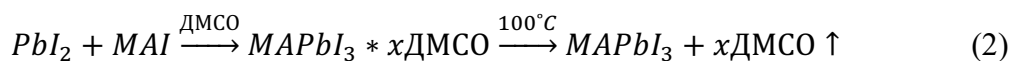


Рисунок 2-6. Методы получения поликристаллических плёнок галогенидных перовскитов

2.1.1.1. Нанесение тонких плёнок гибридных перовскитов из раствора

Ионы Pb²⁺, являясь кислотами Льюиса, способны присоединять основания Льюиса с образованием аддуктов. Эта особенность химии свинца оказывает существенное влияние на процесс формирования и конечную морфологию слоя перовскита. С учётом аддуктообразования,

схему получения галогенидных перовскитов из раствора на примере $MAPbI_3$ можно представить следующим образом:



Наиболее широко в литературе освещены аддукты PbI_2 и галогенидных перовскитов с молекулами ДМФА и ДМСО [4,33–47], поскольку именно эти растворители обычно применяют для нанесения пленок данных материалов.

В первых работах для нанесения перовскитов в качестве растворителя применяли ГБЛ [2] при использовании иодидных прекурсоров (PbI_2 , CH_3NH_3I) или ДМФА [48], если в качестве источника свинца использовали $PbCl_2$. Однако плёнки, полученные этими методами, обладали низкой однородностью и, помимо невысоких показателей КПД конечных устройств, не позволяли достичь высокой воспроизводимости, что существенно осложняло систематические исследования и технологическое внедрение разработанных методик.

Ключевой прорыв в повышении как воспроизводимости свойств слоя перовскита, так и КПД солнечных элементов на его основе был сделан группой Sang Il Seok [4]. Методика, которой следовали авторы, изображена на рисунке 2-7 и заключается в следующем:

- 1) раствор прекурсоров (MAI , PbI_2) в полярном растворителе наносят на подложку, которую затем приводят во вращение
- 2) на вращающуюся подложку наносят антисольвент – «высаливатель», который экстрагирует полярный растворитель из плёнки, но не растворяет прекурсоры
- 3) образец подвергают отжигу при температуре $\sim 100^\circ C$

Новизна методики заключалась в использовании смеси ГБЛ и ДМСО (7:3, об.) для растворения прекурсоров, а также в нанесении антисольвента (толуол) на образец после нанесения раствора. Эти подходы позволяют контролировать кинетику формирования промежуточной фазы аддукта (кристаллосольвата), определяя размер зерна и, как следствие, морфологию плёнки конечного материала [5,6]. Эффект от использования смеси растворителей и антисольвента отчётливо виден на микрофотографиях РЭМ полученных образцов (см. Рисунок 2-7).

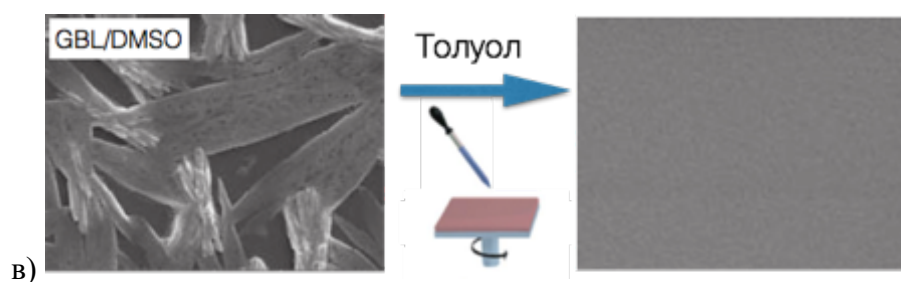
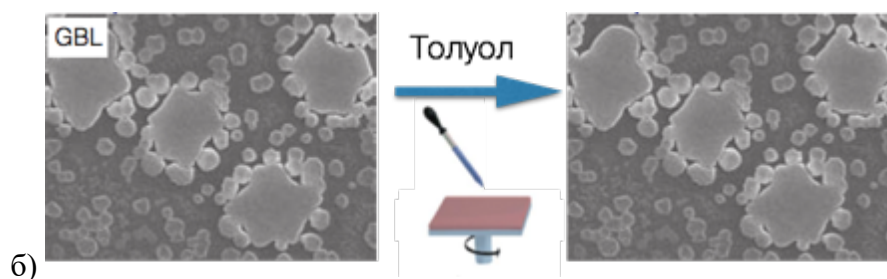
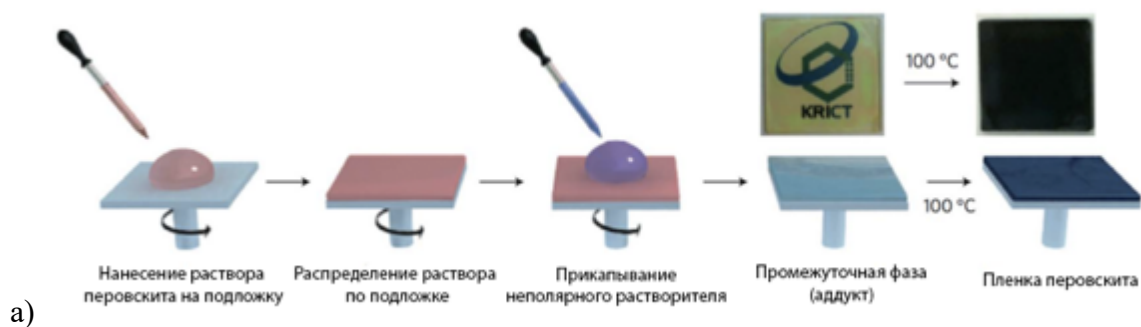


Рисунок 2-7 – а) схема одностадийного метода получения плёнок гибридных перовскитов с использованием антисольвента; микрофотографии РЭМ пленок перовскита, полученных из б) раствора MAPbI_3 в ГБЛ без добавления толуола (слева) и с добавлением толуола (справа); в) раствора MAPbI_3 в смеси ГБЛ/ДМСО без добавления толуола (слева) и с добавлением толуола (справа); в обоих случаях добавление толуола производили после распределения раствора прекурсора методом спин-коатинг до прекращения ее вращения [4]

Формирование аддуктов с полярными растворителями как промежуточного продукта в реакции получения галогенидных перовскитов являет собой существенную особенность в процессах получения данных материалов, поскольку сказывается на морфологии конечного слоя, кинетике его кристаллизации, а, следовательно, на функциональных свойствах и стабильности.

2.1.1.2. Получение галогенидных гибридных свинецсодержащих перовскитов с использованием полииодидных расплавов

Сотрудниками ЛНМСЭ ФНМ МГУ обнаружено, что смешение твёрдых при комнатной температуре¹ I₂ и MAI приводит к образованию жидкой фазы тёмно-коричневого-чёрного цвета, которую в силу особенностей химических свойств назвали полииодидными расплавами (Рисунок 2-8) [49]:

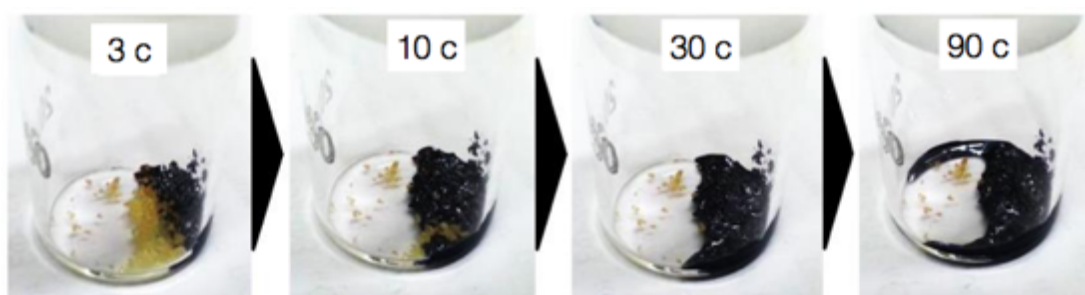


Рисунок 2-8 – Образование полииодидного расплава MAI–I₂ при комнатной температуре [49]

Нанесение расплава MAI–xI₂ на поверхность металлического свинца приводит к образованию фазы MAPbI₃, что иллюстрируется фазовой диаграммой на рисунке 2-9. Важно отметить, что, согласно данной фазовой диаграмме, существует область трёхфазного равновесия MAPbI₃–PbI₂–ПР, в которой фигуративная точка системы может оказаться, если повышать парциальное давление йода, над твердой фазой перовскита MAPbI₃, однако в литературе подобные работы систематически не проводились.

¹ Температура плавления элементарного йода составляет 113.6 °С, в то время как MAI (CH₃NH₃I) сублимируется при 145 °С [207], при комнатной же температуре оба соединения находятся в твёрдом агрегатном состоянии

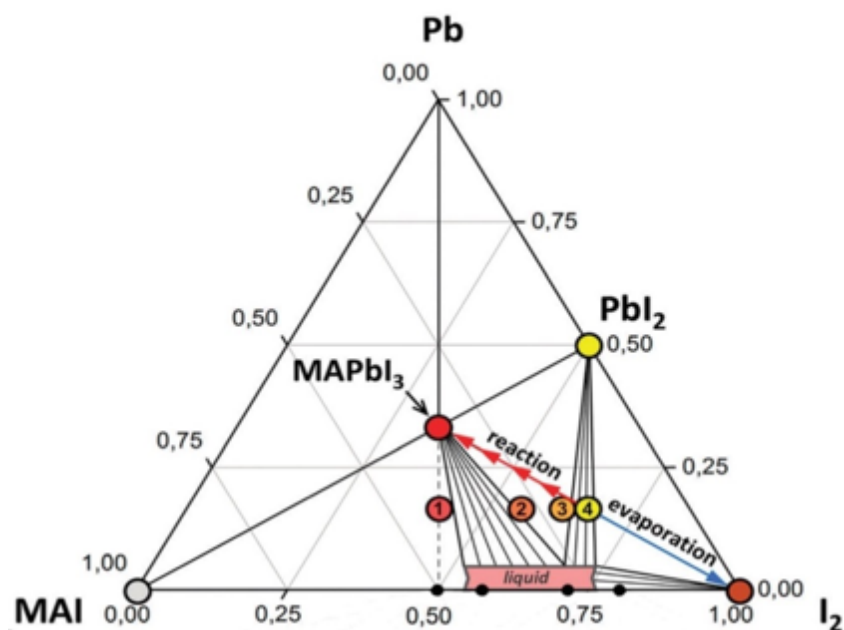


Рисунок 2-9 – Фазовая диаграмма системы MAI–Pb–I₂ (MA = CH₃NH₃⁺) [49]

Также было показано, что возможно образование ПР из смесей FAI–MAI–CsI, которые демонстрируют температуры плавления существенно отличающиеся от системы MAI–xI₂ как в большую, так и в меньшую стороны [50].

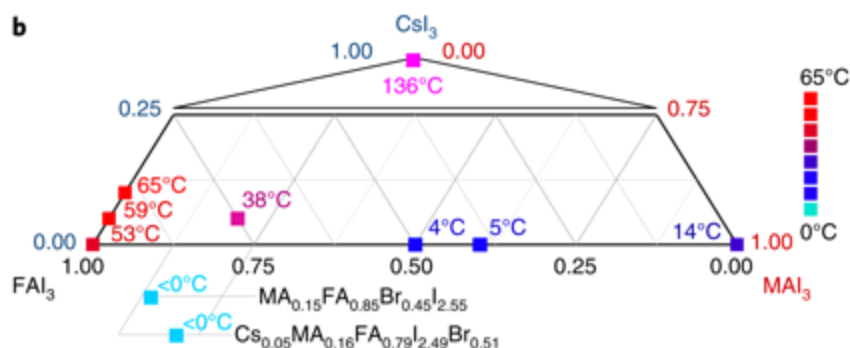


Рисунок 2-10 – Температуры плавления полииодидных расплавов разных составов [50]

Высокая концентрация составляющих расплав компонентов² и проистекающая из этого проблема дозирования вязкого расплава однородного распределения по

² Плотность ПР состава MAI–I₂ составляет приблизительно 3.1 г/см³, поэтому для обеспечения стехиометричного соотношения MAI:Pb=1:1 на плёнку металлического свинца толщиной 62 нм требуется нанести ~233 нм расплава, что не реализуемо на практике

поверхности подложки не позволила эффективно использовать данный подход для получения тонких плёнок перовскита для светопоглощающих слоёв перовскитных солнечных элементов. Проблема дозирования была решена с применением двух подходов – *in situ* формированием ПР путём воздействия парами молекулярного йода на структуру Pb(~62 нм)/MAI(~205 нм), полученную термическим испарением в вакууме соответствующих компонентов [50], нанесением раствора ПР в спиртах на поверхность тонких плёнок металлического свинца (~62 нм) методом спин-коатинг [51]. Оба эти подхода были использованы в рамках полного цикла изготовления солнечных элементов и позволили получить конечные устройства с КПД 16–17%.

2.1.1.3. Отжиг, рекристаллизация и рост зёрен в пленках гибридного перовскита

Термическая обработка пленок перовскита используется для разложения аддуктов, которые образуются при нанесении перовскита из некоторых растворителей (отрыв координированных атомом свинца молекул ДМСО происходит при температуре выше 100 °С [52]), удаления остатков растворителя и улучшению качества пленок перовскита за счет увеличения размера зерен, уменьшения количества поверхностных дефектов. Низкая энергия Гиббса формирования перовскита MAPbI_3 [12] обуславливает высокую склонность к самопроизвольной перестройке микроструктуры даже при комнатной температуре [53], а термическая обработка ускоряет этот процесс.

Влияние температуры отжига на морфологию и фазовый состав пленок перовскита изучались в работах [54–57]. После нанесения раствора прекурсоров на подложку формирование перовскита протекает в температурном интервале 40–160 °С. Повышение температуры способствует увеличению скорости формирования фазы перовскита [54,58].

Следует, однако, уделять особое внимание продолжительности и атмосфере, при которых проводится отжиг. В частности отжиг при температурах $T > 150$ °С приводит к разложению перовскита до исходных прекурсоров [54,58].

Эффективной стратегией оптимизации морфологии плёнки перовскита является отжиг в присутствии паров растворителя. Например, отжиг в парах ДМФА, по сравнению с сухим отжигом, приводят к росту более крупных зёрен (до 1 мкм, Рисунок 2-11) меньшей концентрации

дефектов, увеличенному времени жизни носителей заряда, увеличенной эффективности инжекции носителей заряда в электрон- и дырочно-проводящие слои [59].

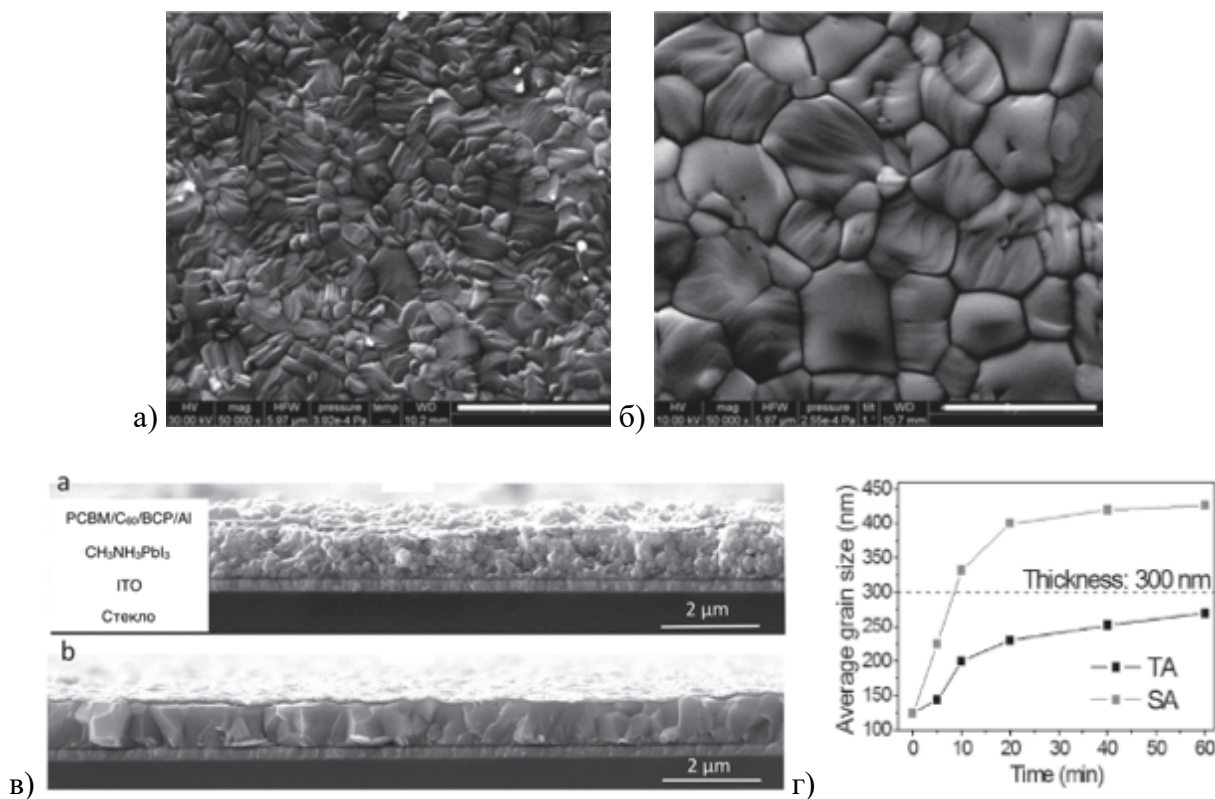


Рисунок 2-11 – Микрофотографии пленок перовскита, а) после термической обработки (100 °С, 1 час), б) после термической обработки в парах ДМФА (100 °С, 1 час), в) сколы элементов собранных на этих пленках, г) зависимость среднего размера зерна от времени отжига [59]

Несмотря на то, что процедура отжига является важнейшим этапом, применяемым для улучшения показателей эффективности ячеек в большинстве работ, недавно появились сообщения, в которых предпринимаются попытки сократить время термической обработки или вовсе ее избежать. Основными аргументами в пользу отказа от отжига являются: термическое разложение фазы перовскита с последующей сублимацией компонента АХ и механические напряжения, которые остаются в пленках перовскита после охлаждения в силу высокого коэффициента термического расширения гибридных перовскитов ($1.54 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), который существенно превышает таковые для типичных материалов подложек [60].

В работе [61] пленка перовскита была получена путем нанесения из раствора в ДМФА прекурсоров $\text{MAI}:\text{PbI}_2:\text{DMCO} = (1+x):1:1$ ($x = 0.2-0.1$). При этом через 10 с после начала вращения на подложку нанесли 0.5 мл диэтилового эфира. После кратковременной термической

обработка в течение 1 мин при 60 °С и 2 мин при 100 °С удалось получить элементы с эффективностью, достигающей 20.4%.

В работе [62] авторы продемонстрировали элементы с КПД до 19.5% в отсутствие термической обработки. Для достижения данного результата раствор прекурсора состава $(\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17}))$ в смеси растворителей ДМФА:ДМСО (4:1 v/v) был нанесен методом спин-коатинг. До прекращения вращения подложки на нее был нанесен диэтиловый эфир, после чего подложка помещалась в «антисольвентную баню» из диэтилового эфира. Выдерживание в диэтиловом эфире более 15 мин приводило к ухудшению качества пленки, а лучших результатов удалось добиться при выдерживании в диэтиловом эфире в течение 2 минут.

2.1.1.4. Адгезия гибридного перовскита к подложке и сплошность плёнки гибридных перовскитов

Для работы в составе оптоэлектронных устройств плёнки гибридных перовскитов должны иметь плотный механический контакт с подложкой, быть однородной, гладкой и не иметь разрывов (Рисунок 2-12). Механический контакт с подложкой является залогом эффективного электронного транспорта через интерфейс с нижележащим слоем, малая шероховатость исключает наличие длинных траекторий транспорта носителей заряда через заряд-селективные слои, отсутствие разрывов позволяет избежать контакта прилегающих слоёв (например, электрон- и дырочно-проводящих в солнечных элементах и светоизлучающих диодах), приводящего к шунтированию или короткому замыканию.

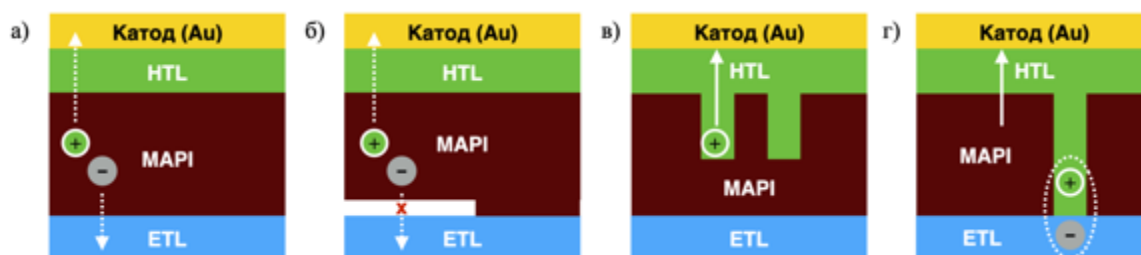


Рисунок 2-12 – Иллюстрация затруднённой экстракции носителей заряда в солнечных элементах в случае неоптимальной морфологии: а) отсутствие проблем транспорта носителей заряда (НЗ); б) транспорт НЗ осложнён вследствие нарушения механического контакта плёнки MAPbI_3 с подложкой в) транспорт НЗ осложнён вследствие высокой шероховатости слоя светопоглощающего материала, что приводит к увеличению диффузионного пути НЗ через слой дырочно-проводящего материала (HTL); г) возникновение каналов короткого замыкания в месте разрывов в плёнке светопоглощающего материала, которые приводят к рекомбинации носителей заряда на интерфейсе HTL/ETL вместо их разделения

Контакт с подложкой и сплошность наносимого слоя задаются на стадиях нанесения слоя и последующей пост-обработки. В частности, известно, что при формировании слоя гибридного перовскита путём конверсии слоя PbI_2 в растворе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ при избыточном времени выдерживания происходит отслаивание плёнки вследствие перекристаллизации перовскита на границе с подложкой и возникающих в результате этого механических напряжений (Рисунок 2-13) [63–65]. В работе [64] было показано, что КПД солнечных элементов полученных таким методом проходит через максимум который достигается на первых минутах конверсии в 62.5 мМ растворе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, после чего наблюдается резкое падение. При этом в работе [63] падение эффективности наблюдали после ~60 мин выдерживания в растворе МАI такой же концентрации.

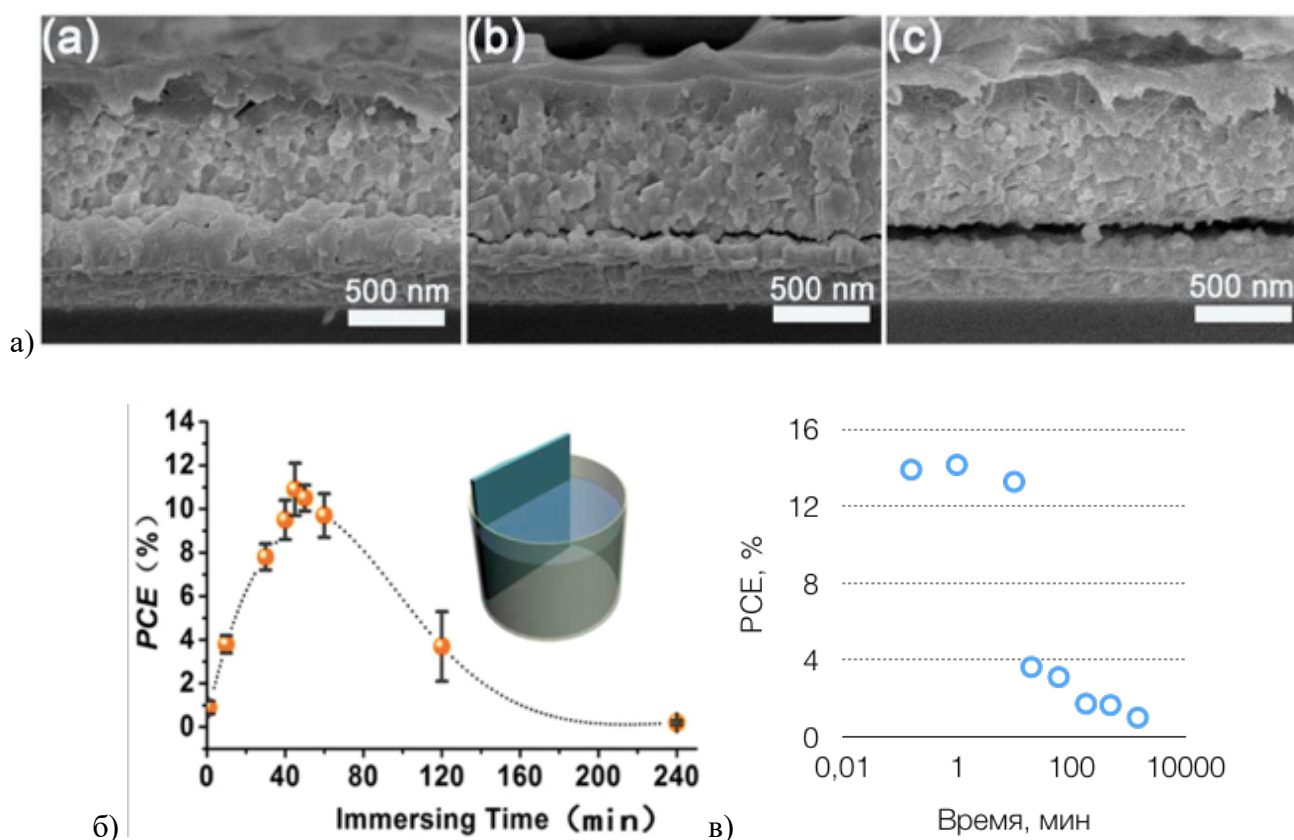


Рисунок 2-13 – а) микрофотографии РЭМ сколов перовскитных солнечных элементов, иллюстрирующие отслаивание плёнки перовскита в результате выдерживания в растворе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в изопропиловом спирте в течение а) 45 мин, б) 120 мин, с) 240 мин [63]; б), в) эффективность солнечных элементов (PCE – power conversion efficiency), светопоглощающий слой перовскита в которых был получен при различном времени выдерживания пленки PbI_2 в растворе 62.9 мМ (10 мг/мл) МАI в изопропанолe из работ [63] и [64] соответственно

Большая продолжительность отжига может приводить к нежелательному появлению разрывов пленки (Рисунок 2-14, [56]) вследствие рекристаллизации перовскита и массопереноса с образованием более крупных кристаллитов.

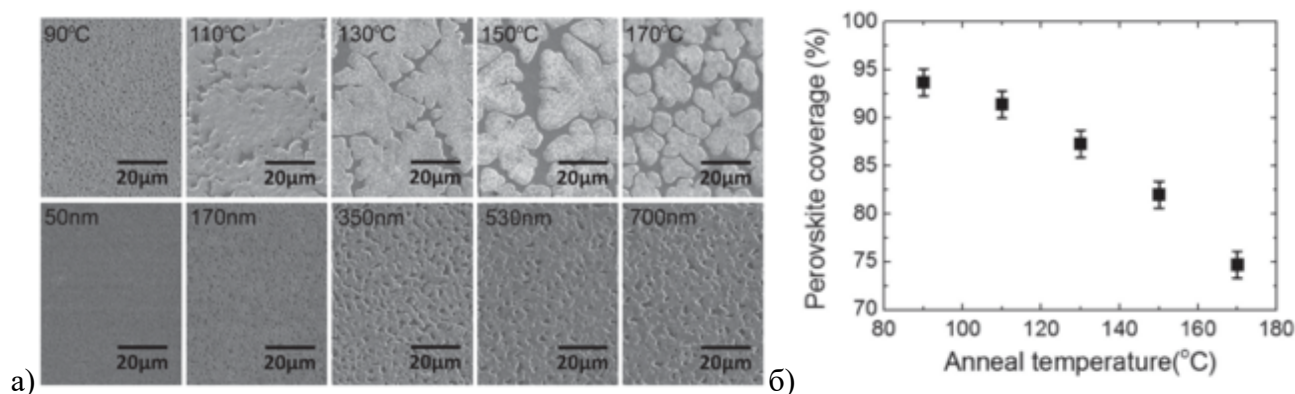


Рисунок 2-14 – а) Микрофотографии РЭМ поверхности плёнок состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$: сверху: плёнки толщиной (650 ± 50 нм) отожжённые при различной температуре, снизу: плёнки разной толщины отожжённые при 95°C [66]; б) зависимость сплошности пленки (в % заполнения поверхности подложки) в зависимости от температуры отжига [56]

2.1.1.5. Рост монокристаллов гибридных перовскитов

Имея существенно меньшее количество дефектов по сравнению с поликристаллическими пленками, монокристаллы перовскита демонстрируют идеальные характеристики, ожидаемые для бездефектного твердого тела, поэтому исследование их свойств дает понимание предельных возможностей данного материала.

Из литературы известны способы получения монокристаллов перовскита MAVX_3 ($V = \text{Pb}, \text{Sn}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), в которых пересыщение достигается: 1) методом замены растворителя, 2) понижением температуры, 3) повышением температуры.

Монокристаллы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ были получены путем диффузии изопропилового спирта через газовую фазу в раствор прекурсоров в ДМФА [67], $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ путем охлаждения насыщенных при повышенной температуре водных растворов HI (Рисунок 2-15, [68]) или смеси $\text{HI}, \text{H}_3\text{PO}_2$ [69]. Известно также, что соединения MAPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) обладают ретроградной зависимостью растворимости от температуры в некоторых растворителях (Рисунок 2-15, б, в). Данный подход позволяет достигать гораздо больших скоростей роста, чем при других подходах. Монокристаллы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ были получены из раствора в ДМСО [28] и смесей ДМСО-ДМФА

(1:1) [70], $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ из ДМФА [28], $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ из ГБЛ [28]. Следует отметить, что вызвать кристаллизацию $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при повышении температуры из ДМСО и ДМФА не удается.

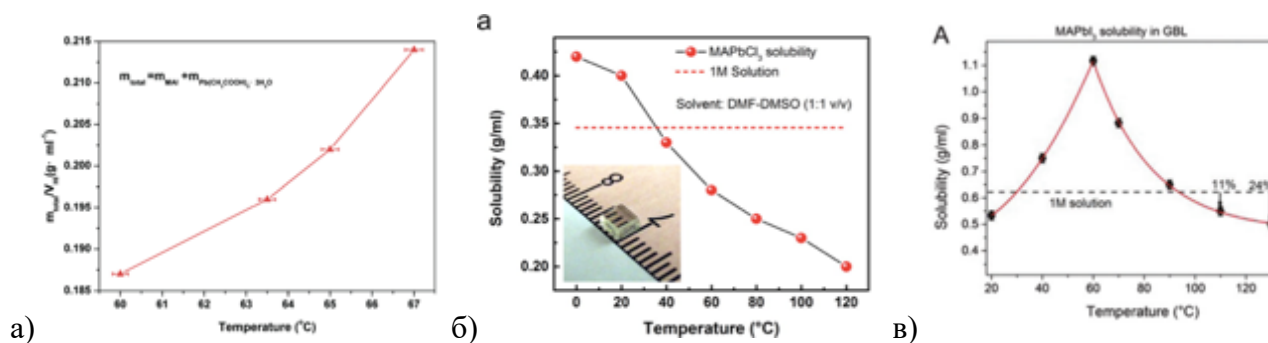
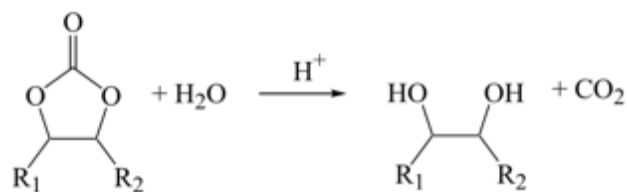


Рисунок 2-15 – Кривая растворимости $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ в HI [68], б) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ в ДМФА-ДМСО (1:1) [70], в) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в ГБЛ [71]

Недавно в лаборатории НМСЭ был предложен новый метод роста монокристаллов гибридных перовскитов, основанный на принципе исчезающего растворителя. В качестве ростового раствора используют смесь H_2O , циклического органического карбоната и кислоты, которая инициирует гидролиз в соответствии со схемой:



(4)

Постепенное уменьшение концентрации циклического карбоната приводит к уменьшению растворимости гибридного перовскита, пересыщению раствора и кристаллизации целевой фазы [72].

2.2. Точечные дефекты в гибридных 3D перовскитах

Дефекты кристаллической структуры – термодинамически неотъемлемая составляющая любого материала выше абсолютного нуля температуры. Их образование диктуется выигрышем в конфигурационной энтропии [73,74]. Дефекты кристаллической структуры имеют огромное значение для направленного дизайна материалов, поскольку определяют электронную [75] и ионную [76,77] проводимости, магнитные, оптические и другие свойства.

Систематические исследования и практическое применение основных полупроводниковых материалов стали возможными не ранее, чем были достигнуты реальные успехи в осуществлении контроля над содержанием собственных и примесных дефектов [75]. Поскольку дефекты оказывают существенное влияние на концентрацию, время жизни и транспорт носителей заряда, их содержание в полупроводниковом материале сказывается на эффективности работы конечных устройств.

Несмотря на то, что гибридные галогенидные перовскиты получают чаще всего именно растворными методами при нормальном давлении и низких (вблизи комнатной) температурах, такие свойства как высокая степень кристалличности (узкие рефлекссы на рентгеновской дифракции) [78], большие времена жизни носителей заряда и диффузионные длины [79,80], резкий край поглощения [81] указывают на низкую концентрацию структурных, электрически- и оптически активных дефектов.

Собственные точечные дефекты являются наиболее хорошо изученным типом дефектов в гибридных перовскитах. Состав $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ допускает существование 12 гипотетических точечных дефектов: вакансии (V_{MA} , V_{Pb} , V_{I}) междоузельные атомы (MA_i , Pb_i , I_i) и дефекты по Френкелю (MA_{Pb} , MA_i , Pb_{MA} , Pb_i , I_{MA} , I_{Pb}) [82–89]. Теоретические расчёты, выполненные в рамках статической модели дефектов³ [82,83,90–92], показывают, что большинство собственных дефектов в галогенидных перовскитах формирует мелкие дефектные уровни вблизи краёв зон, что должно привести к повышению концентрации носителей заряда. Однако, несмотря на малую энергию образования многих собственных дефектов, наблюдаемые в эксперименте величины концентрации носителей заряда сравнительно малы – $\sim 10^9\text{--}10^{14} \text{ см}^{-3}$ [69,93–96]. Данную особенность связывают с разупорядочением по Шоттки, которое приводит к формированию

³ Статические модели описания дефектов предполагают постоянство характеристик дефекта на временных масштабах физического эксперимента; хорошо зарекомендовали себя при моделировании классических полупроводниковых материалов с высокими модулями упругости (например, Si, GaAs)

дефектов двух типов – доноров и акцепторов, что приводит к взаимной компенсации эффекта от каждого из этих типов. Следует отметить, что теоретически рассчитанные энергии образования дефектов по Шоттки составляют 0.14, 0.08 и 0.22 эВ для квазихимических реакций (I–III) [85]:



что с необходимостью должно обусловить их высокую концентрацию в материале.

Теоретические работы предсказывают также возможность образования глубоких дефектов, которые, согласно разным работам, включают: I_{Pb} , I_{MA} , Pb_i , Pb_A , V_I , I_i и Pb_{MA} [83,84,87,89] (см. Рисунок 2-16).

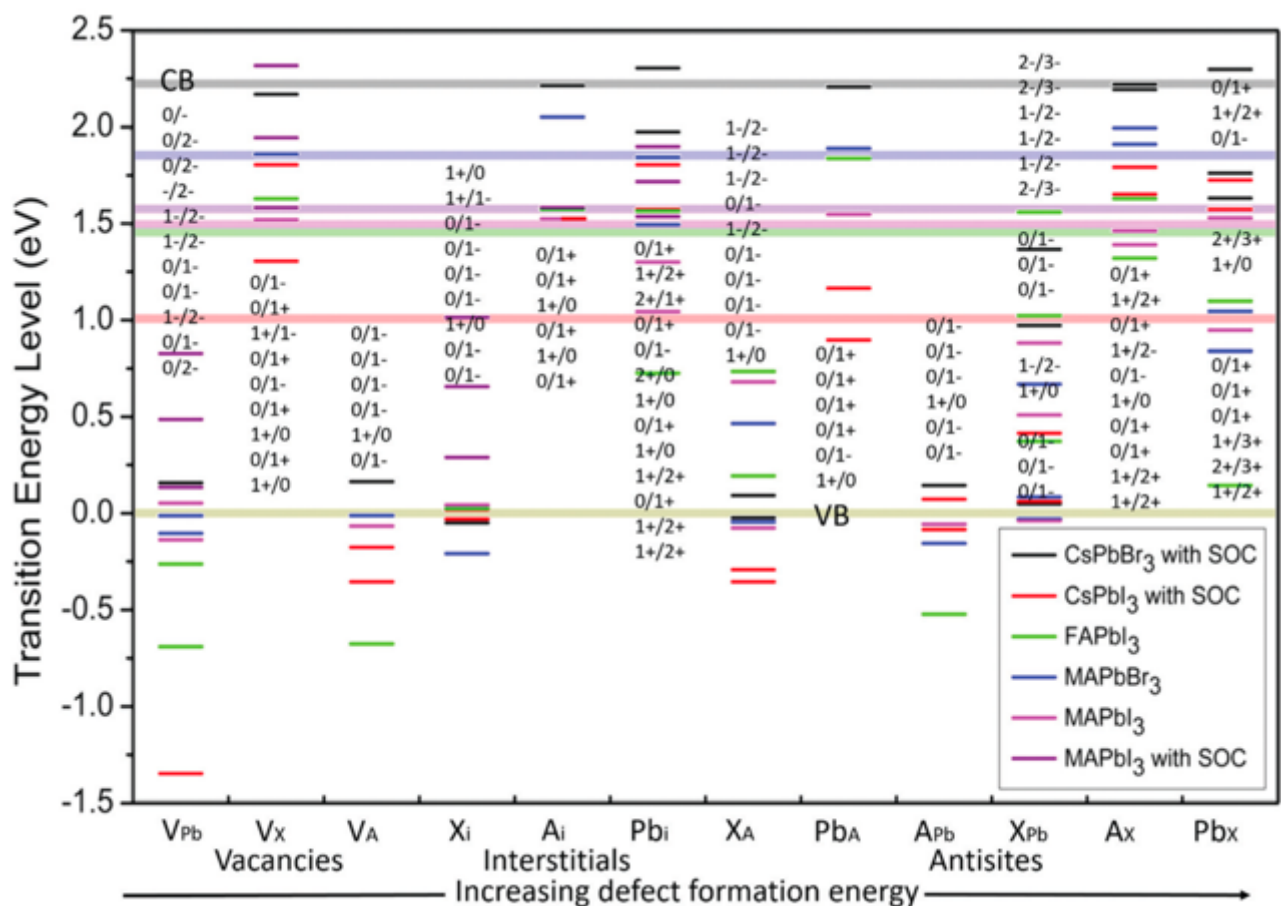


Рисунок 2-16 – Энергетическая диаграмма с нанесёнными положениями энергии энергетических уровней дефектов для ABX_3 галогенидных перовскитов; данные собраны по большому набору теоретических работ в обзоре [97]; величина 0 эВ по оси ординат соответствует положению края валентной зоны

Следует отметить, что последние теоретические изыскания подвергают критике подход к расчёту энергии дефектов в рамках статической модели в применении к галогенидным перовскитам [17,98]. Причина возможной несостоятельности данного подхода заключается в высокой подвижности кристаллической структуры галогенидных перовскитов, что приводит к существенным флуктуациям как краёв зон, так и энергетических уровней, соответствующих дефектным состояниям, что иллюстрируется примером на рисунке 2-17. Авторы [17,98] настаивают на включении «динамических» дефектов в общую картину возможных типов дефектов в галогенидных перовскитах, энергия которых может претерпевать существенные флуктуации во времени.

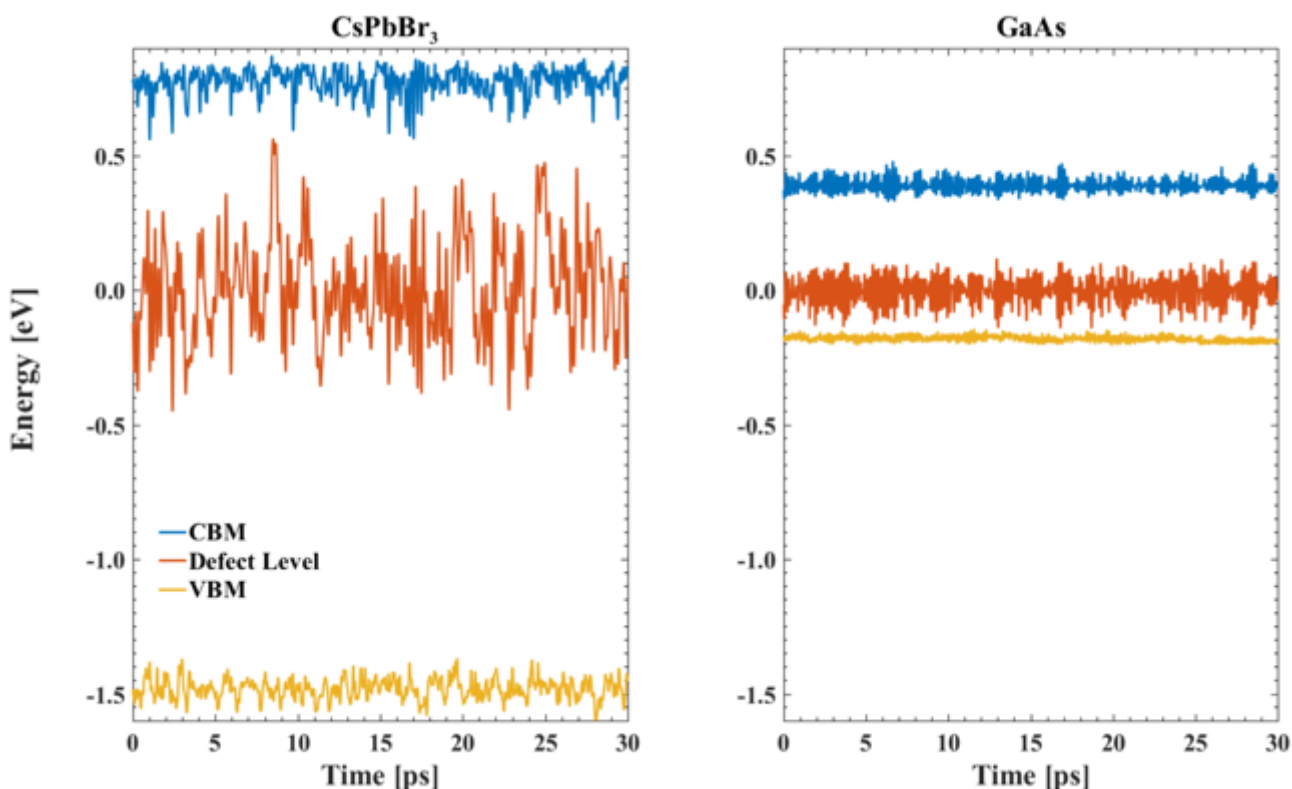


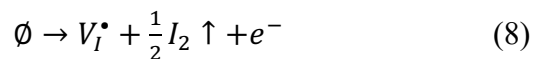
Рисунок 2-17 – Собственные значения энергии в зависимости от времени, полученные методом DFT с применением молекулярной динамики для краев зон (валентной и проводимости) и дефектного уровня для двух материалов – галогенидного перовскита CsPbBr₃ и классического полупроводникового материала GaAs [98]

В контексте настоящей работы наибольший интерес представляют дефекты, связанные с иодид-ионом, из которых, согласно данным теоретического моделирования, V_I и I_I обладают достаточно малыми энергиями образования, чтобы задавать существенную концентрацию при

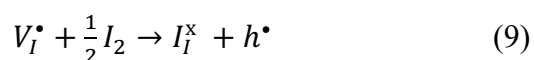
комнатной температуре, и концентрация которых должна зависеть от парциального давления молекулярного йода над образцом.

В работе *Vuin et al.* [87] было показано, что дефект, представляющий собой атом йода в междоузельной позиции (I_i) имеет энергию образования 0.57 эВ, в то время как в работе *Yin et al.* сообщается о значении в 0.23 эВ при высокой активности йода [83]. В работе [99] с использованием методов мол. динамики и TD-DFT авторы показали, что нахождение атомов I_0 в междоузлиях может приводить к образованию глубоких дефектных уровней, находящихся на 0.25–0.4 эВ выше потолка валентной зоны и могут выступать ловушками как для электронов, так и для дырок, а в работе [100] было показано, что вклад I_i в рекомбинацию существенно зависит от заряда на этом дефекте. Расчёты, представленные в работе [99] показали, что дефекты I_i формируют энергетический уровень 0.25–0.4 эВ выше края валентной зоны, который может приводить к захвату дырок. При этом сравнительно небольшая энергия носителей заряда, находящихся на этом уровне, и малая квантовая когерентность состояния дефекта и состояний в зоне проводимости приводят к суммарному увеличению времени жизни дырок в материале. Существование дефектов I_i было экспериментально подтверждено с использованием данных нейтронной и рентгеновской дифракции [101], согласно которым примерно 0,47% атомов йода в образце MAPbI_3 находится в междоузельных позициях при комнатной температуре.

Из общих представлений физики твёрдого тела можно заключить, что образование дефектов V_I может сказываться на концентрации носителей заряда. Так, вакансии по иодид-иону могут выступать донорами электронов, обеспечивая n-легирования материала:



и активировать ионную проводимость по вакансионному механизму, способствуя перемещению ионов по структуре. Механизм вакансионно-обусловленной ионной проводимости был подтверждён в работе *Senocrate et al.* [102], в которой авторы идентифицировали Γ ионы как носитель заряда определяющий основной вклад в ионную компоненту проводимости на основании образования CuI на границе анод/перовскит в электрохимической ячейке с конфигурацией $+\text{Cu}|\text{MAPbI}_3|\text{AgI}|\text{Ag}$, и подтвердили, что ионная проводимость протекает по вакансионному механизму на основании уменьшения ионной проводимости с увеличением парциального давления йода (Рисунок 2-18). В то же время авторы наблюдали увеличение электронной проводимости, что они интерпретировали через компенсацию заряда имеющихся в материале вакансий V_I^\bullet :



т.е. эффект обратный генерации вакансий в материале, который был описан выше.

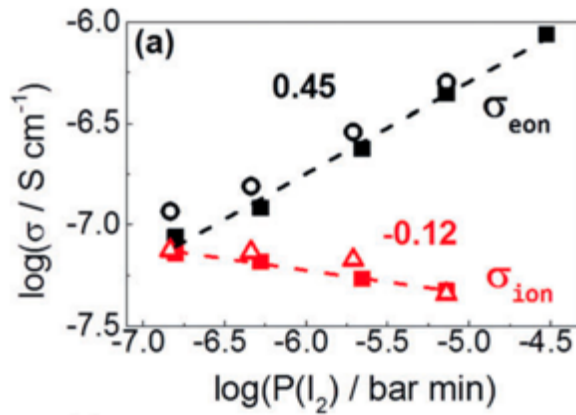


Рисунок 2-18 – Зависимость электронной $\sigma_{\text{eон}}$ и ионной σ_{ion} проводимости в зависимости от парциально давления йода в MAPbI_3 ; разделение на компоненты $\sigma_{\text{eон}} / \sigma_{\text{ion}}$ выполнено с использованием метода поляризации на постоянном токе [102]

Ранние работы по теоретическому моделированию в рамках статической модели показали, что вакансии V_I формируют мелкие дефектные уровни вблизи края зоны проводимости [83,87]. Вскоре появились сообщения о том, что наличие V_I в структуре галогенидных перовскитов приводит к формированию димеров Pb-Pb (Рисунок 2-19), образующих глубокий дефектный энергетический уровень внутри запрещённой зоны, который может захватывать электроны зоны проводимости, увеличивая рекомбинацию носителей заряда [100,103,104]. Также было показано, что наличие вакансий V_I приводит к локализации электронов и дырок вблизи этих дефектов, увеличивая тем самым рекомбинацию носителей заряда [105].

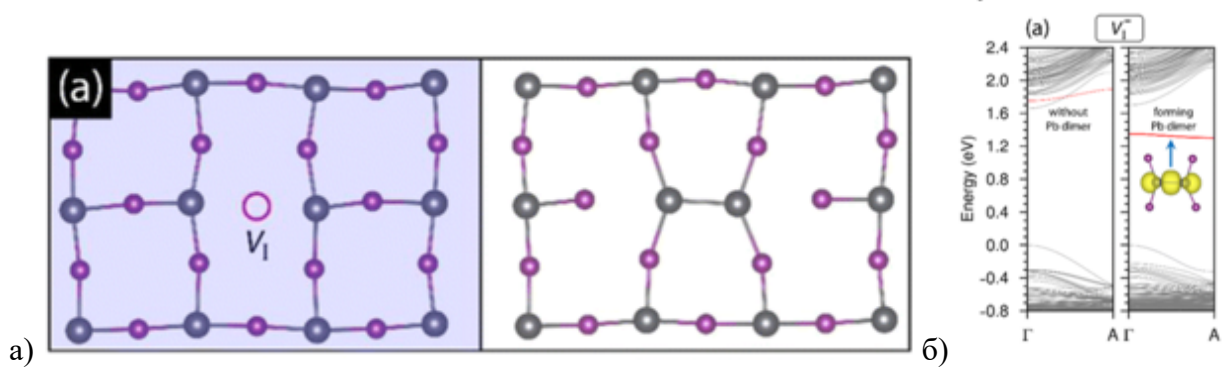


Рисунок 2-19 – а) фрагмент кристаллической структуры MAPbI_3 с вакансией V_I^* , в котором возможна перестройка с образованием димера Pb-Pb (атомы йода изображены фиолетовым, свинца – серым цветом, органический фрагмент опущен для наглядности); б) энергетические диаграммы, соответствующие фрагментам кристаллической структуры, изображённым на а) [84]

Помимо образования дефектов V_I во время синтеза, возможна их генерация под действием температуры и/или фото облучения. Так, в работах Song et al. [106] и Juarez-Perez et al. [107] было независимо показано, что MAPbI_3 претерпевает разложение с образованием молекулярного йода среди прочих летучих компонентов, что является ожидаемым, принимая во внимание малую величину $\Delta G_f(\text{MAPbI}_3)$ и тот факт, что галогениды свинца PbX_2 распадаются под действием света на Pb^0 и X_2 [108,109].

Миграция иодид ионов, а также их электрохимическое превращение в молекулярный йод с последующим удалением из материала может изменить не только фазовый состав светопоглощающего материала, но и электрофизические свойства прилегающих слоёв, обеспечивающих работу галогенидных перовскитов в составе устройств. В частности, было показано, что в солнечных элементах наблюдается миграция иодид-ионов, их проникновение в заряд-селективные слои и взаимодействие с металлическими контактами [110], что приводит к нарушению работы данных устройств.

Учитывая интерес к галогенидным перовскитам, не менее важным, чем энергетика дефектов и их влияние на электронный транспорт, является вопрос ионной проводимости, которая становится возможной благодаря наличию дефектов кристаллической структуры и приводит к нарушению состава данных материалов под действием внешних факторов (свет, электрическое поле, температура, концентрационные градиенты) [110–115]. В этой связи в следующей главе будут подробно рассмотрен вопрос влияния ионной проводимости на способность галогенидных перовскитов сохранять целостность фазового состава под действием внешних факторов.

2.3. Значение ионного транспорта в галогенидных гибридных перовскитах

В течение последних десятилетий было проведено обширное исследование оксидных материалов с перовскитоподобной структурой, которые проявляют свойства ферроэлектриков, магнетиков и ионных проводников. Хорошо известно, что многие из них (например, Sr- и Mg-легированные LaGaO_3) проявляют высокую ионную проводимость при повышенных температурах, обусловленную вакансионным механизмом [76,77]. Также было показано, что галогениды состава CuPbI_3 и CsPbCl_3 обладают ионной проводимостью с низкой энергией активации миграции галогенид-ионов, которая также протекает по вакансионному механизму [116–118].

Первая попытка разделить вклад ионной и электронной проводимостей в гибридных галогенидных перовскитах MAPbI_3 , архетипического материала для перовскитных солнечных элементов, была предпринята группой профессора J.Maier [115], которая подтвердила, что в данном классе материалов ионная проводимость также характеризуется вакансионным механизмом.

Подвижность собственных ионов в структуре гибридных перовскитов имеет большое практическое значение, поскольку сказывается на химических свойствах [119], электронном транспорте [120] и стабильности материала [121]. Ниже будут рассмотрены некоторые свойства, в проявлении которых существенную роль играет ионная проводимость гибридных перовскитов.

Твёрдые растворы I-Br/Br-Cl – анионного состава могут быть получены путём ионного обмена в растворе, содержащим соответствующие ионы в заданной концентрации [119].

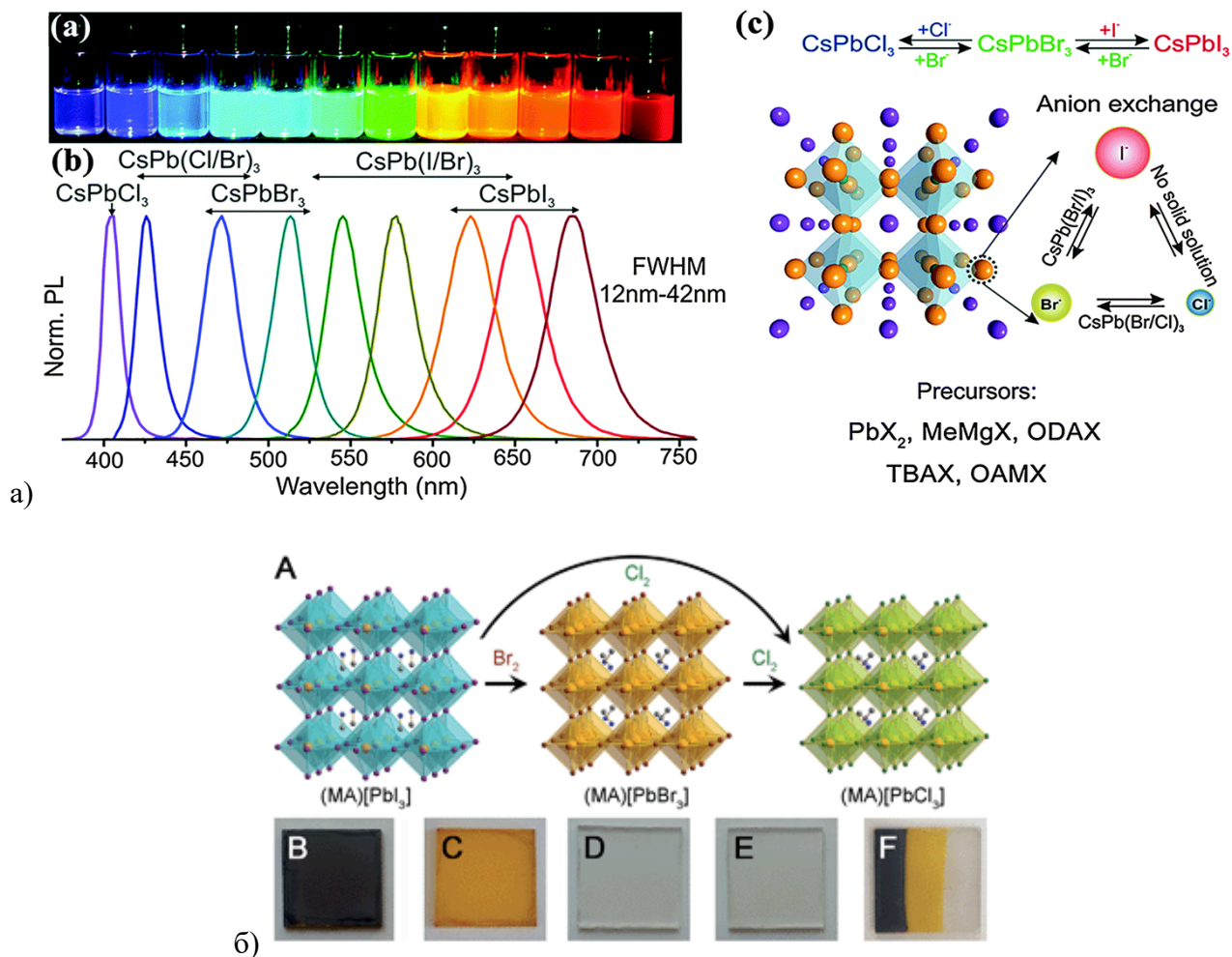
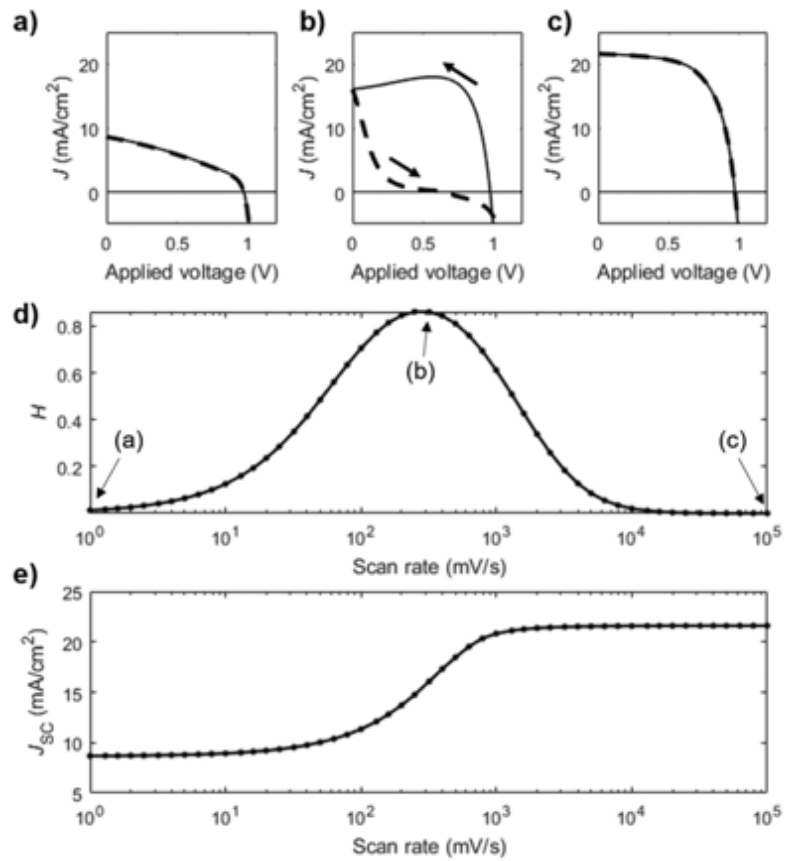
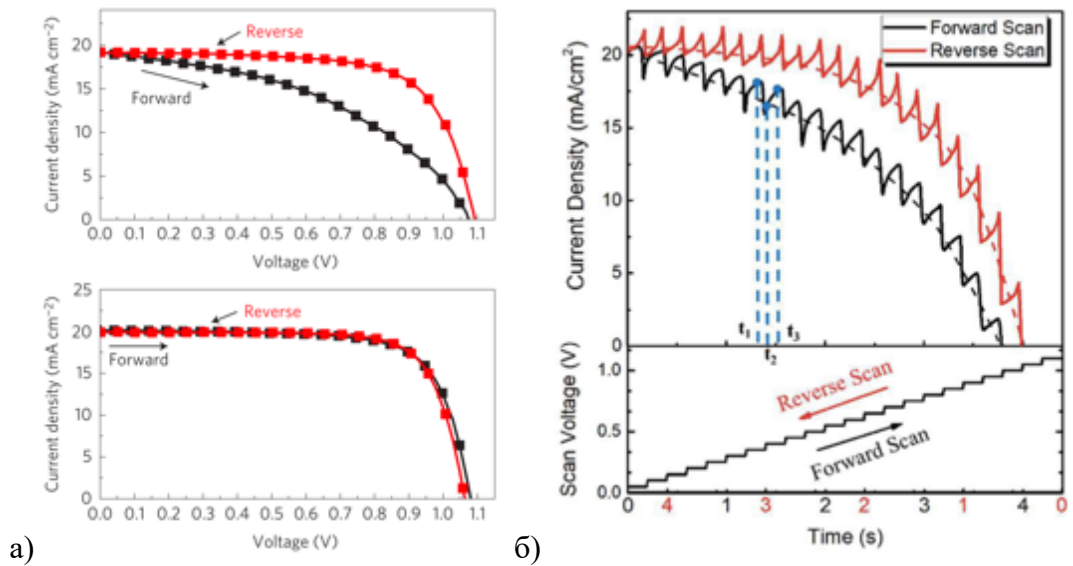


Рисунок 2-20 – Иллюстрация концепции ионного обмена для получения твёрдых растворов гибридных перовскитов на примере а) квантовых точек [122]; б) тонких плёнок [123]

Было показано, что перовскитные солнечные элементы проявляют существенный гистерезис при регистрации ВАХ (воль-амперных характеристик) при прямом и обратном сканировании (Рисунок 2-21, а) [124,125]. Данный эффект обусловлен тем, что под действием электрического поля в материале и/или на его границах происходят процессы, приводящие к изменению транспорта носителей заряда через устройство, что проявляется в изменении тока от времени после каждого скачкообразного изменения напряженности поля (Рисунок 2-21, б).

Для количественного описания явления гистерезиса была введена величина «индекс гистерезиса». Было показано, что индекс гистерезиса зависит от состава и метода нанесения перовскита, заряд-селективных слоёв, электродов и скорости сканирования, причём зависимость индекса гистерезиса от скорости сканирования имеет характерный максимум (Рисунок 2-21, в-д).



в)

Рисунок 2-21 – а) FTO/bI-TiO₂/350 нм перовскит/PTAA/Au (верхний), FTO/bI-TiO₂/200 нм перовскит/PTAA/Au (нижний) [4]; б) транзисты тока при регистрации вольт-амперных характеристик перовскитных солнечных элементов – при ступенчатом изменении напряжения [126] в) зависимость формы ВАХ (а, б, с), тока короткого замыкания J_{sc} (д) и индекса гистерезиса (е) от скорости развёртки потенциала [127]

В перовскитах состава MAPbI_3 ионы Γ^- способны перемещаться под действием света в направлении меньшего потока мощности облучения [128]. Как было показано в работе [128], перераспределение ионов Γ^- коррелирует с изменением интенсивности фотолюминесценции – участки, которые подвергли большей дозе, характеризуются меньшим содержанием Γ^- анионов и большей интенсивностью фотолюминесценции.

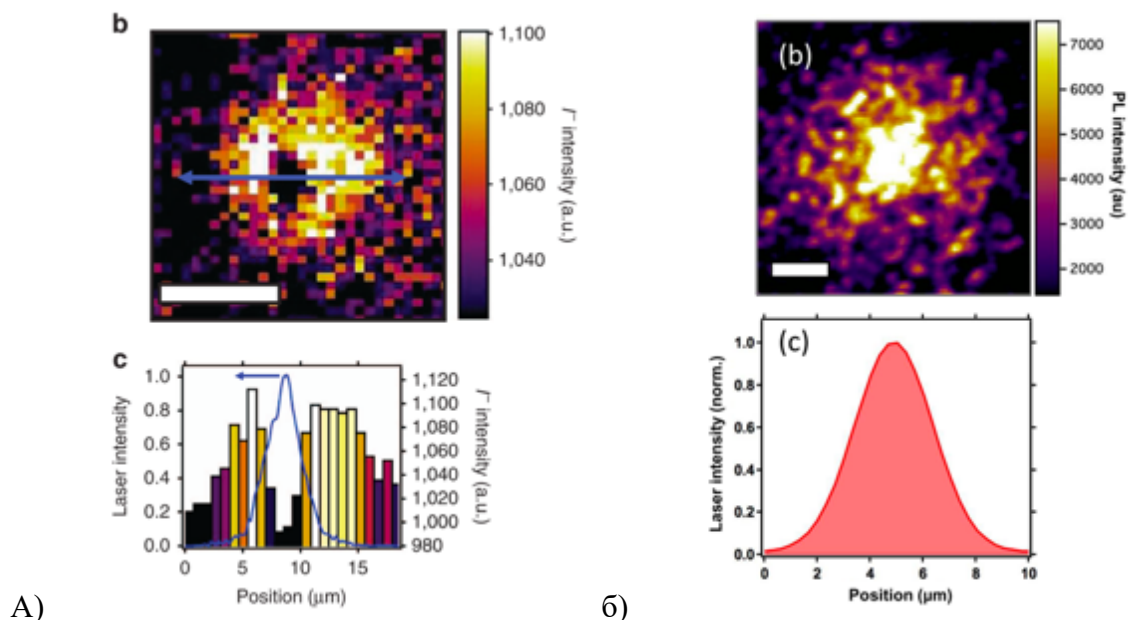


Рисунок 2-22 – а) TOF-SIMS анализ содержания Γ^- в плёнке MAPbI_3 , которую подвергли длительному облучению светом с профилем изображенным на б)

Тот факт, что измерения фотолюминесценции в данной работе были проведены в кислородсодержащей атмосфере, не позволяет однозначно связать интенсивность фотолюминесценции с изменением содержания иодид-ионов, поскольку известно, что кислород оказывает существенное влияние на процесс «разгорания» фотолюминесценции [129]. При малых экспозициях процесс перераспределения ионов внутри образца является обратимым, однако при больших – приводит к необратимой потере Γ^- [114,130] и необратимому разрушению материала.

Отдельного внимания заслуживает эффект сегрегации галогенид-ионов в смешанно-анионных перовскитах $\text{APb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, который был впервые продемонстрирован Noke et al. [131] и заключается в распаде исходного твёрдого раствора на Γ^- и Br^- обогащённые области под действием света. Данный эффект проявляется, в частности, в виде расщепления дифракционных рефлексов, смещения края поглощения и положения максимума фотолюминесценции в красную область (Рисунок 2-23). Причём во всех составах $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ вне диапазона $0.2 < x < 1$ авторы

наблюдали полосу фотолюминесценции с максимумом при ~ 1.69 эВ, соответствующей составу $x = 0.2$, что, вероятно, связано со спонтанной сегрегацией, которая происходит ещё до начала регистрации спектров ФЛ или в самом её начале.

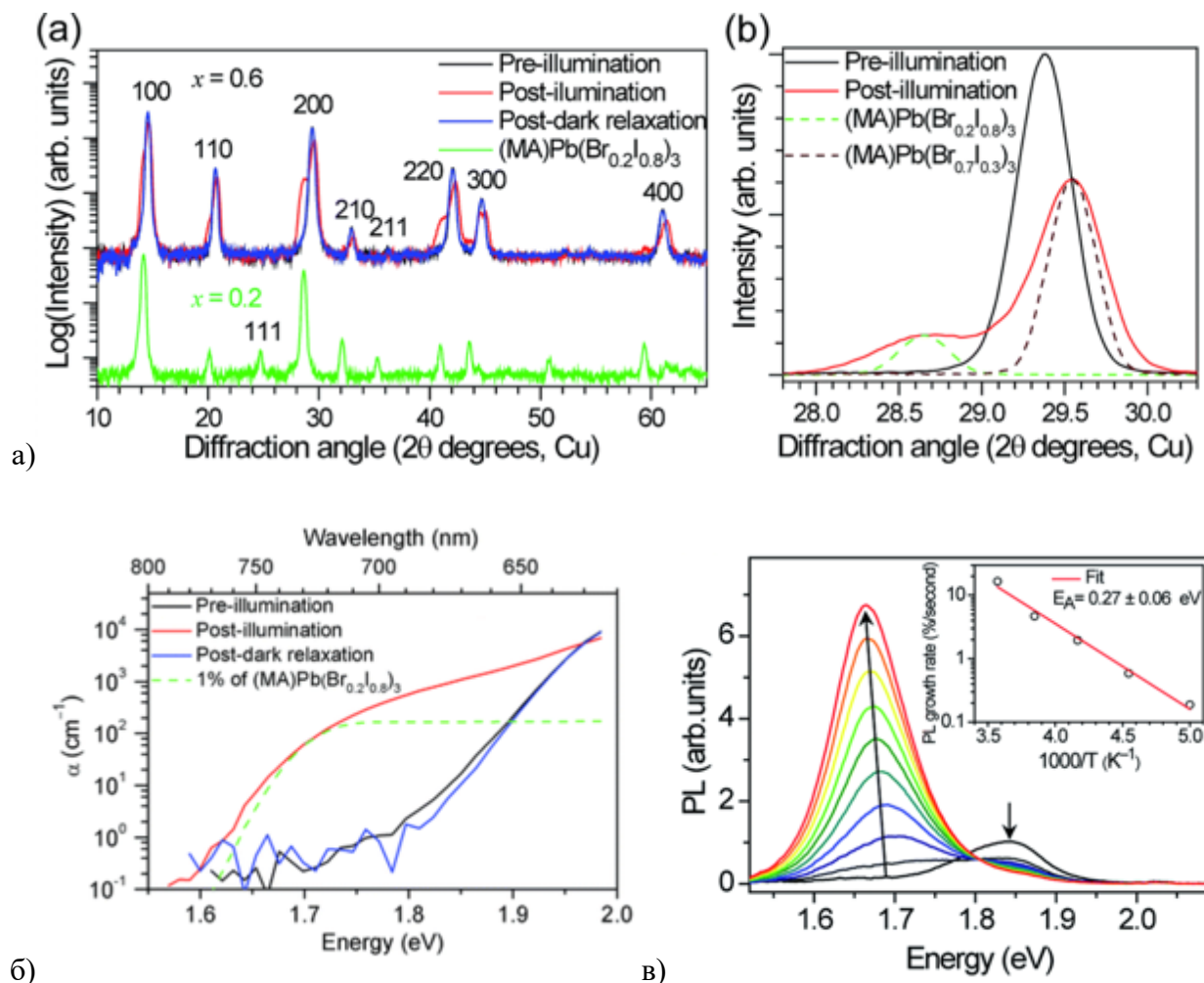


Рисунок 2-23 – Распад твёрдого раствора MAPb(I_{0.8}Br_{0.2})₃ на Γ и Br⁻ обогащённые области под действием света: а) расщепление дифракционных рефлексов, б) сдвиг края поглощения, в) смещение эмиссионной полосы на спектрах фотолюминесценции [131]

Во многих работах сообщалось, что состав MAPb(Br_{0.2}I_{0.8})₃ устойчив по отношению к фотоиндуцированному распаду на Γ и Br⁻ обогащённые фазы [132]. Примечательно, что именно при $x = 0.2$ происходит перестройка кристаллической структуры данного ряда соединений из тетрагональной сингонии ($x < 0.2$) в кубическую ($x > 0.2$) [21,131], однако имеющиеся в литературе данные не позволяют однозначно заключить, имеется ли причинно-следственная связь между этими явлениями.

2.4. Взаимодействие гибридных перовскитов с парами летучих компонентов в газовой фазе

Основная задача данного раздела – осуществить анализ влияния состава газовой атмосферы на свойства перовскитов, что является, несомненно, важным в отношении мониторинга изменений состава, структуры и свойств перовскитов при хранении или при целенаправленном контроле их функциональных характеристик за счет взаимодействия с парами летучих компонентов. Игнорирование этих факторов может повлечь за собой преждевременную деградацию материала до проведения измерений и/или интерференцию с самими измерениями, что затруднит последующую интерпретацию результатов. Ниже будут рассмотрены вопросы воздействия галогенидных перовскитов с:

- 1) молекулярным кислородом, и парами воды как естественно присутствующими в воздухе компонентами, что требует принятия специальных мер, если необходимо исключить их влияние на свойства материала,
- 2) парами I_2 и CH_3NH_2 как собственными компонентами данного класса, которые могут разрушать структуру перовскита или встраиваться в неё неразрушающим образом оказывая влияние на полупроводниковые свойства за счёт воздействия на дефектную структуру материала.

2.4.1. Взаимодействие с молекулярным кислородом и парами воды

Анализ литературы позволяет выделить два эффекта, которые кислород оказывает на галогенидные перовскиты: а) пассивация дефектных состояний, б) активация деградации через генерацию активных форм кислорода, оба эффекта непосредственно проистекают из способности кислорода выступать акцептором электронов.

Наличие дефектных состояний сказывается на рекомбинации и транспорте носителей заряда, поэтому, в частности, этот фактор оказывает существенное влияние на фотолюминесценцию и проводимость и, конечно, сказывается на эффективности работы конечных устройств.

В работах Galisteo-López et al. [133] и Tian et al. [129] впервые было показано, что в присутствии кислорода интенсивность фотолюминесценции $MAPbI_3$ при постоянном облучении сперва существенно увеличивается (до 1000 раз относительно интенсивности в атмосфере N_2), но затем постепенно уменьшается на более длинном временном масштабе (Рисунок 2-24), что,

предположительно, обусловлено пассивацией дефектов и деградацией соответственно. Аналогичный эффект наблюдали на составах MAPbBr_3 [134] и CsPbBr_3 [135], что иллюстрирует общность данного явления для галогенидных перовскитов.

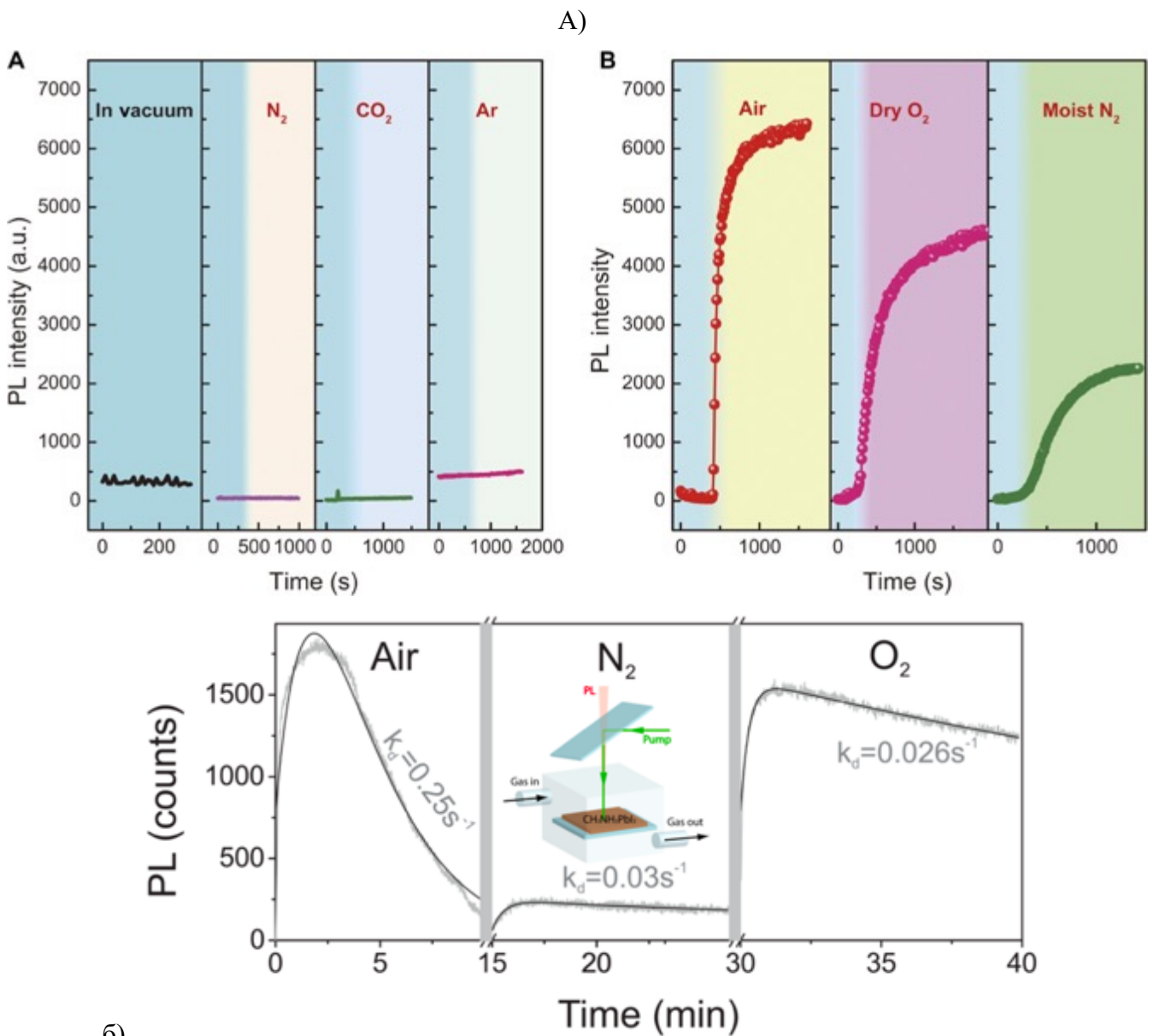


Рисунок 2-24 – Транзиенты фотолуминесценции, записанные в различных атмосферах а) [134], б) [133]

Методом TOF-SIMS было показано, что кислород способен диффундировать вглубь MAPbI_3 [136], при этом облучение светом, как было показано в работе [120] существенно ускоряет данный процесс (Рисунок 2-25).

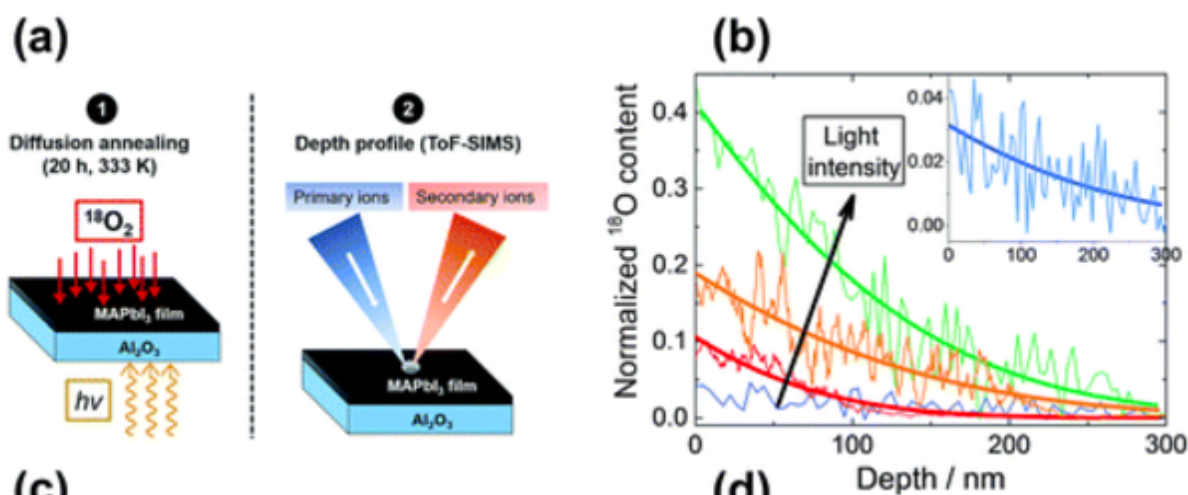


Рисунок 2-25 – а) схема эксперимента по внедрению кислорода в структуру гибридного перовскита состава MAPbI₃ и химического анализа посредством TOF-SIMS; б) содержание кислорода (в отн.ед.) в зависимости от глубины анализа («0» – поверхность образца) [120]

Теоретическое моделирование взаимодействия кислорода с галогенидными перовскитами показывает, что образование супероксид иона O_2^- на поверхности бездефектного кристалла несёт выигрыш в энергии, который существенно увеличивается, при его локализации в поверхностной вакансии V_I , при этом энергетический уровень дефекта O_I находится внутри валентной зоны [136]. Внедрению кислорода, акцептора электронной плотности, в позицию вакансии могут способствовать вероятная локализация электрона в этой позиции (образование F-центра) [109].

Учитывая описанную в главе 0 способность ионов Pb^{2+} образовывать димеры Pb-Pb при наличии V_I , можно ожидать, что внедрение кислорода в позицию вакансии будет препятствовать данному процессу и, следовательно, препятствовать образованию каналов безызлучательной рекомбинации.

Свет, кислород, а, особенно, их совместное действие на галогенидные перовскиты сравнительно давно были идентифицированы как одни из основных факторов деградации.

С использованием методов молекулярной динамики и теории функционала плотности в работе [137] было показано, что взаимодействие молекулярного кислорода с поверхностью MAPbI₃ сводится к физической адсорбции, причём только на Pb-терминированных позициях, при этом химических превращений за адсорбцией не следует. Однако, под действием света, адсорбированный кислород акцептирует электрон, переходя в супероксид-ион O_2^- , который уже способен химически взаимодействовать с перовскитом через позиции Pb^{2+} , что может приводить к формированию связей Pb-O, вытеснению иодид-иона из структуры в виде молекулярного йода.

Группа проф. Saif Naqе экспериментально наблюдала генерацию супероксида O_2^- под действием света в атмосфере, содержащей кислород в контакте с $MAPbI_3$ с использованием люминофора гидроэтидина в качестве индикатора [138,139].

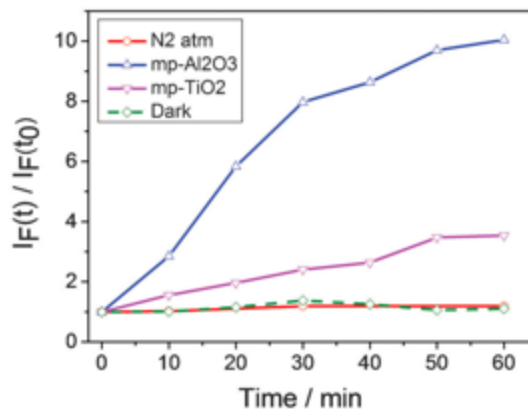


Рисунок 2-26 – Зависимость сигнала фотолюминесценции люминофора-индикатора на супероксид-анион (гидроэтидина) от времени для плёнок перовскита, нанесённых на диэлектрический Al_2O_3 и электрон-селективный TiO_2 ; плёнка перовскита помещена в раствор гидроэтидина, через который пробулькивали N_2/O_2 в темноте или под облучением; возрастание сигнала ФЛ определяется генерацией супероксид-иона, при этом скорость его генерации ниже при экстракции электронов заряд-селективным слоем TiO_2 [138]

Также с использованием модельной реакции MAI ($CH_3NH_2 \cdot HI$) с KO_2 методом ЯМР спектроскопии было показано, что супероксид-анион способствует депротонированию MAI и образованию газообразного метиламина CH_3NH_2 . Механизм данного взаимодействия можно описать следующим образом:

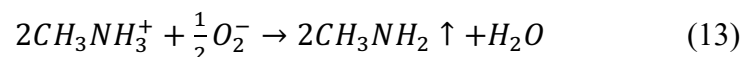
- 1) Фотовозбуждение перовскита и захват электрона молекулярным кислородом:



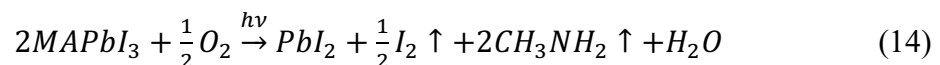
которое сопровождается окислением иодид-ионов входящих в структуру:



- 2) Депротонирование:



Тогда суммарную реакцию можно представить следующим уравнением:



При этом I_2 и CH_3NH_2 являются компонентами перовскита и в то же время летучими продуктами реакции, которые, покинув структуру перовскита, обеспечат её необратимое разрушение. Крайне неблагоприятным фактором для стабильности перовскита является образование H_2O , которая, как известно, существенно ускоряет деградацию материала [136,138].

Следует отметить, что, согласно данным молекулярной динамики, на поверхности терминированной MAI адсорбции кислорода не происходит вовсе [137], что может объяснять наблюдавшееся в многочисленных работах повышение стабильности галогенидных перовскитов в результате обработки различными галогенидами.

Ограничить доступ кислорода к материалу значительно сложнее, чем доступ влаги, что следует учитывать при создании устройств, а также при измерениях физических свойств с использованием методов, полагающихся на генерацию неравновесных носителей заряда.

Известно, что гибридные перовскиты могут образовывать гидраты при глубоком взаимодействии с водой [140], причём образование моногидрата протекает обратимо, а дигидрата – с разложением. В работе [141] было показано, что пороговое значение влажности для связывания воды в структуре перовскита при комнатной температуре проходит в районе $RH=10\%$. В диапазоне $10\% < RH < 50\%$ не наблюдается изменения вида спектра ИК-поглощения, т.е. уже при $RH=10\%$ все доступные для молекул воды позиции в структуре перовскита оказываются заняты (Рисунок 2-27).

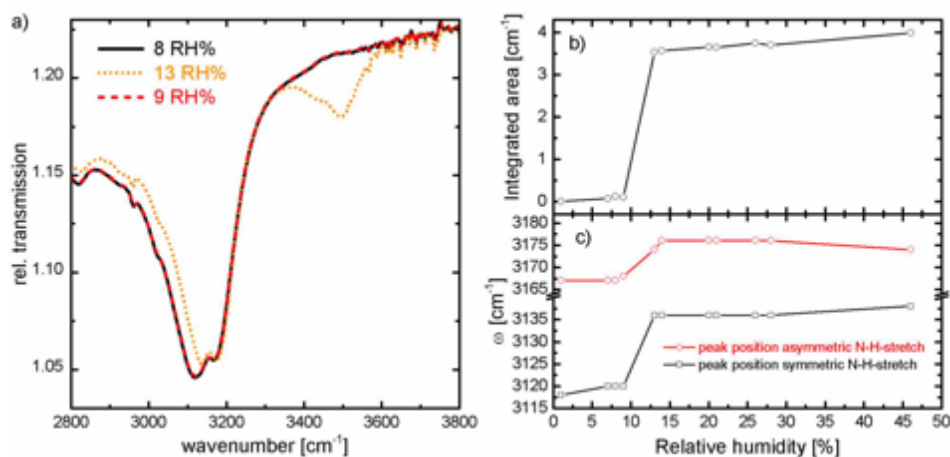


Рисунок 2-27 – FTIR спектр записанный с $MAPbI_3$ в атмосфере с различной влажностью (а), зависимость площади ОН-колебания, наблюдаемого в районе 3500 см^{-1} от влажности (б), зависимость положения моды валентного N-H колебания в зависимости от влажности [141]

Взаимодействие с парами воды существенно сказывается на проводимости материала [141], фотолюминесценции [142], КПД устройств и их изменении во времени, а мера воздействия и его обратимость зависят, в частности, от состава материала [143] (Рисунок 2-28).

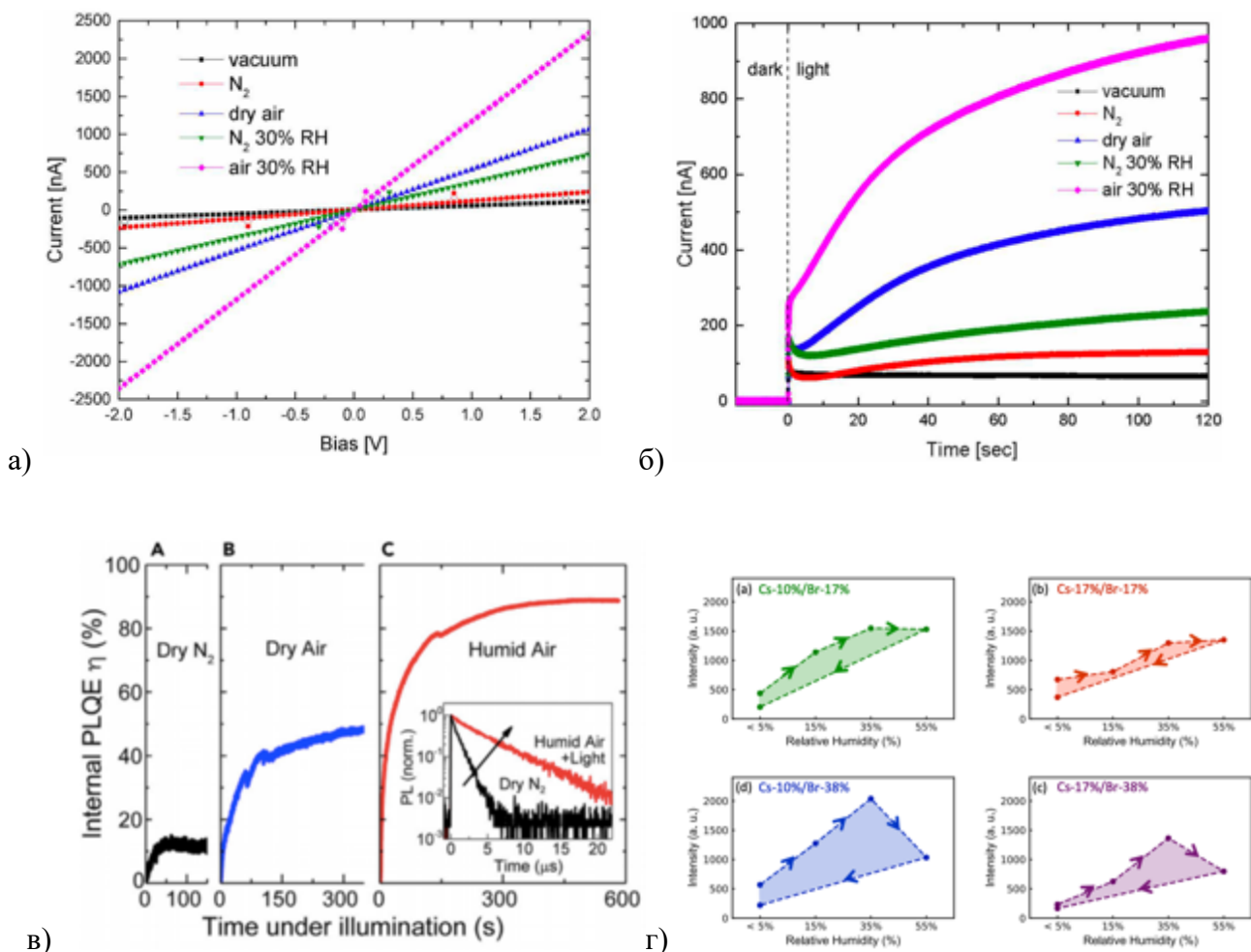


Рисунок 2-28 – а) вольт-амперная характеристика MAPbI₃ записанная на латеральном устройстве с расстоянием между контактами 200 мкм [141], б) транзистент тока, записанный в потенциостатическом режиме [141]; б) транзистенты квантового выхода фотолюминесценции MAPbI₃, записанные в разных газовых атмосферах [142], г) зависимость относительной интенсивности фотолюминесценции гибридных перовскитов различных составов [143]

В работе Vrenes et al. [142] показано, что присутствие влаги в воздухе при измерениях фотолюминесценции приводит к более быстрому и более сильному разгоранию интенсивности фотолюминесценции в сравнении с атмосферой азота или сухого воздуха. Так, квантовый выход поликристаллических образцов в атмосфере азота 12%, в сухом воздухе авторы наблюдали его увеличение до 48%, во влажном – до 89%. Причём эффект влаги закреплялся и квантовый выход оставался практически неизменным после замены влажного воздуха на сухой.

В работе группы проф. Saif Naque было показано, что наличие влаги в атмосфере существенно ускоряет деградацию солнечных элементов, но только в присутствии кислорода, в противном случае скорость деградации невелика даже при 85% RH [139].

Поскольку влага присутствует в воздухе вместе с кислородом и, как было показано выше, усиливает его действие на галогенидные перовскиты, наблюдаемый эффект может быть ошибочно приписан исключительно присутствию влаги. В этом ключе имеет смысл обратить внимание на работы, которые показывают, что в темноте разрушение MAPbI₃ даже при RH = 50% происходит с очень низкой скоростью, при RH = 20% не наблюдается вовсе [144], а присутствие влаги на этапе синтеза может приводить к улучшенным КПД конечных устройств [145]. Более подробно эффект влаги изложен в обзоре [146].

Несмотря на неоспоримость того, что кислород и влага оказывают существенное влияние на свойства и стабильность галогенидных перовскитов, следует быть осторожными в интерпретации полученных данных, поскольку на настоящий момент большая часть моделей деградации имеет статус гипотез, которые лишь подкрепляются теоретическими расчётами, но не являются доказанными. Тем не менее, можно сформулировать ряд практических выводов по данному разделу:

- 1) Кислород и пары воды способны проникать в структуру перовскита и воздействовать на его полупроводниковые свойства и стабильность.
- 2) Облучение с низкой плотностью мощности и/или малой дозой в присутствии кислорода приводит к пассивации дефектных состояний, что приводит к уменьшению безызлучательной рекомбинации носителей заряда.
- 3) При низкой относительной влажности (<50%) влага синергетически усиливает эффект, который кислород оказывает на галогенидные перовскиты, однако в отсутствие кислорода, по всей видимости, не представляет существенной угрозы для стабильности материала.
- 4) Облучение светом существенно усиливает эффект кислорода и влажности, ускоряя как пассивацию дефектов, так и деградацию материала.

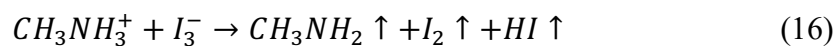
2.4.2. Взаимодействие с I₂ и CH₃NH₂

Из литературы известно, что гибридные перовскиты взаимодействуют с молекулярным йодом, а эффект этого взаимодействия может носить обратимый или необратимый характер. Как было подробно изложено в разделе «Точечные дефекты», при низких парциальных давлениях йода (<10⁻² мбар, при комнатной температуре) обработка парами I₂ приводит к изменению

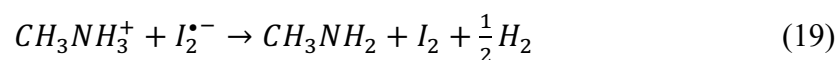
концентрации точечных дефектов в материале, что сказывается на люминесцентных свойствах проводимости. Важно отметить, что авторы наблюдали обратимое изменение проводимости [102,114] и интенсивности фотолюминесценции [147] в результате обработки материала парами I_2 , что они связывают с обратимым заполнением вакансий V_I .

Ниже по тексту данный режим (условия обработки парами йода) будем называть «режимом контроля дефектов», предполагая, что это тот диапазон парциальных давлений, в котором полупроводниковые свойства галогенидных перовскитов изменяются обратимо при изменении парциального давления йода.

При высоких парциальных давлениях йода (пересыщенные пары, >10 мбар при комнатной температуре) происходит необратимое разложение материала, как было показано группой проф. Y.Qi [148]. Авторы предложили два механизма данного разложения – с привлечением фотовозбуждения и без. Согласно их предположению, в отсутствие облучения молекулярный йод может взаимодействовать с иодид-ионом в структуре перовскита с образованием полииодид-аниона I_3^- , ослабляя тем самым связь I–Pb и способствуя его удалению из структуры, которое может сопровождаться депротонированием $CH_3NH_3^+$, что приведёт в конечном итоге к необратимой потере компонентов $MAPbI_3$ через газовую фазу:



При фотооблучении активируется дополнительный путь, включающий образование радикалов I^\bullet , который отличается тем, что вместо HI в результате такого взаимодействия образуется H_2 :



Вероятно, наблюдавшееся в работе [149] необратимое изменение проводимости и смещение уровня Ферми на 150 мВ в сторону потолка валентной зоны обусловлено смещением режимов обратимой компенсации точечных дефектов (заполнением вакансий, как описано выше) и необратимого разложения материала, в соответствии с наблюдениями группы проф. Y.Qi.

Гибридные перовскиты имеют высокое сродство к NH_3 [150,151] и органическим аминам [152]. Особый интерес представляет взаимодействие с метиламином ($MA=CH_3NH_2$), который является собственным компонентом некоторых гибридных перовскитов.

Таким образом, данные литературы позволяют заключить, что:

а) существует некоторое пороговое давление, при котором обратимый режим контроля дефектов сменяется необратимым разложением галогенидных перовскитов,

б) на данный момент не имеется подтверждений предложенным группой проф. Y.Qi механизмам разрушения перовскита под действием высоких парциальных давлений йода.

Из литературы известно, что при давлении метиламина, близкому к насыщенному, происходит его химическое взаимодействие с гибридными перовскитами с образованием жидкой фазы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{xCH}_3\text{NH}_2$ за счёт образования водородных связей с MA^+ и координации Pb^{2+} (Рисунок 2-29):

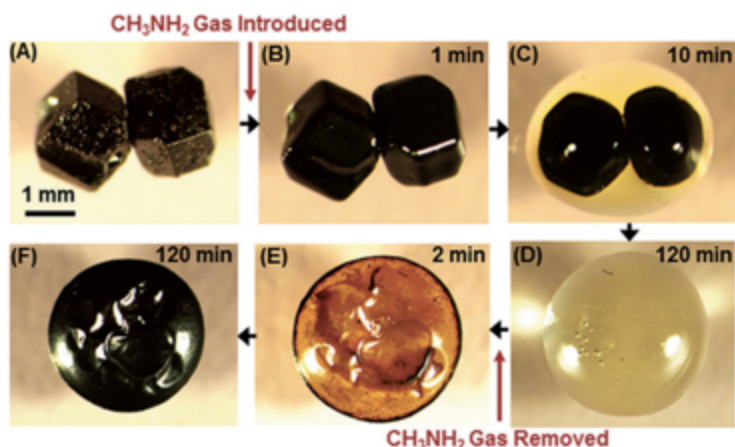
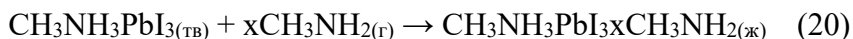


Рисунок 2-29 – In situ фотографии, полученные с помощью оптического микроскопа, иллюстрирующие процесс обратимого химического связывания гибридного перовскита MAPbI_3 и метиламина [153]

Поскольку данный процесс протекает обратимо, его использовали для формирования тонких плёнок гибридных перовскитов высокого качества [154,155].

2.5. Влияние поверхностных дефектов на полупроводниковые свойства и стабильность

Решение задачи достижения наиболее высоких характеристик для работы в составе полупроводниковых устройств часто достигается использованием монокристаллических материалов, поскольку они могут быть получены с минимальной концентрацией примесей и дефектов. Солнечные элементы на монокристаллических плёнках MAPbI_3 [156] и MAPbBr_3 [157] были продемонстрированы в литературе, однако растворные методы получения поликристаллических плёнок представляются более легко масштабируемым решением, поэтому большие усилия направлены на поиск способов улучшения материалов, получаемых именно этими методами.

На сегодняшний день имеется много теоретических и экспериментальных свидетельств того, что наличие межзёрненных границ неблагоприятно сказывается на оптоэлектронных свойствах и стабильности галогенидных перовскитов [158–160]. В работах [161–163] с использованием расчётных методов было показано, что энергия образования дефектов на поверхности существенно ниже, чем в объёме материала, что позволяет ожидать более высокую концентрацию дефектов на поверхности.

Данные предпосылки находят экспериментальное подтверждение в работах DeQuilettes D. et al. [128,164], в которых было показано, что фотолюминесценция поликристаллических плёнок MAPbI₃ характеризуется существенной неоднородностью, причём границы зёрен проявляют меньшую интенсивность свечения, чем объём. Обработка же данного материала основаниями Льюиса приводит к многократному увеличению интенсивности фотолюминесценции [164,165], что авторы связывают с пассивацией поверхностных дефектных состояний. В работе [166] было показано, что путём обработки MAPbI₃ триоктилфосфин оксидом удалось достичь $97.1 \pm 0.7\%$ теоретического предела расщепления квазиуровня Ферми и величины $91.9 \pm 2.7\%$ квантового выхода фотолюминесценции на поликристаллических образцах.

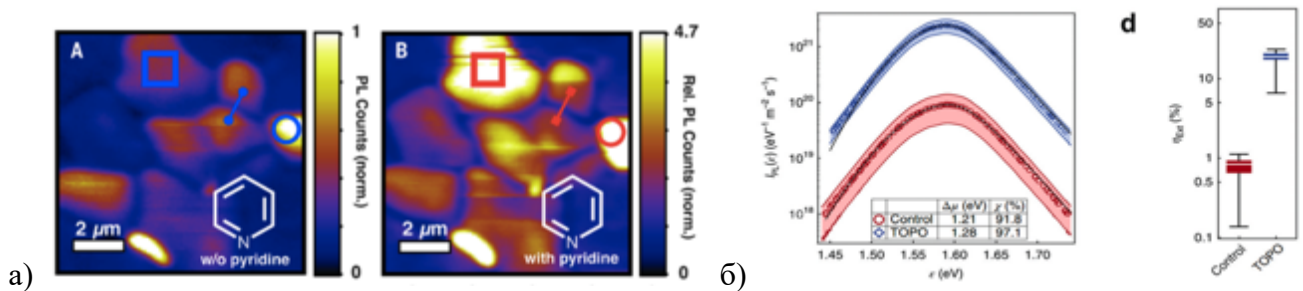


Рисунок 2-30 – а) фотолюминесцентное картирование поликристаллических плёнок MAPbI₃ до и после обработки парами пиридина, демонстрирующие существенное увеличение интенсивности фотолюминесценции в результате данной обработки [164], б) спектры абсолютной интенсивности фотолюминесценции, записанные с поликристаллических плёнок MAPbI₃ до и после обработки триоктилфосфин оксидом [166]

Многочисленные работы показали, что ионная проводимость существенно сказывается на стабильности перовскитных солнечных элементов и характерна как для компонентов самих перовскитов, так и вспомогательных слоёв. Известны сообщения о растворении золотого контакта с последующей миграцией Au⁺ к противоэлектроду [167], миграции иодид-ионов в направлении положительного электрода, которая может приводить к нарушению транспорта через дырочно-проводящий слой за счёт его легирования [168], деградации металлического электрода за счёт его окисления [169,170] и необратимой потере метиламина за счёт электрохимической реакции на контактах [171]. Кроме того, миграцию ионов MA⁺ и I⁻ внутри

слоя перовскита связывают с явлением гистерезиса вольт-амперных характеристик [124,126,172] и обратимой потерей КПД солнечных элементов [173].

Как правило, миграция ионов по границам зёрен происходит лучше объёмной [174], поскольку характеризуется меньшими активационными барьерами для перескока атомов, поэтому увеличение размера зерна в материале должно привести к подавлению массопереноса компонентов между слоями в перовскитных солнечных элементах и повысить их стабильность. Действительно, в работе [175] было продемонстрировано существенное увеличение стабильности перовскитных солнечных элементов на основе MAPbI_3 , собранных на плёнках с размером зерна >1 мкм в сравнении со 100 нм образцом сравнения. В работе [176] было показано, что увеличение среднего размера зерна в поликристаллических плёнках $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ приводит к существенному подавлению фотоиндуцированного распада твёрдых растворов на Γ и V_Γ -обогащённые фазы.

2.6. Заключение из обзора литературы

Как было показано в обзоре литературы (раздел 2.4.2. Взаимодействие с I_2 и CH_3NH_2), гибридные галогеноп्लомбаты взаимодействуют с молекулярным йодом, причём результат этого взаимодействия зависит от величины парциального давления йода. При низких парциальных давлениях ($<10^{-2}$ мбар при комнатной температуре) пары I_2 изменяют концентрацию дефектов, вызывая обратимые изменения полупроводниковых свойств. При высоких же парциальных давлениях (~ 10 мбар при комнатной температуре) наблюдается необратимое разложение материала. Сообщений об эффекте, который оказывает молекулярный йод на гибридные перовскиты при промежуточном ($\sim 10^{-1}$ мбар при комнатной температуре) парциальном давлении йода на момент начала данной работы не было в литературе.

Ранее лабораторией НМСЭ была предложена фазовая диаграмма системы Pb-MAI-I_2 , которая предполагает возможность достижения трёхфазного равновесия $\text{MAPbI}_3\text{-PbI}_2\text{-PI}$ (PI – полийодидный расплав MAI-xI_2) путём задания парциального давления йода над образцом (раздел 2.1.1.2. Получение галогенидных гибридных свинецсодержащих перовскитов с использованием полийодидных расплавов, стр. 21).

Таким образом, был сформулирован ряд не освещённых в литературе, нерешённых проблем, которые составили основу настоящей работы:

- 1) Необходимо большее внимание обратить на поиск новых эффективных методик комплексных электрофизических, оптических измерений плёнок гибридных

перовскитов *in situ* в условиях варьирования температуры и парциальных давлений летучих компонентов в газовой фазе.

- 2) Следует более детально и комплексно исследовать поведение пленок гибридных перовскитов в терминах генерации и взаимодействия точечных дефектов, подвижностей носителей заряда, диффузионных характеристик компонентов при варьировании температуры и парциальных давлений летучих компонентов в газовой фазе, а также при миграции, сегрегации компонентов перовскита и фазовых переходах в тонкопленочных образцах при электрохимических процессах.
- 3) Необходимо исследовать возможность использования низкотемпературных расплавов $MAI-xI_2$ для рекристаллизации гибридных галогенопльумбатов, следует изучить *in situ* процессы и возможность образования расплава $MAI-xI_2$ при воздействии молекулярного йода на гибридные галогенопльумбаты и определить, возможно ли с практической точки зрения использовать рекристаллизацию плёнок гибридных галогенопльумбатов при контакте с парами йода с целью улучшения их функциональных характеристик.
- 4) Целесообразно определить диапазоны парциальных давлений I_2 , в которых реализуются различные механизмы взаимодействия йода с гибридными перовскитами, предопределяющие пути обработки гибридных галогенопльумбатов для улучшения функциональных характеристик.
- 5) Актуальным остается поиск практически важных корреляций типа состава, воздействий, структуры и свойств, ведущих к формированию токопленочных покрытий с улучшенными микроструктурными и оптоэлектронными характеристиками.

3. ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Исходные вещества

В качестве исходных реактивов использовали $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (МАИ) и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ (МАВr) (Greatcellsolar), I_2 (Русхим, хч), металлический свинец (99.99%), йодистоводородную кислоту HI, PbI_2 (99.99%, Ланхит), $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (ДМСО) и $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$ (ДМФА) (99.9%, Sigma-Aldrich), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (99.8%, Sigma-Aldrich).

3.2. Методики синтеза

3.2.1. Получение пленок свинец-содержащих прекурсоров

3.2.1.1. Очистка подложек

В качестве подложек использовали предметные стекла из боросиликатного стекла, которые подвергали предварительной очистке в ультразвуковой ванне (10 минут в изопропиловом спирте, 15 минут в дистиллированной воде), после чего воду удаляли потоком воздуха и выдерживали подложки под ртутной лампой низкого давления (с линиями 185, 254, 297, 302, 313 нм в УФ области) в течение 15 минут.

3.2.2. Получение тонких плёнок APbX_3

Тонкие плёнки APbX_3 были получены методом нанесения из раствора на вращающуюся подложку (спин-коатинг) с использованием одностадийного метода (см. Раздел 2.1.1 Методы получения гибридных органо-неорганических перовскитов на стр. 16). Раствор APbX_3 в полярном растворителе ДМФА/ДМСО или их смеси наносили на подложку, которую приводили во вращение с использованием двухступенчатой программы разгона 1000 (10 с) \rightarrow 4000 (30 с) об/мин. Через 5-10 с после выхода на вторую ступень разгона на подложку наносили 100 мкл хлорбензола. По окончании вращения, подложку переносили на плитку разогретую до 100°C и отжигали в течение 10-60 мин в зависимости от требований конкретного эксперимента [4].

Плёнки перовскита наносили на подложку из боросиликатного стекла с контактами из ITO со встречно-гребёнчатой структурой (см. схему на рисунке 3-1) в соответствии с этой же методикой.

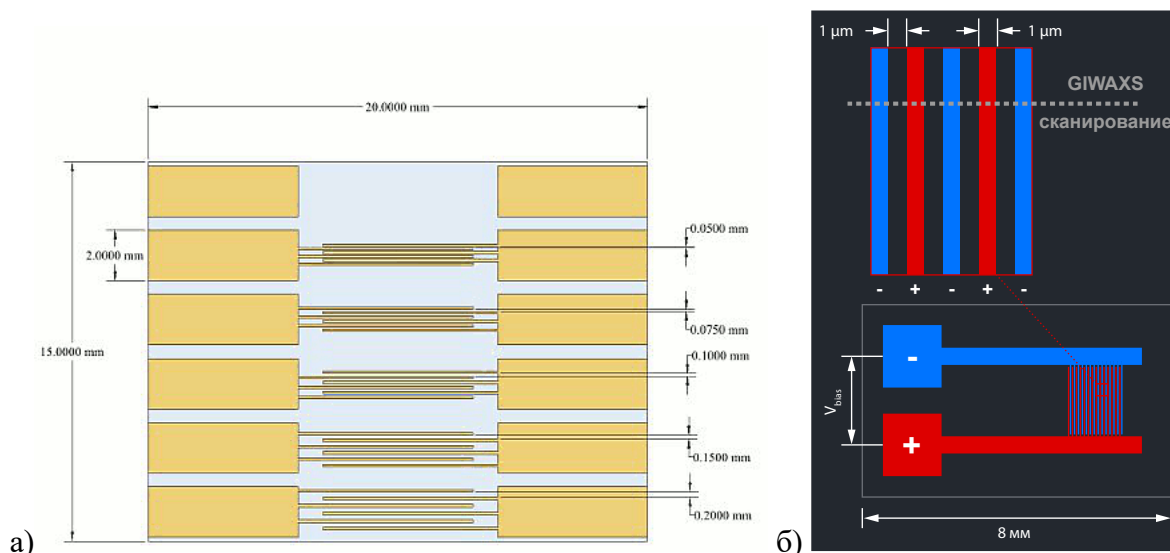


Рисунок 3-1 – Чертёж подложек с контактами со встречно-гребёнчатой структурой, использовавшихся для а) экспериментов по DC-поляризации с регистрацией транзиев тока (контакты из ИТО), б) экспериментов по поляризации для исследования методами GIWAXS и ПЭМ/РСМА

3.2.3. Получение монокристаллов MAPbI_3

Ростовой раствор готовили путём смешения 2.6 мл HI, а также порошков MAI (159 мг, 1 ммоль), и PbI_2 (461 мг, 1 ммоль), после чего полученную смесь нагревали при перемешивании до $\sim 70^\circ\text{C}$ и постепенно охлаждали, инициируя тем самым рост кристаллов MAPbI_3 .

3.2.4. Обработка галогенидных перовскитов парами I_2

По мере продвижения настоящей работы были опробованы несколько методик обработки галогенидных перовскитов парами I_2 .

В наиболее простом исполнении кристаллический йод помещали в стеклянный сосуд, а плёнку перовскита крепили к крышке, которой накрывали сосуд для начала обработки. Для обеспечения высокой скорости установления равновесного давления сечение сосуда с йодом выбирали существенно бóльшим, чем размер подложки. Крышку опционально выполняли в виде нагревателя для возможности подогрева подложки. Время выдерживания образца в парах I_2 выбирали в зависимости от конкретной задачи эксперимента. После обработки парами йода опционально проводили термический отжиг плёнки в сухой атмосфере ($< 100 \text{ ppm H}_2\text{O}$) при 100°C в течение 10-60 мин. Схематично данный подход изображён на рисунке 3-2.

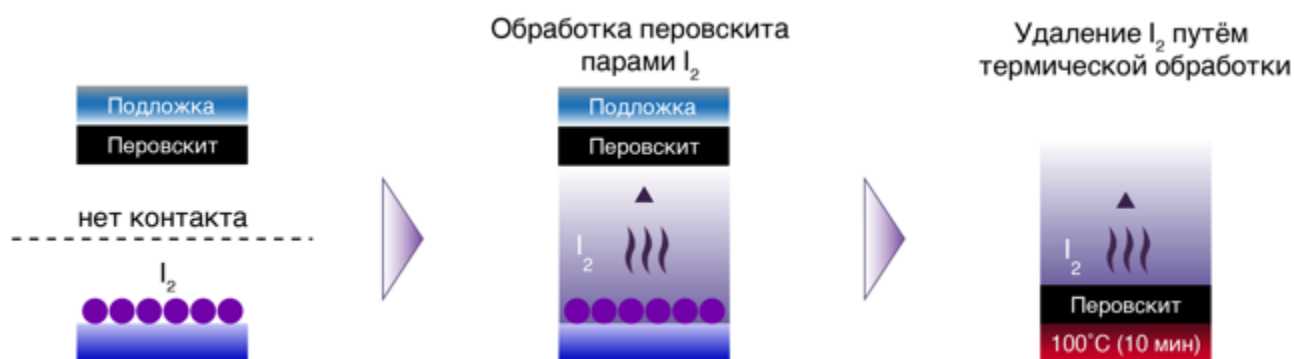


Рисунок 3-2 – Схема, иллюстрирующая процесс обработки плёнок гибридных перовскитов парами I_2 ; давление йода в приведённом исполнении задаётся путём задания температуры подложки, на которую тонким слоем нанесён кристаллический I_2

Для экспериментов при давлении йода ниже насыщенного при комнатной температуре использовали 3 конфигурации ячеек:

- 1) Диффузионная. Давление йода задавали путём понижения температуры с помощью элемента Пельтье. Схема данной ячейки представлена ниже:

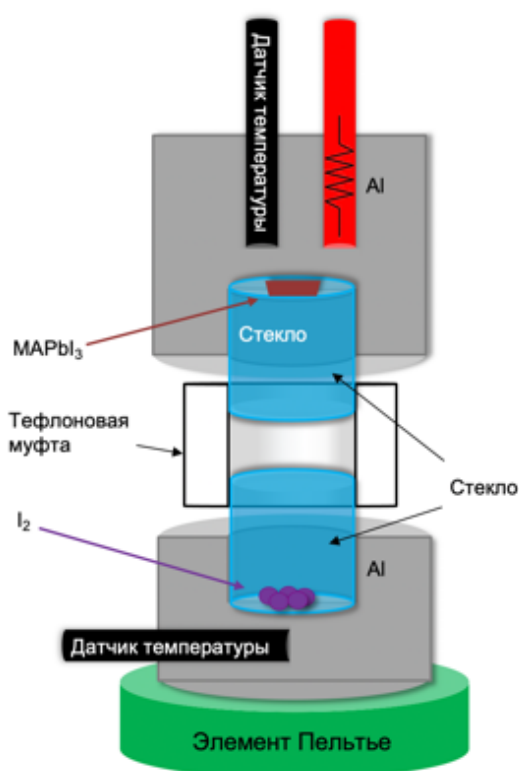


Рисунок 3-3 – Схематичное изображение диффузионной ячейки с возможностью контроля температуры йода и образца

2) Проточная. Давление йода задавали путём смешения 2 потоков инертного газа (Ar), один из которых направляли через термостатируемый сосуд с йодом для создания насыщенных паров I_2 , второй использовали для разбавления.

Обе конфигурации допускали интеграцию нагревателя для подогрева подложки. Значения температуры йода и подложки контролировали с помощью NTC-полупроводниковых датчиков, поддержание заданной температуры обеспечивали ПИД-регулятором.

3) Вакуумируемая. Давление йода задавали в динамическом режиме путём изменения положения игольчатого клапана напуска йода и клапана-бабочки, позволяющего ограничивать скорость откачки сухим вакуумным откачным постом. Давление контролировали по комбинированному широкодиапазонному датчику, включающим датчик Пирани и ионизационный датчик с холодным катодом. Ячейка позволяет достигать абсолютного давления $\sim 1.5 \cdot 10^{-5}$ мбар. Для исключения попадания агрессивных газов в систему откачки, между ячейкой и откачным постом была помещена азотная ловушка. Данная ячейка была выполнена с оптически-прозрачным окном и электрическими вводами для проведения *in situ* измерений методом КР-, ФЛ- и импеданс-спектроскопии и смонтирована в XY-транслятор КР-спектрометра Renishaw.

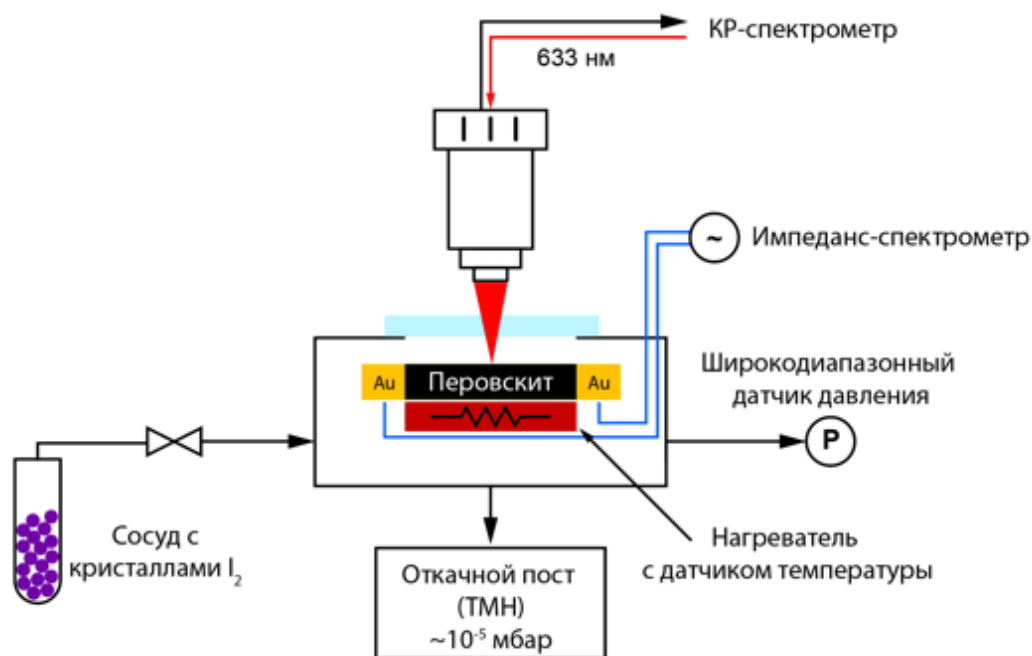


Рисунок 3-4 – Схематичное изображение ячейки для *in situ* измерения оптических и электрических свойств в условиях контролируемого парциального давления йода

3.2.5. Твердофазное спекание $\text{MAPbI}_3\text{-CuI}$

Для приготовления образцов $\text{MAPbI}_3\text{-xCuI}$ ($x=5, 10, 15\%$ мольн.) порошки MAPbI_3 и CuI тщательно перетирали в ступке и формировали в таблетки путём сухого прессования. Полученные таблетки запаивали в кварцевые ампулы при вакуумировании до давления $\sim 10^{-2}$ мбар и отжигали в муфельной печи при 200°C в течение 24ч.

3.2.6. Метод RP-MAGIC (reactive polyiodide melt-assisted growth under isothermal conditions)

Использование метода RP-MAGIC проводилось путем адаптации методики, впервые предложенной в оригинальных статьях лаборатории НМСЭ [49,50].

а) Нанесение металлического свинца

Тонкие плёнки металлического свинца наносили методом термического испарения Pb в вакууме в установке производства RMC-Eiko Corporation с масляной системой откачки при давлении $\sim 10^{-5}$ мбар. В качестве испарителя использовали молибденовые лодочки. Напыление производили на подложки из боросиликатного стекла, закреплённые в термостатируемый держатель. Толщину слоя металлического свинца и скорость напыления контролировали по кварцевым микровесам. Целевая толщина плёнки металлического свинца составляла 62 нм, скорость напыления поддерживали 0.1 ± 0.05 нм/с. Температуру держателя образцов и кварцевого кристалла поддерживали равной 10°C с помощью циркуляционного термостата. После нанесения плёнки свинца образцы извлекали из установки на воздух и немедленно перемещали в перчаточный бокс с аргоновой атмосферой.

б) Конверсия металлического свинца в MAPbI_3

Раствор MAI-0.5I_2 для конверсии готовили путём растворения порошков MAI и I_2 в безводном изопропиловом спирте из расчёта 0.4, 0.5, 0.6М концентрации. Плёнки MAPbI_3 были получены путём нанесения данного раствора на плёнки металлического свинца методом спин-коатинг (3000 об/мин, 20с) с последующим выдерживанием в атмосфере насыщенных при комнатной температуре паров I_2 для обеспечения полноты конверсии. Для создания атмосферы I_2 использовали чашку Петри с нанесённым на крышку кристаллическим йодом. Размер области, покрытой кристаллами I_2 значительно превышал размер образца, расстояние от образца до кристаллов йода составляло ~ 1 см. После выдерживания образца в парах I_2 в течение 5 мин его переносили на плитку при 100°C и отжигали 30 мин.

Оптимальную для конверсии концентрацию раствора ПР определяли с помощью рентенофазового анализа (см. Рисунок П - 5).

3.3. Методы физико-химических исследований

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия, 2013 г.) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения в геометрии Брегга-Брентано. Полнопрофильный анализ методом Ле Бейля выполняли с использованием программного продукта Jana2006 [177].

Исследования методом растровой электронной микроскопии (включая микрофотографические снимки и рентгеноспектральный микроанализ) проводили на растровом электронном микроскопе CarlZeiss InVision 40 (Германия, 2009) при ускоряющем напряжении 5-10 кВ. Анализ распределения зёрен по размерам проводили с использованием пакета ImageJ [178].

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии были выполнены на микроскопе Libra 200 (Carl Zeiss, Германия) с коррекцией хроматических aberrаций, оснащённым Ω -фильтром и энергодисперсионным детектором PC X-Max 80T для проведения рентгеноспектрального микроанализа (PCMA). PCMA был выполнен с шагом 1.0 нм и размером зонда ~ 1.0 нм.

Эксперименты по рентгеновской дифракции тонких плёнок с высоким пространственным разрешением были выполнены на станции EH2 Nanofocus Endstation [179] MiNaXS P03 бимлайне [180] в исследовательском центре DESY. Монохроматический пучок с энергией фотонов 14.98keV ($\lambda = 0.828 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-4}$) фокусировали на плоскости образца с использованием зеркал Киркпатрика-Баеса. Измерения проводили методом широкоугольного рассеяния при скользящем падении пучка (GIWAXS) с углом падения 3° . Подложку с электродами со встречно-гребёнчатой структурой ориентировали так, чтобы линии электродов были параллельны падающему пучку. Сканирование осуществляли путём перемещения держателя образца в направлении вдоль/перпендикулярно электродам с шагом 100/200 нм с помощью гексапода (SmarAct). Рассеянное образцом излучение регистрировали с использованием детектора Dectris Eiger 9M с суммарной площадью $233 \times 245 \text{ мм}^2$ и размером пикселя $75 \times 75 \text{ }\mu\text{м}^2$ установленного на расстоянии 236 мм от образца. Калибровка была выполнена с использованием порошка LaB₆. Для анализа полученных данных, сигнал с 2D детектора интегрировали в диапазоне $\pm 70^\circ$ относительно нормали образца. Первичная обработка данных была выполнена с использованием программного пакета DPDAK [181]. Эксперимент был выполнен при относительной влажности

RH=30%. Во избежание деградации образца под действием рентгеновского излучения, каждая серия сканирований (при смене напряжения, подаваемого на образец) была выполнена на новой области. Время сканирования в каждой точке составляло 2-3 с. После регистрации пространственной карты рассеяния с исходного образца, его подвергали поляризации путём последовательного приложения напряжения величиной 0.1, 0.4, 0.8 В с использованием источника напряжения HM7042-5 (HAMEG Instruments). Перед записью каждой новой карты образец выдерживали при заданном напряжении в течение 30 мин. Продолжительность записи каждой карты составляла ~1 час. После осуществления картирования при 0.8 В, источник напряжения был выключен и, по истечении 30 мин, было осуществлено очередное картирование образца с целью установить обратимость фазовых превращений.

3.4. Физические методы исследований

Измерения методом УФ-видимой спектрофотометрии проводили на спектрофотометре Lambda 950 (PerkinElmer) в диапазоне 300-1200 нм в геометрии «на пропускание» или «на отражение». Величину оптической ширины запрещённой зоны E_g определяли по пересечению касательной к краю поглощения с осью абсцисс в координатах Таука.

Исследования методом стационарной фотолюминесцентной спектроскопии (в т.ч. *in situ* измерения в условиях контролируемой газовой атмосферы) проводили на установках:

- 1) Модульный эпифлуоресцентный микроскоп, собранный из оптомеханических компонентов Thorlabs, с микроскопическим объективом для возбуждения фотолюминесценции и сбора сигнала. Источник возбуждения – лазерный диод 405 нм, детектор – CCD спектрометр OceanOptics Flame, сигнал в который передавался через оптоволокно.
- 2) Система раман-спектрометр Renishaw InVia Reflex с микроскопом Leica DMLM. Источник возбуждения – газоразрядный лазер 633 нм (17 мВт). Измерения проводили при уменьшенной с помощью фильтров нейтральной плотности мощности (0.05-0.5 %) во избежание разрушения материала под действием лазерного излучения.

Кинетику затухания люминесценции записывали на установке, представляющей собой микроскоп, совмещенный с модулем для счёта единичных фотонов (детекторы SPC-150 и HMP-100-50; Becker&Hickl, Германия). Выбор длины волны производился с использованием монохроматора ML44 (Solar, Беларусь). В качестве источника возбуждения использовали лазерный диод с длиной волны возбуждения 450 нм (InTop, Россия), работающий в импульсном режиме (полуширина 30 пс, частота 100 кГц – 50 МГц).

Измерения методом хроноапперметрии проводили на подложках с контактами со встречно-гребённой структурой (см. выше) с помощью источника-измерителя Keithley 2450 с использованием двухконтактной схемы подключения.

Измерения методом спектроскопии импеданса, а также проводимости на переменном токе проводили на потенциостате-гальваностате PalmSens 4 с использованием двухконтактной схемы. Регистрацию спектров импеданса проводили в диапазоне частот 1 МГц – 0.1 Гц без смещения с амплитудой сигнала 5-20 мВ с регистрацией 10-14 точек на порядок частот.

4. Обсуждение результатов

4.1. Два режима воздействия молекулярного йода на галогеноп्लомбаты

Как было отмечено в обзоре литературы, «мягкая» структура гибридных галогеноп्लомбатов обуславливает низкую энергию образования и энергию активации диффузии дефектов – эти процессы происходят с заметной скоростью уже при комнатной температуре, поэтому полупроводниковые свойства откликаются на изменение парциального давления различных компонентов в газовой среде без дополнительной термической активации.

Согласно литературным данным (см. Раздел «2.2 Точечные дефекты») результат воздействия молекулярного йода на MAPbI_3 при низком $p(\text{I}_2)$ заключается в изменении концентрации дефектов и является обратимым по крайней мере до 10^{-2} мбар (см. Раздел «2.4.2 Взаимодействие с I_2 и CH_3NH_2 » стр. 45). В то же время ожидается, что при некотором пороговом значении парциального давления йода система $\text{MAPbI}_3\text{-I}_2$ должна перейти в область трёхфазного равновесия $\text{MAPbI}_3\text{-PbI}_2\text{-ПР}$ (ПР – полийодидный расплав MAI-xI_2), т.е. должно произойти разрушение фазы MAPbI_3 , что должно необратимым образом сказаться на полупроводниковых свойствах данного материала (см. пояснения к фазовой диаграмме в разделе 2.1.1.2 на стр. 21).

Для определения порогового значения давления, соответствующего верхней границе режима контроля дефектов, в котором полупроводниковые свойства MAPbI_3 изменяются обратимо, были использованы методы стационарной фотoluminesцентной спектроскопии и проводимости на переменном токе, выполненные в ячейке для *in situ* измерений с возможностью контроля парциального давления йода путём смешения потоков $\text{Ar}/\text{Ar}(\text{I}_2)$ в соответствии с методикой, изложенной в разделе 3.2.4. (стр. 52). Выбор данных методов обусловлен высокой чувствительностью аналитического сигнала к зонной структуре полупроводниковых материалов, дефектным состояниям и состоянию поверхности [182]. Поскольку при выходе за диапазон давлений, соответствующий режиму контроля дефектов, ожидалось разложение фазы MAPbI_3 с образованием ПР, закономерным также было ожидать, что смена режима отразится на спектрах фотoluminesценции и кривой проводимости. Проводимость и спектры фотoluminesценции регистрировали в непрерывном режиме постепенно повышая давление йода в измерительной ячейке. Параметры эмиссионной полосы – интенсивность, положение максимума, полуширину определяли путём аппроксимации гауссианом. Результаты измерений представлены на рисунке 4-4.

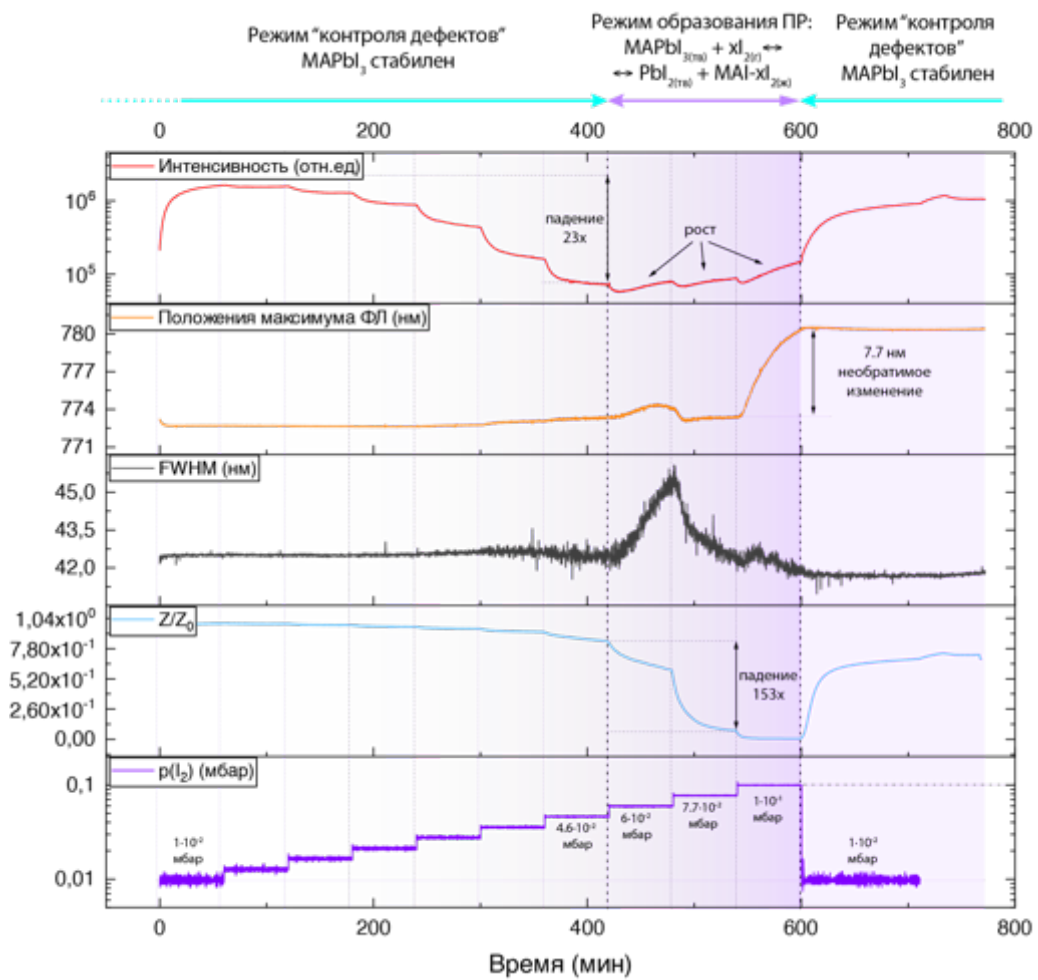


Рисунок 4-1 – Транзиенты параметров полосы фотолюминесценции MAPbI_3 (интенсивность, положение максимума, полуширина (FWHM)) и проводимости на переменном токе (190 Гц), записанные в ходе *in situ* измерений при изменении парциального давления молекулярного йода; существенный рост интенсивности ФЛ на первом участке обусловлен выходом на стационарный режим после понижения парциального давления йода до $1.0 \cdot 10^{-2}$ мбар (в предыдущем цикле измерений использовалось более высокое давление, на графике не показано)

Анализ транзиентов, представленных на рисунке 4-1, позволяет выделить два диапазона на основании характера изменения измеряемых параметров, граница между которыми проходит в интервале парциальных давлений йода $4.6 \cdot 10^{-2} - 6.0 \cdot 10^{-2}$ мбар.

При $p(\text{I}_2) < 6.0 \cdot 10^{-2}$ мбар наблюдаются следующие изменения измеряемых параметров:

- 1) интенсивность люминесценции уменьшается монотонно, при этом наблюдается 23 кратное падение интенсивности в интервале $1.0 \cdot 10^{-2} - 4.6 \cdot 10^{-2}$ мбар
- 2) темновое АС-сопротивление уменьшается монотонно, при этом наблюдается его ~ 1.2 х уменьшение в интервале $1.0 \cdot 10^{-2} - 4.6 \cdot 10^{-2}$ мбар

- 3) Полуширина эмиссионной полосы почти не меняется, а её положение претерпевает сдвиг в длинноволновую область на величину ~ 0.7 нм в интервале $1.0 \cdot 10^{-2} - 6.0 \cdot 10^{-2}$ мбар

При $p(I_2) > 6.0 \cdot 10^{-2}$ мбар происходит качественное изменение динамики изменения измеряемых параметров:

- 1) Интенсивность люминесценции не только почти прекращает своё падение при дальнейшем ступенчатом увеличении давления йода, но и начинает увеличиваться при поддержании постоянного давления йода. При увеличении $p(I_2)$ до значения $1.0 \cdot 10^{-1}$ мбар рост существенно ускоряется
- 2) Отклик величины АС-сопротивления на парциальное давление йода существенно увеличивается – наблюдается его ~ 153 -кратное уменьшение в малом интервале $6.0 \cdot 10^{-2} - 7.7 \cdot 10^{-2}$ мбар, однако сопротивление меняется очень слабо при последующем увеличении парциального давления йода до $1.0 \cdot 10^{-1}$ мбар
- 3) Положение максимума эмиссионной полосы демонстрирует немонотонную динамику в интервале $6.0 \cdot 10^{-2} - 1.0 \cdot 10^{-1}$ мбар, причём при стабилизации $p(I_2)$ на величине $1.0 \cdot 10^{-1}$ мбар наблюдается сравнительно большой сдвиг в длинноволновую область на величину 7.7 нм.

Наблюдаемое увеличение полуширины эмиссионной полосы в этом диапазоне обусловлено погрешностью аппроксимации в условиях низкой интенсивности сигнала, поэтому детально не обсуждается.

Таким образом, из приведённых данных отчётливо следует, что диапазоне парциального давления йода $4.6 \cdot 10^{-2} - 6.0 \cdot 10^{-2}$ мбар происходит изменение механизма взаимодействия с молекулярным йодом на $МАРbI_3$. Чтобы убедиться, что при парциальном давлении йода выше этого переходного диапазона происходит образование полийодидных расплавов (ПР), были проведены эксперименты с циклическим изменением $p(I_2)$ ниже переходного диапазона и выше него (Рисунок 4-2).

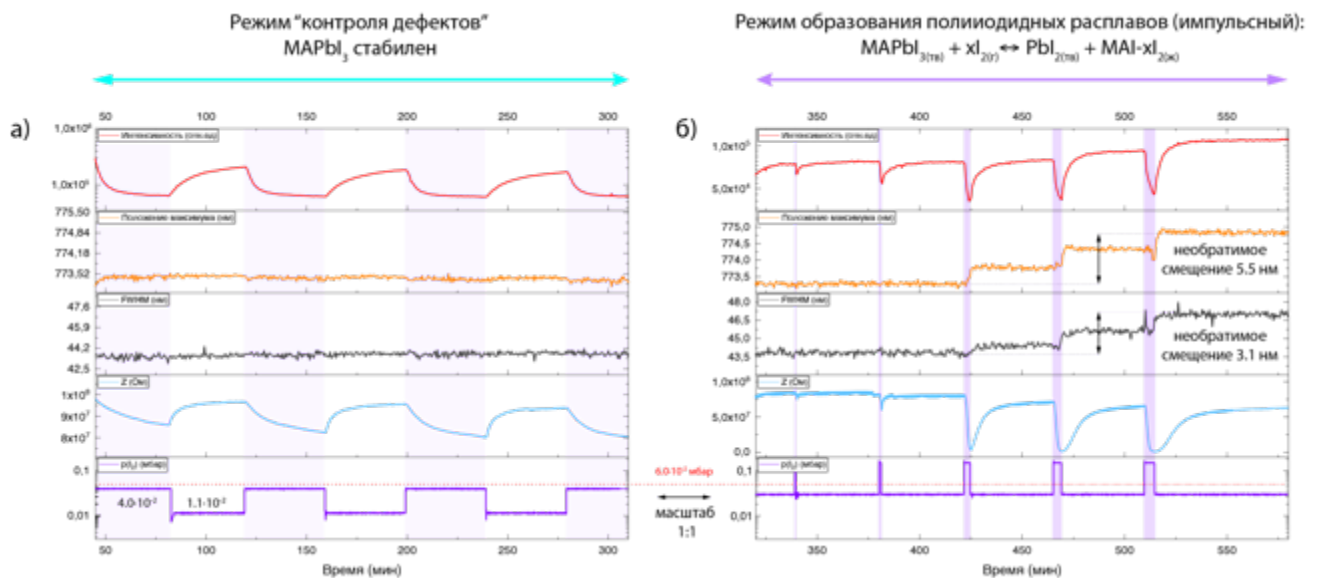


Рисунок 4-2 – Транзиенты импеданса (190 Гц) и параметров полосы фотолюминесценции MAPbI_3 (интенсивность, положение максимума, полуширина эмиссионной полосы), полученные в результате аппроксимации спектров ФЛ в *in situ* экспериментах с циклическим изменением парциального давления йода путём смешения потоков $\text{Ar}/\text{Ar}(\text{I}_2)$

Данные, полученные в режиме циклирования (Рисунок 4-2), качественно согласуются с данными, полученными при ступенчатом увеличении парциального давления молекулярного йода, и позволяют выделить ряд ключевых особенностей. Так, при циклическом изменении $p(\text{I}_2)$ между значениями $1.1 \cdot 10^{-2} - 4.0 \cdot 10^{-2}$ мбар, то есть ниже диапазона, в котором ожидалось изменение режима взаимодействия йода с MAPbI_3 , наблюдается полная обратимость интенсивности фотолюминесценции и сопротивления образца. Изменения положения максимума и полуширины эмиссионной полосы не превышают погрешности метода.

Анализ микрофотографий поверхности (Рисунок 4-3 – а, в) и соответствующих гистограмм распределения размеров зёрен (Рисунок 4-3 – г) образца сравнения и плёнки, подвергнутой циклическому воздействию паров I_2 в диапазоне $[1.1 \cdot 10^{-2}/4.0 \cdot 10^{-2}]$ мбар показал отсутствие каких-либо изменений.

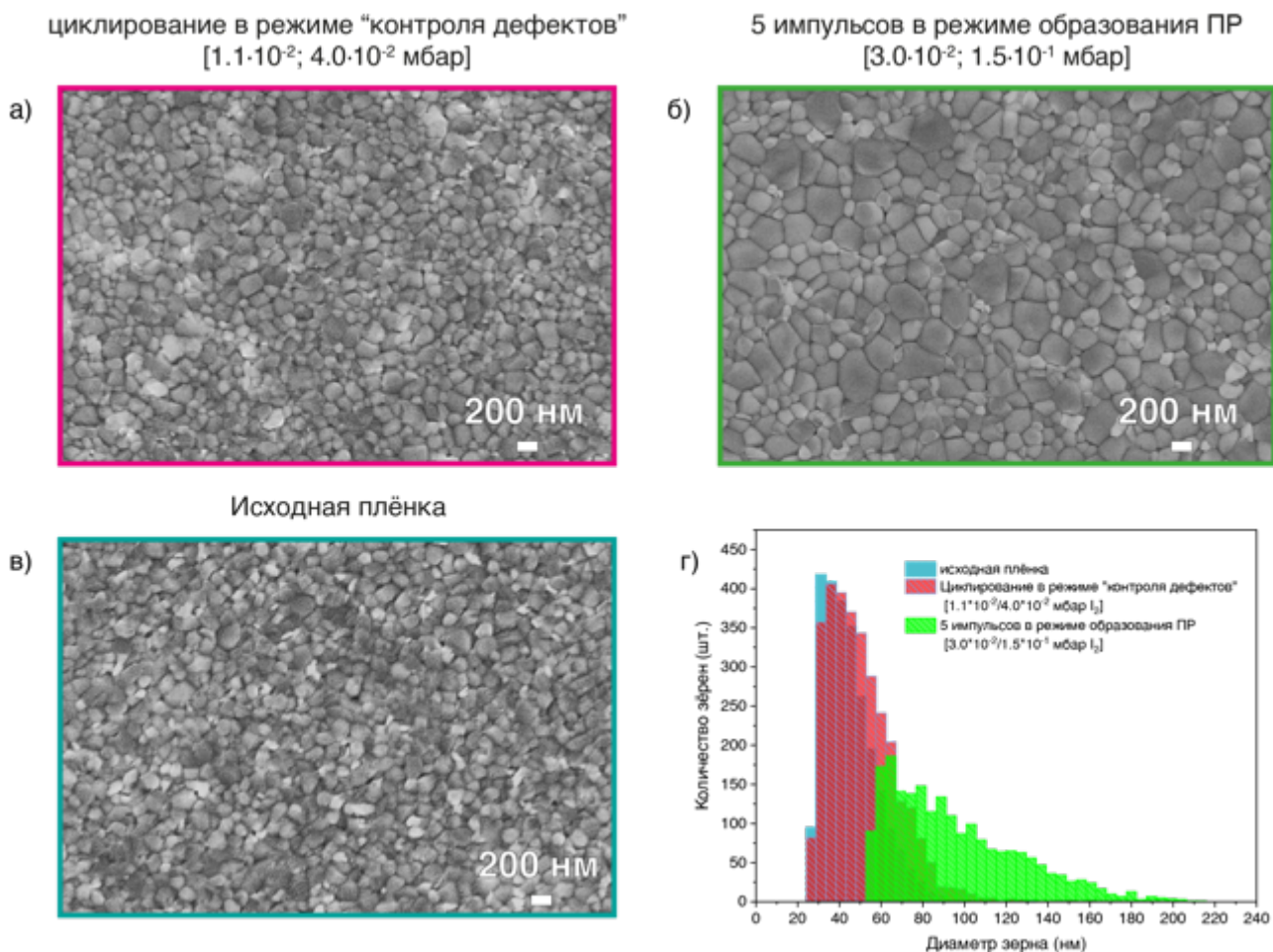


Рисунок 4-3. Микрофотографии РЭМ поверхности плёнок MAPbI_3 : а) образец сравнения (не подвергавшаяся воздействию I_2); б) образец после 4 циклов изменения $p(I_2)$ в режиме «контроля дефектов» ($[1.1 \cdot 10^{-2}/4.0 \cdot 10^{-2}]$ мбар) изображённых на рисунке 4-2 – а; в) образец после 5 импульсов $p(I_2)$ в режиме образования ПР [$3.0 \cdot 10^{-2}/1.5 \cdot 10^{-1}$] мбар, г) гистограммы распределения размеров зёрен плёнок, показанных на а, б, в

Напротив, циклирование в диапазоне $p(I_2) = [3.0 \cdot 10^{-2}/1.5 \cdot 10^{-1}]$ мбар показало необратимое изменение сопротивления и всех параметров ФЛ на каждом импульсном повышении парциального давления йода до $1.5 \cdot 10^{-1}$ мбар, т.е. выше переходного диапазона (Рисунок 4-5 б), а также увеличение среднего размера и дисперсии распределения согласно микрофотографиям РЭМ (Рисунок 4-3 – в, г). От импульса к импульсу интенсивность и полуширина эмиссионной полосы увеличивались, положение максимума ФЛ претерпевало сдвиг в красную область, сопротивление уменьшалось.

Вопросы изменения полуширины эмиссионной полосы, положения максимума и интенсивности фотолюминесценции будут подробно обсуждены ниже (см. Раздел 4.8, стр. 101).

Важно отметить, что представленные выше данные получены на образцах, изготовленных в сухом перчаточном боксе при относительной влажности $< 3\% \text{ RH}$, которые переносили в ячейку для измерений с минимальной экспозицией на внешнюю атмосферу. Однако, как было показано в обзоре литературы, гибридные галогеноплумбаты могут взаимодействовать с парами воды, контакта с которыми сложно избежать при транспортировке и монтаже образцов. Чтобы проверить возможный эффект состаривания материала во влажном воздухе были также проведены измерения ФЛ на образцах, контактировавших с влажным воздухом (20-30% RH) в течение нескольких часов. Как можно заключить из рисунка 4-4, при увеличении парциального давления йода до некоторого порогового значения, состаренные во влажном воздухе образцы демонстрируют увеличение полуширины и смещение положения максимума эмиссионной полосы в коротковолновую область (см. излом на рисунке 4-4), что не характерно для свежих образцов.

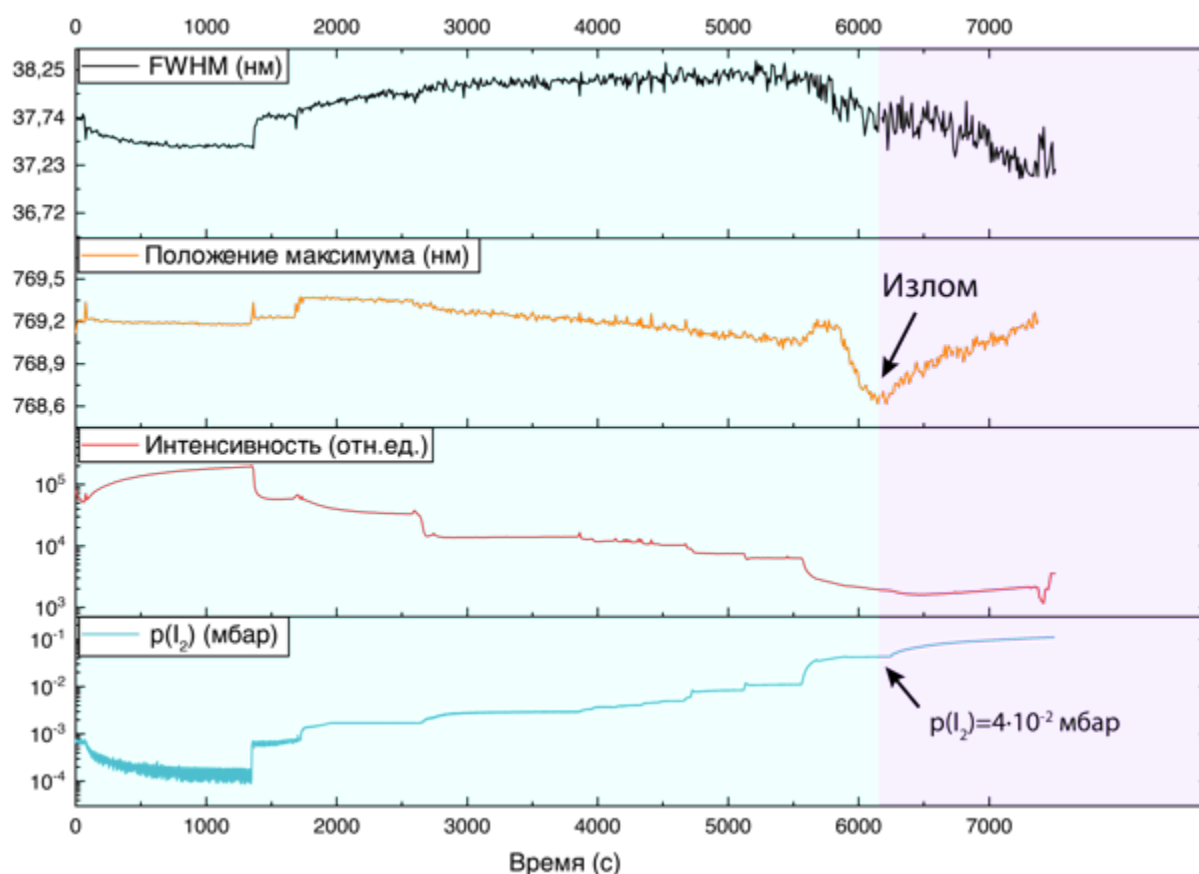


Рисунок 4-4. Транзиенты параметров полосы фотолюминесценции состаренного во влажном воздухе MAPbI_3 (интенсивность, положение максимума, полуширина (FWHM)), записанной в ходе *in situ* измерений при изменении парциального давления молекулярного йода; в ходе эксперимента непрерывно велась откачка ячейки с помощью сухого откачного поста, $p(\text{I}_2)$ измеряли с помощью широкодиапазонного датчика давления

Наблюдаемый на состаренных во влажной атмосфере образцах MAPbI_3 коротковолновый сдвиг эмиссионной полосы также является обратимым, что иллюстрируется циклированием в диапазоне парциального давления йода $[1.1 \cdot 10^{-3}/6.5 \cdot 10^{-3}]$ (Рисунок 4-5). Более детальных исследований воздействия состаривания образца на динамику изменения его свойств в условиях варьируемого парциального давления йода не проводили.

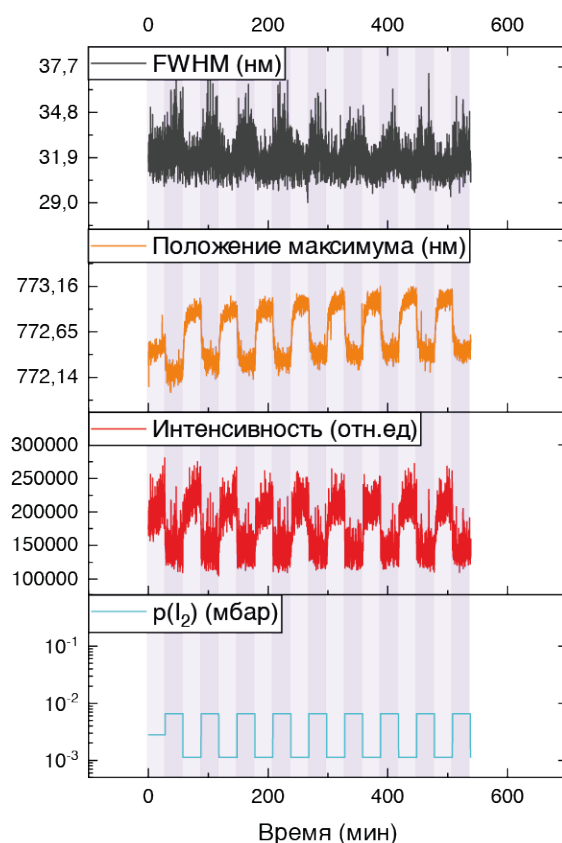


Рисунок 4-5. Транзиенты параметров полосы фотолуминесценции MAPbI_3 (интенсивность, положение максимума, полуширина эмиссионной полосы), полученные в результате аппроксимации спектров ФЛ в *in situ* экспериментах с циклическим изменением парциального давления йода путём задания его температуры с помощью элемента Пельтье

4.2. Влияние парциального давления молекулярного йода на полупроводниковые свойства галогеноплумбатов в режиме контроля дефектов

Интенсивность фотолюминесценции и проводимость на переменном токе являются одними из наиболее информативных и доступных для измерения характеристик материала, а их регистрация может быть легко реализована экспериментально с возможностью контроля парциального давления молекулярного йода. Аналитический сигнал в фотолюминесцентной спектроскопии прямо пропорционален квантовому выходу люминесценции, поэтому чувствителен как к излучательной, так и к безызлучательной рекомбинации носителей заряда. Проводимость определяется подвижностью и концентрацией носителей заряда, поэтому чувствительна к дефектам, которые приводят к легированию материала и/или выступают ловушками/центрами рассеяния носителей заряда.

Интенсивность фотолюминесценции (Рисунок 4-6) и годографы импеданса (Рисунок 4-7) показали высокую чувствительность обоих методов в отношении анализа дефектной структуры галогеноплумбатов, контактирующих с газовой фазой с контролируемым парциальным давлением йода. На момент начала данной работы в литературе еще не было представлено систематических исследований свидетельствующих о тушении люминесценции в присутствии паров I_2 и лишь в 2017 году данный эффект был упомянут в работе [147], однако её зависимость от парциального давления представлена не была.

Зависимость параметров эмиссионной полосы ФЛ представленные на рисунке 4-4 показывают, что в широком диапазоне изменения парциальных давлений йода ($p(I_2)=[1.2 \cdot 10^{-4}; 4.0 \cdot 10^{-2}]$ мбар), изменение полуширины и положения максимума полос составляет менее 2 мэВ, что свидетельствует об отсутствии существенных изменений энергетических состояний, вовлечённых в процесс излучательной рекомбинации. В то же время в этом диапазоне давлений интенсивность сигнала уменьшилась в ~ 160 раз, что, по всей видимости, свидетельствует о существенном уменьшении квантового выхода фотолюминесценции.

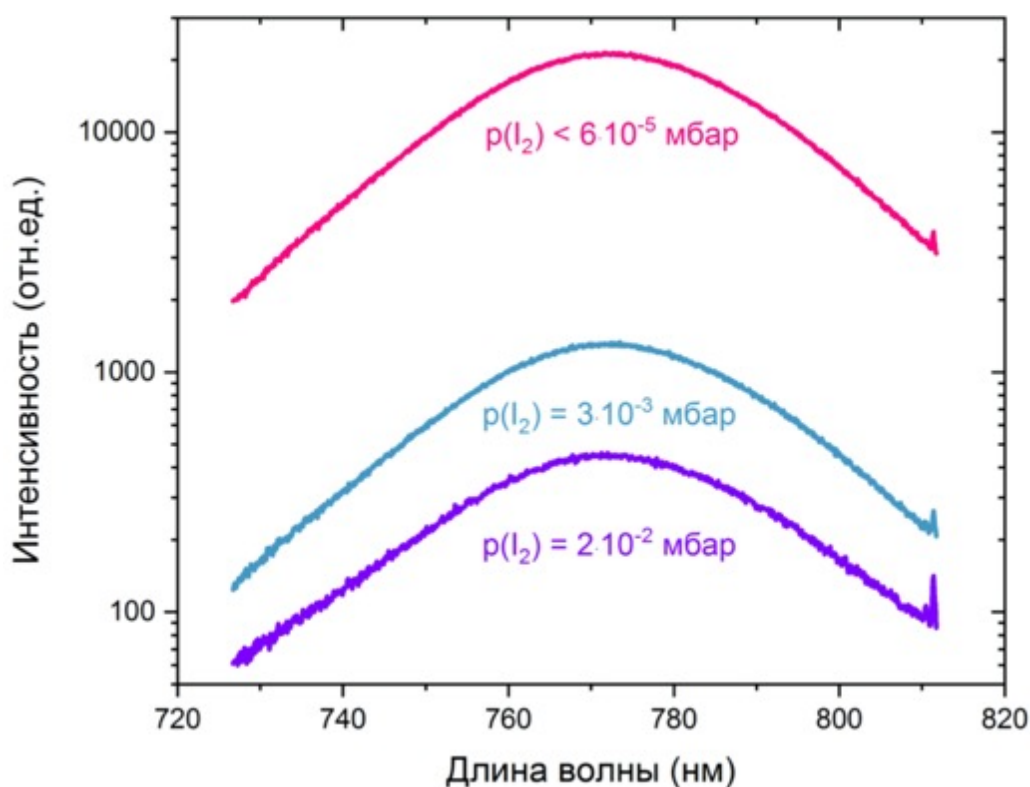


Рисунок 4-6 – Спектры фотолюминесценции MAPbI_3 при разных парциальных давлениях молекулярного йода в газовой фазе.

Измерения методом импеданс-спектроскопии показали, что увеличение парциального давления йода приводит к существенному уменьшению сопротивления образца (см. Рисунок 4-7). На основании вида годографа импеданса для аппроксимации были предложены эквивалентные схемы, приведённые на рисунках 4-7 а, б.

Из рисунка 4-7а видно, что эквивалентная схема с использованием идеальных конденсаторов в качестве емкостных элементов воспроизводит основные качественные особенности набора экспериментальных данных, однако заметно, что центр правой полуокружности в эксперименте находится ниже действительной оси. Такое поведение характерно, в частности, для неоднородных образцов, что может быть учтено путём замены ёмкости на элемент постоянной фазы CPE. Аппроксимация с использованием CPE в качестве емкостного элемента показала лучшее соответствие модели и экспериментальных данных (Рисунок 4-7 б, Таблица П - 1, П - 2). Путём пересчёта сопротивлений R_1 , R_2 с учётом геометрии образца были определены величины удельной проводимости, которые, в случае образца находящегося при $p(\text{I}_2) < 1.8 \cdot 10^{-4}$ мбар составили $7.97 \cdot 10^{-8}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ и $4.02 \cdot 10^{-7}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно. Следует подчеркнуть, что данная величина парциального давления является оценкой сверху, поскольку она была получена при измерении давления широкодиапазонным

датчиком в вакуумируемой ячейке при полностью перекрытом вентиле между сосудом с йодом и измерительной ячейкой, поэтому в существенной мере обусловлена натеканием воздуха из внешней атмосферы. По косвенным оценкам реальное парциальное давление йода в этой точке составляет на 1-2 порядка меньшую величину. Полученные величины проводимости близки к литературным данным для материала данного состава [114,183], однако провести отнесение каждого из данных сопротивлений к реальному компоненту устройства без дополнительных исследований на данный момент не представляется возможным.

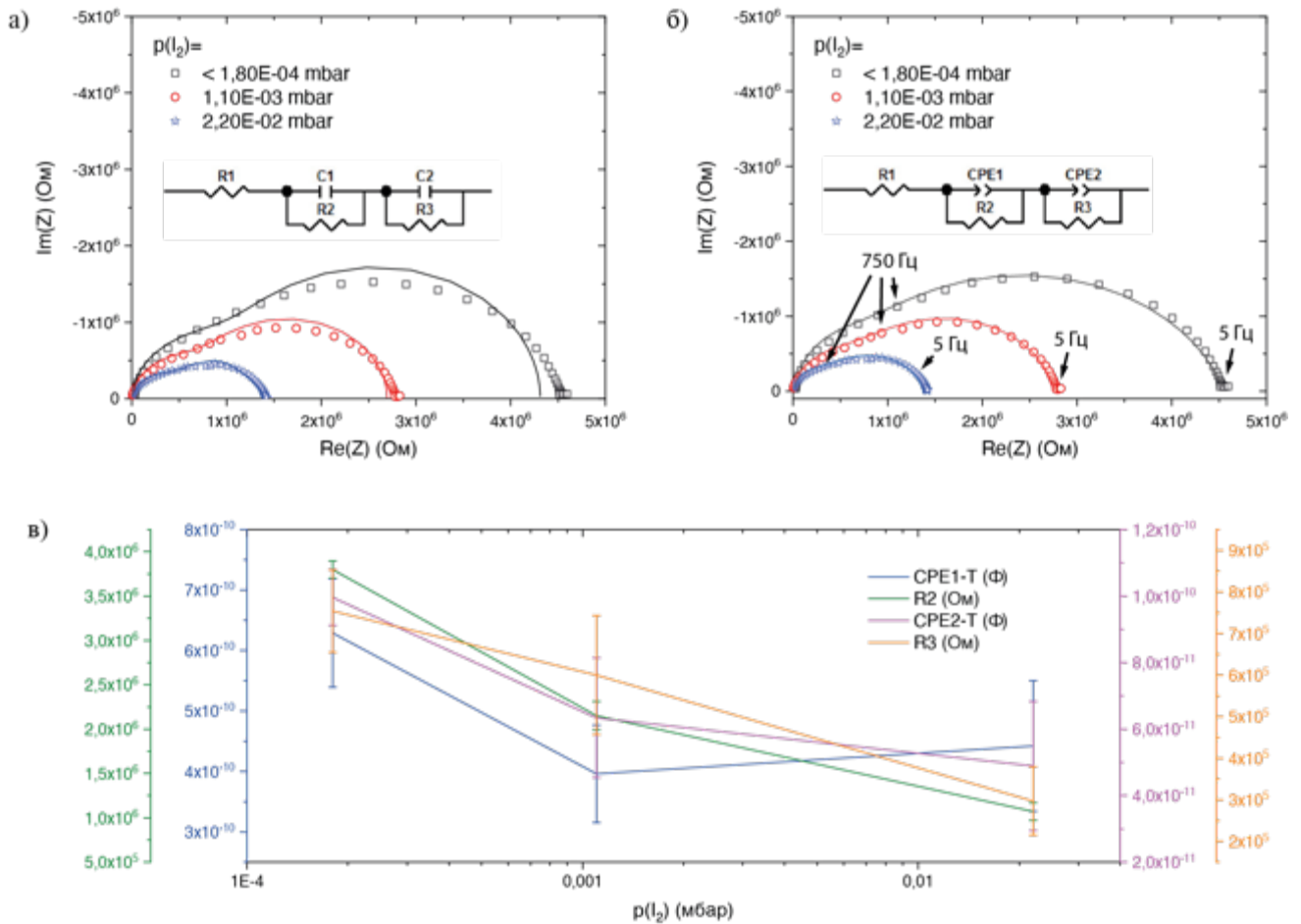


Рисунок 4-7 – Годографы импеданса плёнок MAPbI_3 нанесённых на кремниевую подложку с золотыми электродами со встречно-гребёнчатой структурой; толщина полосок контактов 1 мкм, расстояние между полосками контактов 1 мкм; давление задавали в динамическом режиме в вакуумируемой ячейке и контролировали по широкодиапазонному датчику давления

Величины импеданса, измеренные на частоте 1 Гц вместе со значениями интенсивности фотолюминесценции, продемонстрировали закономерное изменение при варьировании парциального давления йода (Рисунок 4-8).

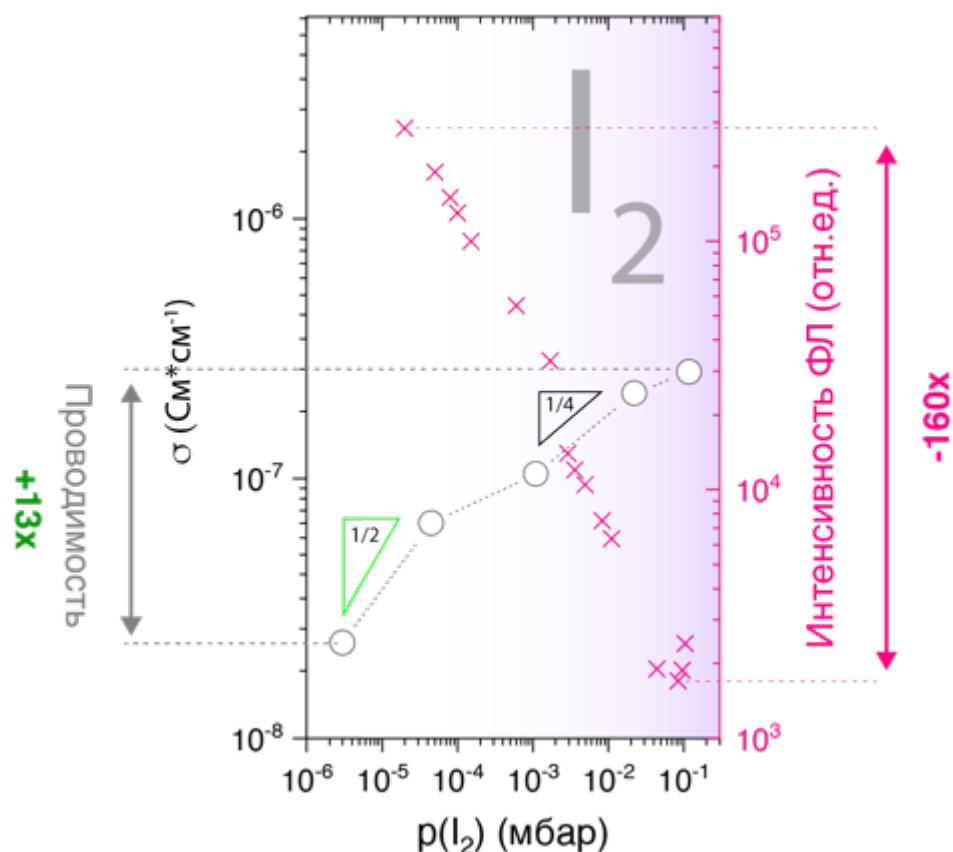


Рисунок 4-8 – Зависимость удельной проводимости на частоте 1 Гц и интенсивности фотолюминесценции от парциального давления йода; давление задавали в динамическом режиме и контролировали по широкодиапазонному датчику давления

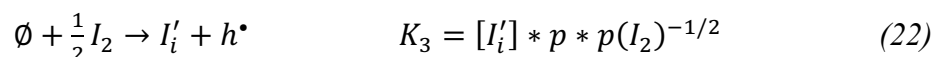
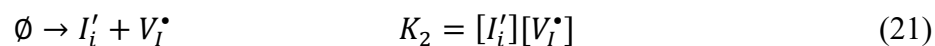
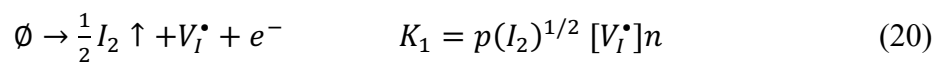
Обзор литературы показал, что в структуре перовскита можно ожидать несколько типов собственных дефектов, которые могут приводить к изменению интенсивности фотолюминесценции и проводимости материала [184]. При этом такие дефекты как MA_i , Pb_i , MA_{Pb} , MA_I , Pb_{MA} , Pb_I , I_{MA} , I_{Pb} характеризуются высокой энергией образования, что позволяет исключить их из первичного рассмотрения.

Наименьшей энергией образования характеризуются дефекты V_I , V_{MA} , V_{Pb} , I_i , при этом в силу своей природы, каждый из них имеет уникальный механизм воздействия на характеристики рекомбинации и транспорта носителей заряда. Так, дефекты V_I и I_i приводят к формированию мелких акцепторных и глубоких дефектных уровней амфотерного характера, соответственно, причём их концентрация напрямую зависит от парциального давления йода над материалом. Можно ожидать, что изменение концентрации V_I будет существенно сказываться на концентрации носителей заряда, но не на безызлучательной рекомбинации. Напротив, можно

ожидать, что междоузельные атомы йода I_i не будут существенно изменять концентрацию носителей заряда, однако будут приводить к тушению фотолюминесценции за счёт формирования глубоких дефектных уровней внутри запрещённой зоны.

Таким образом, наиболее вероятным механизмом тушения фотолюминесценции в присутствии паров I_2 является внедрение атомов йода в междоузельные позиции с образованием дефектов I_i^0 , которые, как было показано в обзоре литературы, образуют дефектные уровни, выступающие каналами безызлучательной рекомбинации [87,99] и которые наблюдали в $MAPbI_3$ методом рентгеновской дифракции в количестве 1.4% относительно регулярных позиций при комнатной температуре в отсутствие внешнего источника йода [101].

Для объяснения характера изменения проводимости с изменением парциального давления йода можно прибегнуть к классической модели дефектов и превращений, которые могут быть описаны следующими квазихимическими уравнениями:



Традиционным подходом при рассмотрении подобных равновесий являются приближения (например, линейно – кусочные аппроксимации по Броуэру [185]), которые предполагают доминирующий вклад того или иного типа дефектов в зависимости в зависимости от внешних условий.

Учитывая электронное разупорядочение и условие электронейтральности, можно показать, что в условиях низкого парциального давления йода можно ожидать:

$$[V_I^\bullet] = n = K_1^{1/2} p(I_2)^{-1/4} \quad (23)$$

$$p = K_i K_1^{-1/2} p(I_2)^{1/4} \quad (24)$$

$$I_i' = K_2 K_1^{-1/2} p(I_2)^{1/4}, \quad (25)$$

где $K_i = np$. При промежуточном давлении: $[I_i'] = [V_I^\bullet]$

$$n = K_1 K_2^{-1/2} p(I_2)^{-1/2} \quad (26)$$

$$p = K_i K_2^{-1/2} p(I_2)^{1/2} \quad (27)$$

При высоком давлении:

$$[I_i] = p = K_3^{1/2} p(I_2)^{1/4} \quad (28)$$

$$n = K_i K_3^{-1/2} p(I_2)^{-1/4} \quad (29)$$

Совокупность изложенных выше выкладок можно схематично изобразить с помощью диаграммы Броуэра:

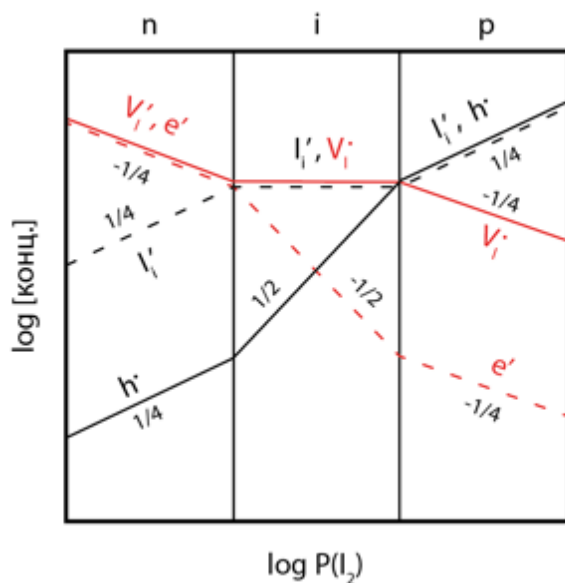


Рисунок 4-9 – Гипотетический вариант диаграммы Броуэра для MAPbI_3

Учитывая доминирующий вклад электронной проводимости при комнатной температуре [183], а также предполагаемый собственный тип проводимости в стехиометричном материале, можно ожидать, что проводимость будет преимущественно обусловлена концентрацией дырок и её зависимость от парциального давления йода будет примерно повторять профиль концентрации дырок, т.е. изменяться от $\frac{1}{2}$ до $\frac{1}{4}$ при повышении парциального давления йода. Приведённые рассуждения согласуются с экспериментальными данными по проводимости, представленными выше (Рисунок 4-8).

Таким образом, данные эксперименты подтверждают высокую мобильность компонентов галогеноплюмбатов и возможность гибкого управления их дефектной структурой и свойствами за счет контроля парциального давления летучих компонентов. При этом зависимость проводимости от парциального йода, согласуется с классической моделью дефектообразования, включающей в рассмотрение галогенидные вакансии и атомы йода в междоузлиях как доминирующие типы дефектов.

4.3. Образование полииодидного расплава при контакте гибридных галогенидных перовскитов с молекулярным йодом

Прежде всего следует отметить, что поликристаллические плёнки, подвергшиеся обработке насыщенными парами I_2 ($\sim 3 \cdot 10^{-1}$ мбар), демонстрировали блеск, характерный для жидкостей. Учитывая предполагаемое образование жидкой фазы полииодидных расплавов (ПР) [49], а также эффект рекристаллизации в результате обработки I_2 , можно предположить, что наблюдаемый блеск обусловлен как раз образованием жидкой фазы состава $MAI-xI_2$.

Для подтверждения образования фазы ПР при воздействии парами I_2 на гибридные органо-неорганические перовскиты, был проведён эксперимент по *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния на составе $MAPb(I_{0.8}Br_{0.2})_3$. Край поглощения соединения данного состава приходится при ~ 737 нм, поэтому, при использовании 785 нм лазера в качестве источника возбуждения для регистрации КР спектров, удаётся избежать нежелательного сигнала фотолюминесценции, а также минимизировать фотоиндуцированное разрушение материала [186,187] (см. спектр поглощения на рисунке П - 1). На рисунке 4-10 представлены спектры КР плёнки $MAPb(I_{0.8}Br_{0.2})_3$ записанные в атмосфере аргона и в атмосфере насыщенных паров молекулярного йода ($p(I_2) = 3 \cdot 10^{-1}$ мбар, а также спектры полииодидных расплавов $MAI-2I_2$ и $MAI_{0.8}Br_{0.2}-2I_2$. Спектр ПР $MAI-2I_2$ представлен тремя колебательными модами – при 113 cm^{-1} (симметричные I_3^-), 155 cm^{-1} (асимметричные I_3^-), 172 cm^{-1} (сольватированный I_2) cm^{-1} [188]. КР спектр $MAI_{0.8}Br_{0.2}-2I_2$ качественно повторяет таковой для $MAI-2I_2$, однако все три колебательных моды в нём сдвинуты в область меньших частот, что обусловлено более слабым взаимодействием $I-Br$ по сравнению с $I-I$. КР спектр образца $MAPb(I_{0.8}Br_{0.2})_3$ до обработки представлен широкой полосой при 269 cm^{-1} , которую относят к колебаниям MA -катиона внутри неорганического каркаса [187]. Однако, нахождение в атмосфере молекулярного йода в течение 1 минуты приводит к появлению колебательных мод расположенных при 145 и 178 cm^{-1} . Данные моды не были наблюдаемы при продолжительной регистрации КР спектров $MAPb(I_{0.8}Br_{0.2})_3$ в инертной атмосфере и были отнесены к фазе полииодидного расплава, образовавшегося в результате обработки парами I_2 . Следует отметить, что наблюдаемые в образце $MAPb(I_{0.8}Br_{0.2})_3$ положения колебательных мод находятся ближе к $MAI-2I_2$, чем к $MAI_{0.8}Br_{0.2}-2I_2$, что свидетельствует о том, что состав ПР, образующегося при воздействии парами молекулярного йода на смешанно-анионные $I-Br$ перовскиты является более обогащённым по I , чем твёрдая фаза. Другими словами, можно ожидать обогащение твёрдой фазы Br^- анионом при образовании ПР.

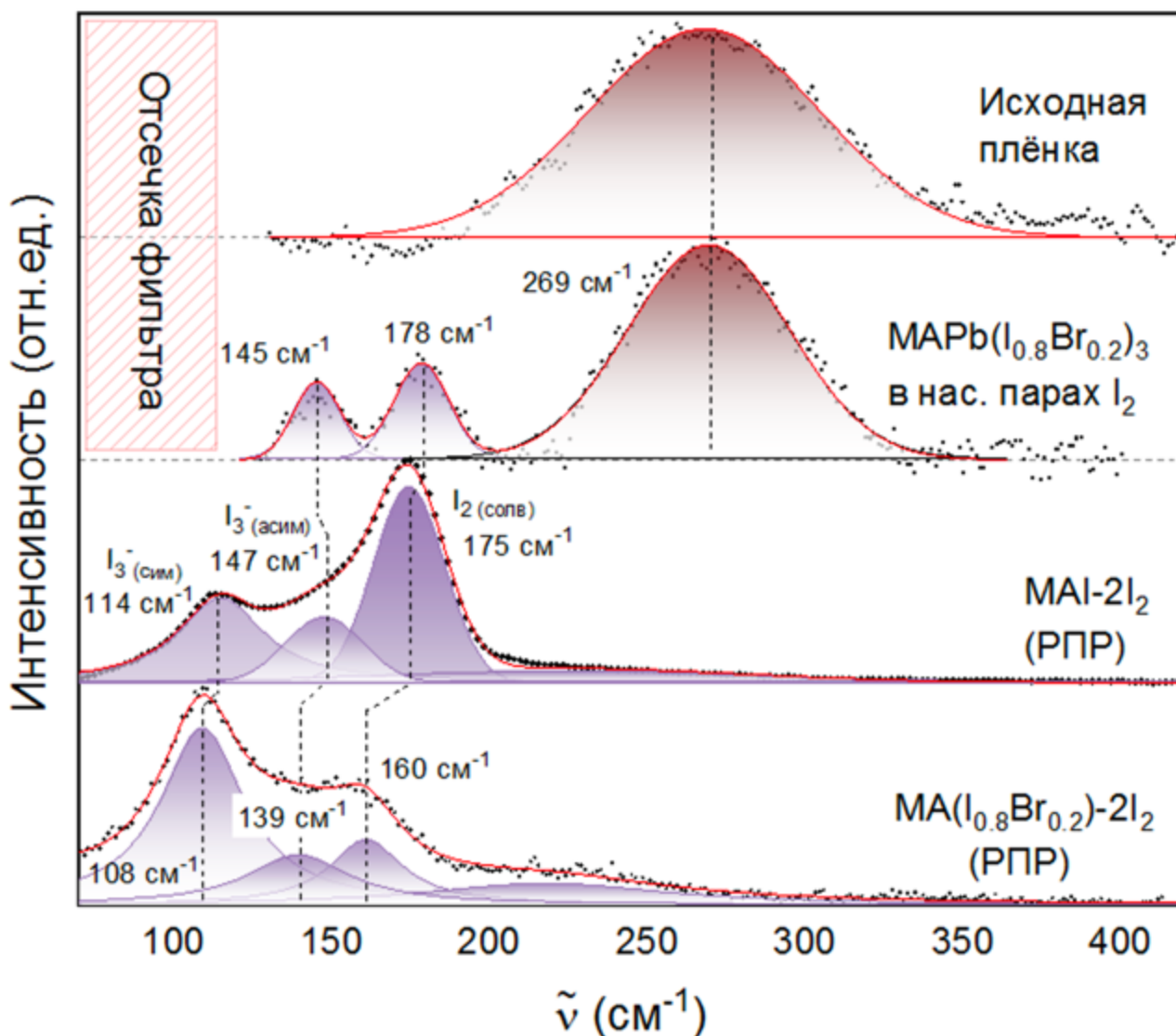


Рисунок 4-10 – КР-спектры плёнок перовскита до/после обработки насыщенными парами I₂, а также КР-спектры ПР составов МАI-2I₂, МА(I_{0.8}Br_{0.2})-2I₂

Учитывая наличие межзёрнных границ в поликристаллических материалах, и способность жидкостей заполнять полости, характеризующиеся отрицательным радиусом кривизны, можно было бы ожидать более интенсивную рекристаллизацию по границам зёрен, однако данный эффект не наблюдался на образцах, которые подвергали соответствующей обработке при температуре выше 25°C, что может быть обусловлено высокой подвижностью ионов при данной температуре и крипу расплава по большей поверхности, включая поверхность зёрен. Напротив, обработка парами I₂ образцов МАРbI₃ охлаждённых до ~17°C демонстрирует

изменение микроструктуры зерен в основном на границах зёрен (Рисунок 4-11), что свидетельствует о локализации расплава в межзеренном пространстве и, соответственно, более интенсивном массопереносе именно в этих областях, что является дополнительным свидетельством образования жидкой рекристаллизующей среды в данных условиях.

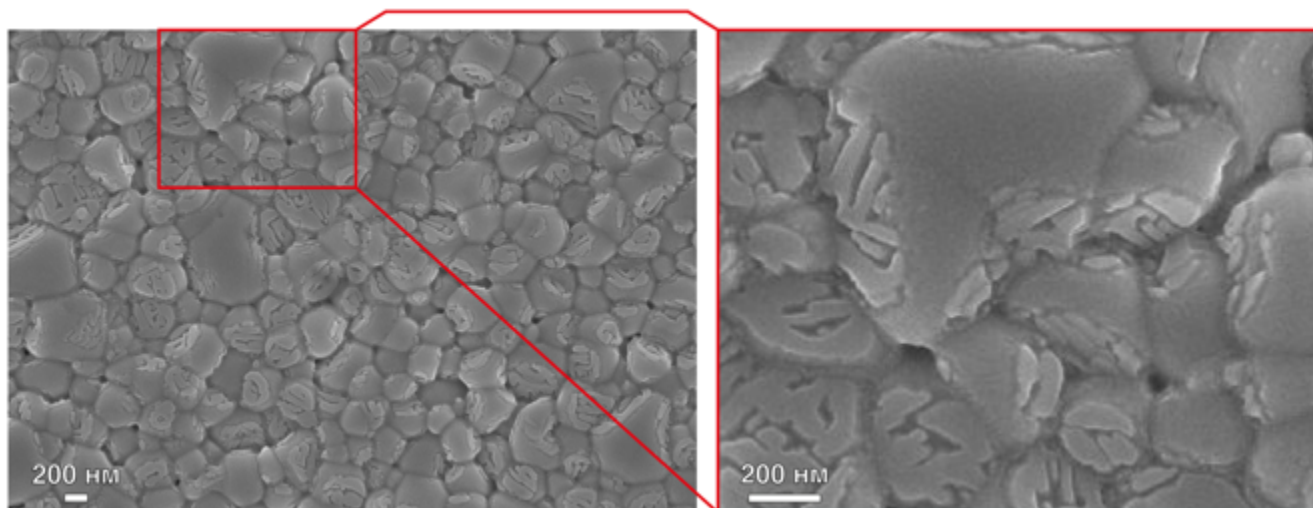


Рисунок 4-11 – Микрофотографии РЭМ плёнок MAPbI₃, подвергнутых рекристаллизации при пониженной (17°C) температуре подложки; фигуры роста преимущественно локализованы по границам зёрен

4.4. Рекристаллизация галогенопльомбатов в расплаве МАI-I₂

Воздействие паров молекулярного йода может приводить к распаду фазы МАPbI₃ на PbI₂ и полийодидный расплав МАI-xI₂ с установлением трёхфазного равновесия МАPbI₃-PbI₂-ПР (раздел 2.1.1.2). Учитывая, что ПР содержит высокую концентрацию йодид-ионов, которые способствуют растворению свинец-содержащих соединений за счёт образования растворимых комплексов [PbI_mI_n]^{2-m} [189,190], а также из-за резкого повышения коэффициентов диффузии в расплавах по сравнению с твердофазной диффузией, можно ожидать, что данный расплав будет приводить к рекристаллизации галогенидных перовскитов в мере более существенной, чем наблюдалось в случае выдерживания МАPbI₃ в растворе МАI в изопропанолe [64].

Для установления особенностей рекристаллизации МАPbI₃ под действием полийодидного расплава МАI-xI₂, на плёнку данного состава, сформированную на толстой плёнке металлического свинца с морфологией представленной на рисунке 4-12 (а), наносили расплав МАI-1.5I₂, который затем удаляли путём промывания изопропанолом через 1 и 10 минут контакта. Как видно из микрофотографий РЭМ, ПР вызывает изменение габитуса зёрен, а также существенное увеличение шероховатости. Аналогичный эксперимент не удалось провести на тонких плёнках МАPbI₃ по причине их отслаивания в результате рекристаллизации. Данное наблюдение иллюстрирует способность ПР вызывать интенсивную рекристаллизацию галогенидных перовскитов.

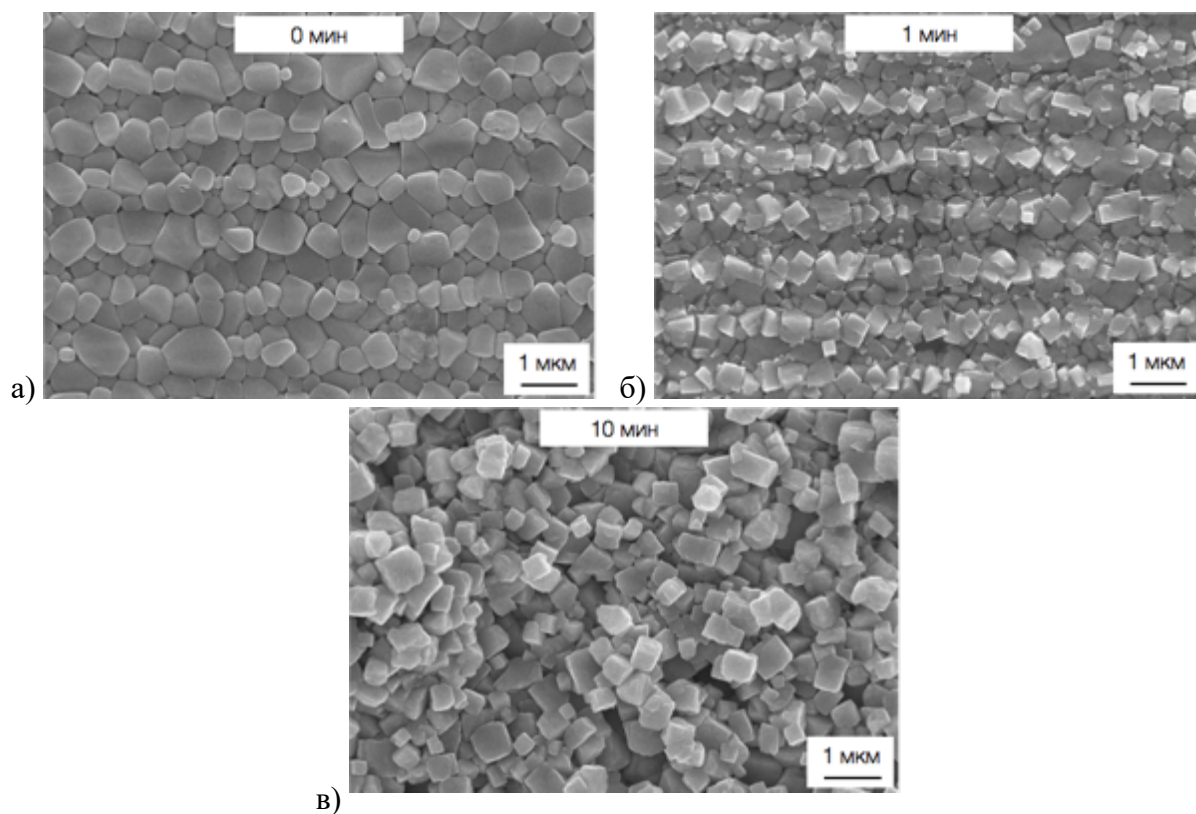


Рисунок 4-12 – Микрофотографии РЭМ пленок MAPbI_3 , полученных путем выдерживания образца с исходной морфологией (а) в расплаве MAI-1.5I_2 в течение 1 (б) и 10 (в) минут

Следует отметить существенно более высокую скорость рекристаллизации, наблюдаемую при контакте MAPbI_3 с ПР, в сравнении с таковой при его контакте с MAI в изопропанолe, что, по всей видимости, обусловлено высокой концентрацией реагентов – концентрация MAI в расплаве MAI-xI_2 в ~ 500 раз превышает концентрацию MAI в растворе в *i*-PrOH, применяемом для конверсии PbI_2 в MAPbI_3 .

Столь высокая рекристаллизующая способность ПР позволяет задавать произвольный рельеф на поверхности гибридных галогенопльомбатов путём прижима слоя ПР штампом с рельефом. Пример данного подхода показан на рисунке 4-13:

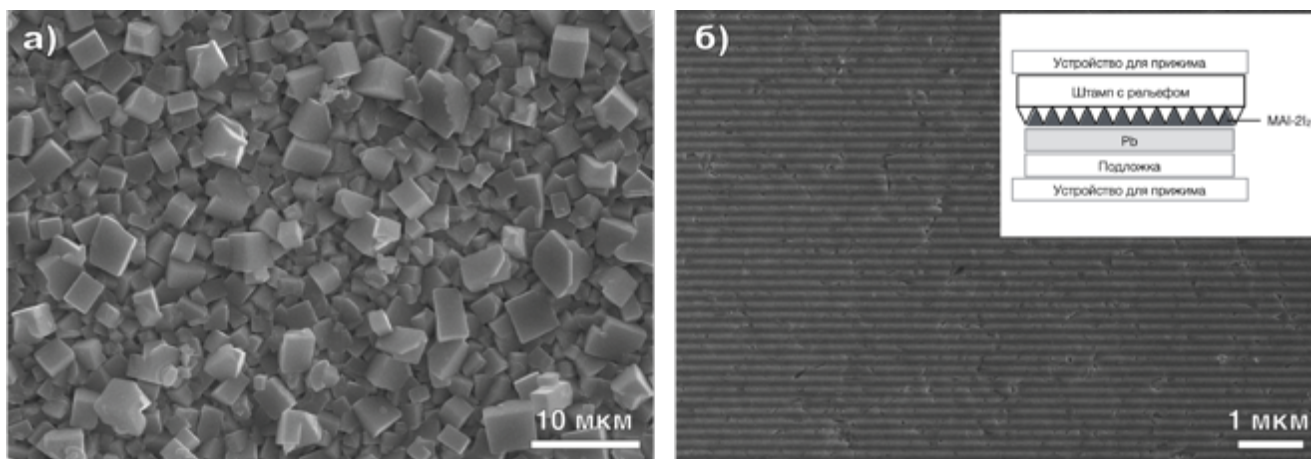


Рисунок 4-13 – Микрофотографии РЭМ: а) поверхности плёнки MAPbI_3 , полученной путём конверсии металлического свинца расплавом MAI-2I_2 , б) поверхности той же плёнки после нанесения расплава MAI-2I_2 и прижима рельефной плёнки, представляющей собой дифракционную решётку из полиэтилентерефталата

Таким образом, можно заключить, что эффект рекристаллизации при действии ПР на плёнки MAPbI_3 не позволяет использовать его для контроля морфологии тонких плёнок данного материала. Принципиально возможно применение ПР для рекристаллизации и задания рельефа толстых образцов гибридных галогеноп्लомбатов, однако возможной проблемой может стать удаление остаточных MAI и I_2 из межзёрненных границ.

4.5. Влияние рекристаллизации на фазовый состав и морфологию тонких плёнок галогенидных перовскитов

Для установления эффекта, который оказывает обработка парами йода в режиме рекристаллизации, была проведена обработка плёнок галогенидных перовскитов состава MAPbI_3 разной толщины при различном парциальном давлении йода, а также твёрдых растворов $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3)_{0.25}(\text{HC}(\text{NH}_2)_2)_{0.75}\text{PbI}_3$ ($\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$), $\text{MAPb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$ и $(\text{FAPbI}_3)_{0.95}(\text{MAPbBr}_3)_{0.05}$.

На рисунке 4-14 представлены микрофотографии РЭМ тонких плёнок MAPbI_3 , прошедших обработку в атмосфере насыщенных паров I_2 ($p(\text{I}_2) = 3 \cdot 10^{-1}$ мбар) при комнатной температуре (25°C), а также образцов сравнения. Можно заметить, что образцы сравнения имеют равноосную зернистую структуру с размером зерна меньше толщины плёнки. Под действием паров I_2 происходит интенсивная рекристаллизация, которая приводит к существенному увеличению среднего размера зёрен и формированию столбчатой микроструктуры (Рисунок 4-14 - а,б). Рекристаллизация плёнок с толщиной слоя ~ 200 нм приводит к появлению разрывов уже на первой минуте обработки (Рисунок 4-14, а), в то время как плёнки толщиной ~ 600 нм сохраняют сплошность по крайней мере в течение 5 мин воздействия I_2 (Рисунок 4-14, д).

Важно подчеркнуть, что нарушение сплошности и увеличение шероховатости плёнки светопоглощающего материала является нежелательным эффектом, поскольку будет приводить к прямому контакту электрон- и дырочнопроводящих материалов, а также увеличивать длину пути диффузии носителей заряда в заряд-селективном слое, который наносят поверх светопоглощающего слоя перовскита (подробнее см. Раздел 2.1.1.4 Адгезия гибридного перовскита к подложке и сплошность плёнки на стр. 24). Кроме того, можно ожидать, что механические напряжения, возникающие в результате рекристаллизации, могут нарушить механический (а, следовательно, и электрический) контакт плёнки перовскита с подложкой, что сделает невозможным экстракцию носителей заряда из слоя. Данный эффект известен на примере двухстадийного получения плёнок перовскита, при котором при избыточной обработке пленки PbI_2 в растворе MAI происходит её отслаивание (см. стр. 25).

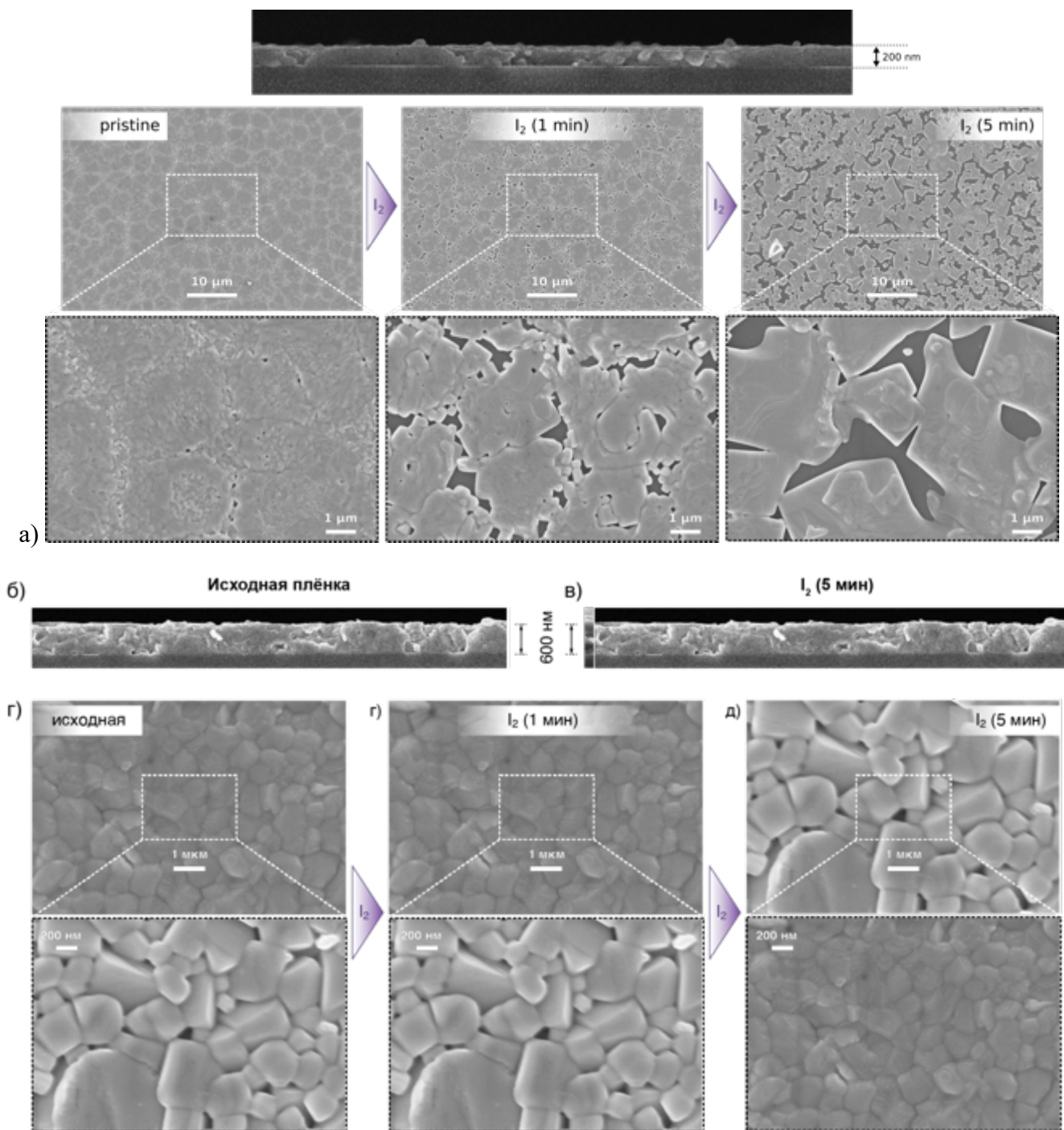


Рисунок 4-14 – Микрофотографии, полученные методом РЭМ с плёнок MAРbI_3 разной толщины, подвергнутых обработке насыщенными парами I_2 ; толщина плёнок: а) 200 нм, б) 600 нм

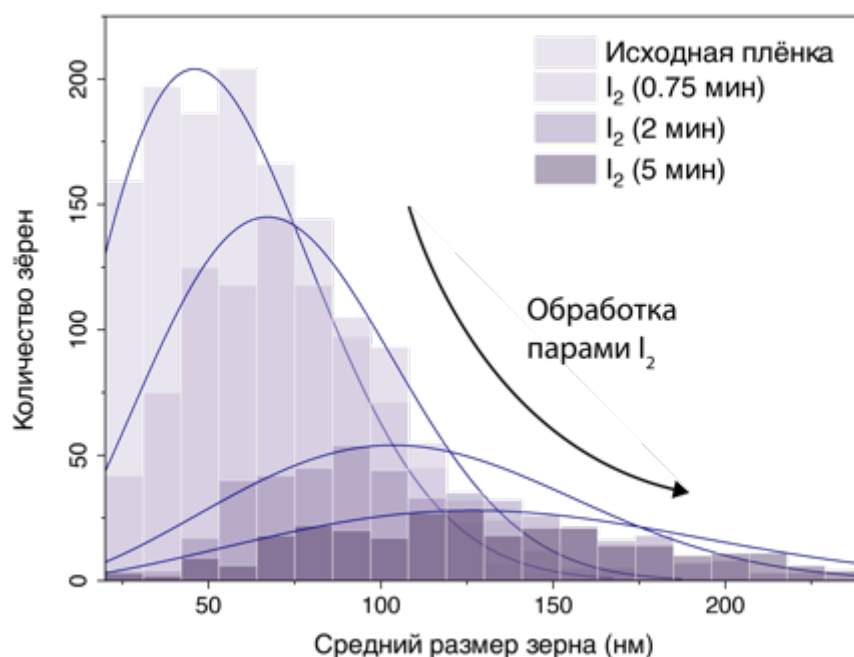


Рисунок 4-15 – Распределение размера зёрен, рассчитанное по микрофотографиям серии плёнок толщиной 600 нм

Гистограммы, представленные на рисунке 4-14 (е) демонстрируют увеличение среднего размера зерна и увеличение дисперсии их размера по мере протекания обработки в парах I_2 с сохранением мономодального распределения во всей серии, что характерно для нормального роста [191].

Если плёнка обладает равноосной зернистой структурой, а размер зёрен меньше толщины плёнки, то для описания нормального роста зёрен можно применять модели, разработанные для объёмных материалов, которые можно свести к выражению:

$$r^m - r_0^m = \alpha * t \quad (24)$$

где r_0 – средний начальный радиус зерна, r – средний радиус зерна в момент времени t , α – константа скорости роста: $\alpha = \alpha_0 *$, где α_0 – постоянная, Q – энергия активации движения границ зёрен.

Известны модели с параболическим ($m=2$ – Beck [192], Burke [193], Wagner [194]) и кубическим ($m=3$; теория Лифшица-Слезова-Вагнера [194–196]) законом роста, однако зачастую наблюдается отклонение от этих моделей в реальном эксперименте. Анализ экспериментальных данных в разных системах показывает, что экспонента роста m в уравнении (24) обычно находится в диапазоне $2 \div 4$ [197–199], а на её величину оказывают влияние характер лимитирующей стадии – реакция атомов на поверхности зерна, объёмная диффузия атомов к зерну, наличие примесей, диффузия по границам зёрен и дислокациям.

Аппроксимация экспериментальных данных, представленных на рисунке 4-14 (е), уравнением (24) позволяет получить значение экспоненты роста $m = 2.78$, однако, очевидно, имеющихся экспериментальных точек недостаточно для полноценного анализа кинетики данного процесса.

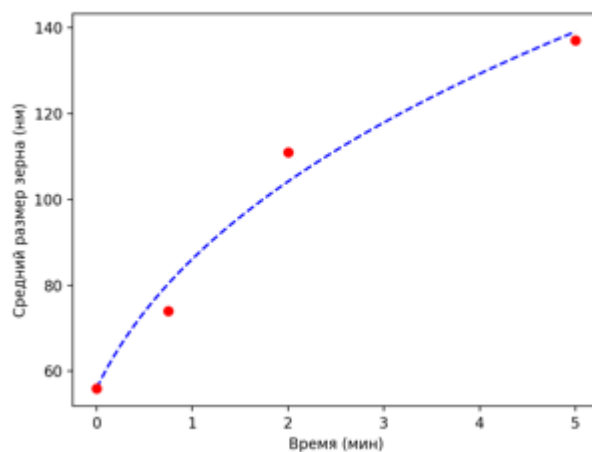
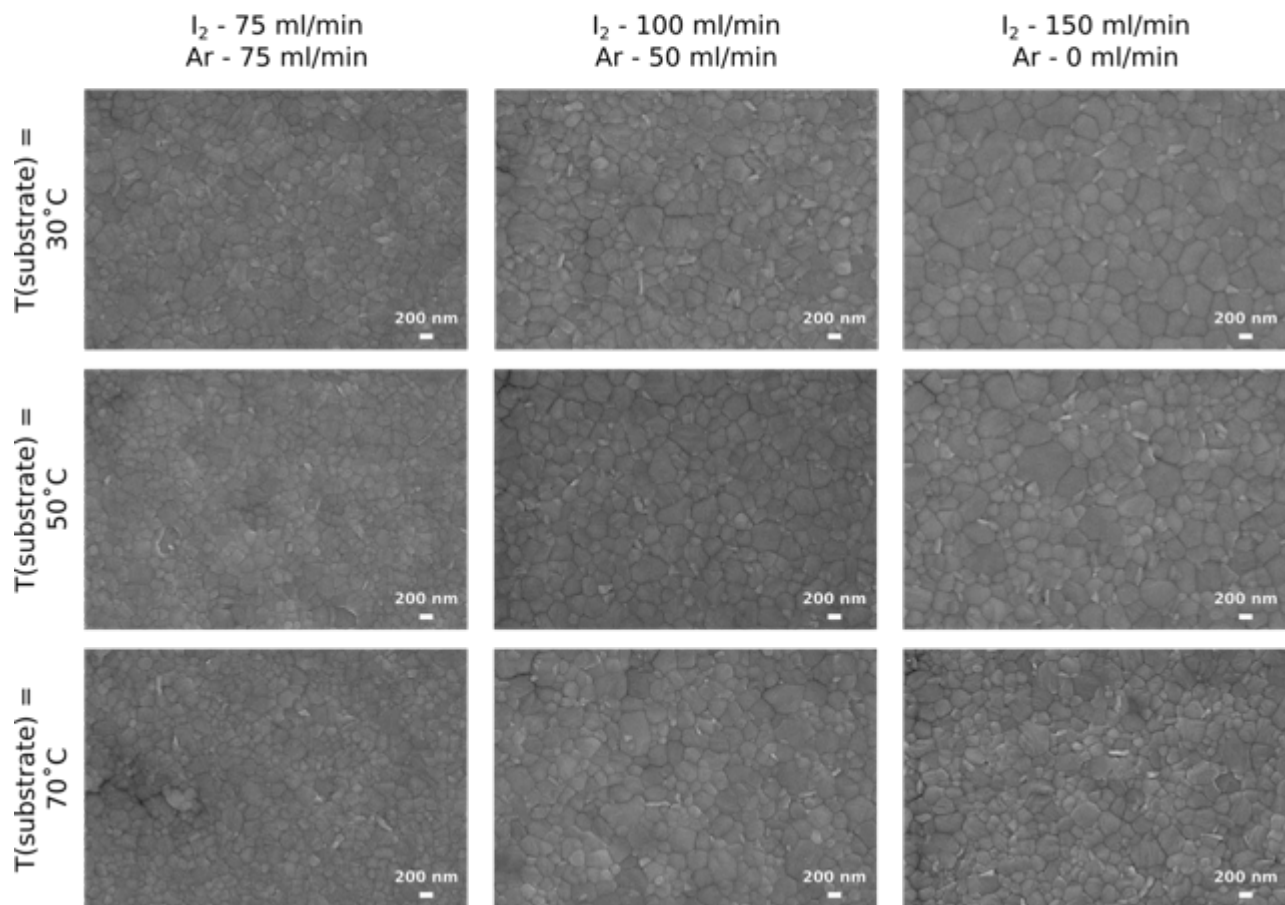
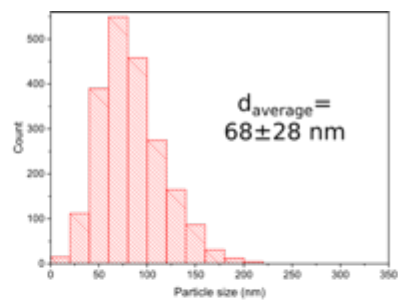
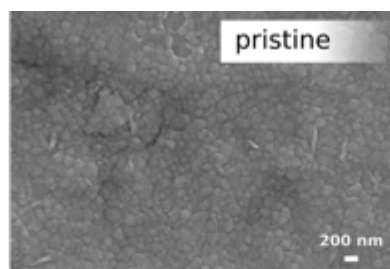


Рисунок 4-16 – Зависимость среднего размера зёрен тонкой плёнки MAPbI_3 от времени выдерживания в атмосфере насыщенных паров I_2 (красные точки – по данным представленным на рисунке 4-14 (е)). Пунктирной линией показан результат аппроксимации обобщённым уравнением (24)

Отличительной чертой роста зёрен галогеноп्लомбатов в атмосфере молекулярного йода является образование полийодидного расплава, наличие которого вносит существенные коррективы в кинетику роста зёрен. В частности, формирование расплава AI-xI_2 ($\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$, Cs^+) требует распада фазы галогеноп्लомбата и является кинетически заторможенным процессом. Однако, можно ожидать, что следовые количества расплава, сформировавшись, будут катализировать дальнейший распад. В этой связи закономерно было бы ожидать, что скорость роста зёрен будет иметь S-образный характер в зависимости от времени, что согласуется с кинетикой изменения люминесцентных свойств при рекристаллизации в парах I_2 (Рисунок 4-35).

Скорость рекристаллизации можно контролировать путём задания парциального давления I_2 и/или температуры подложки, что иллюстрируется микрофотографиями РЭМ, а также гистограммами распределения среднего размера зёрен, представленных на рисунке 4-17. Следует отметить, что увеличение температуры с одной стороны приводит к увеличению подвижности атомов в структуре, с другой – препятствует сорбции молекулярного йода на

поверхность перовскита. Учитывая, что, с увеличением температуры в диапазоне 30-70°C мы наблюдаем замедление рекристаллизации, можно заключить, что последний эффект доминирует.



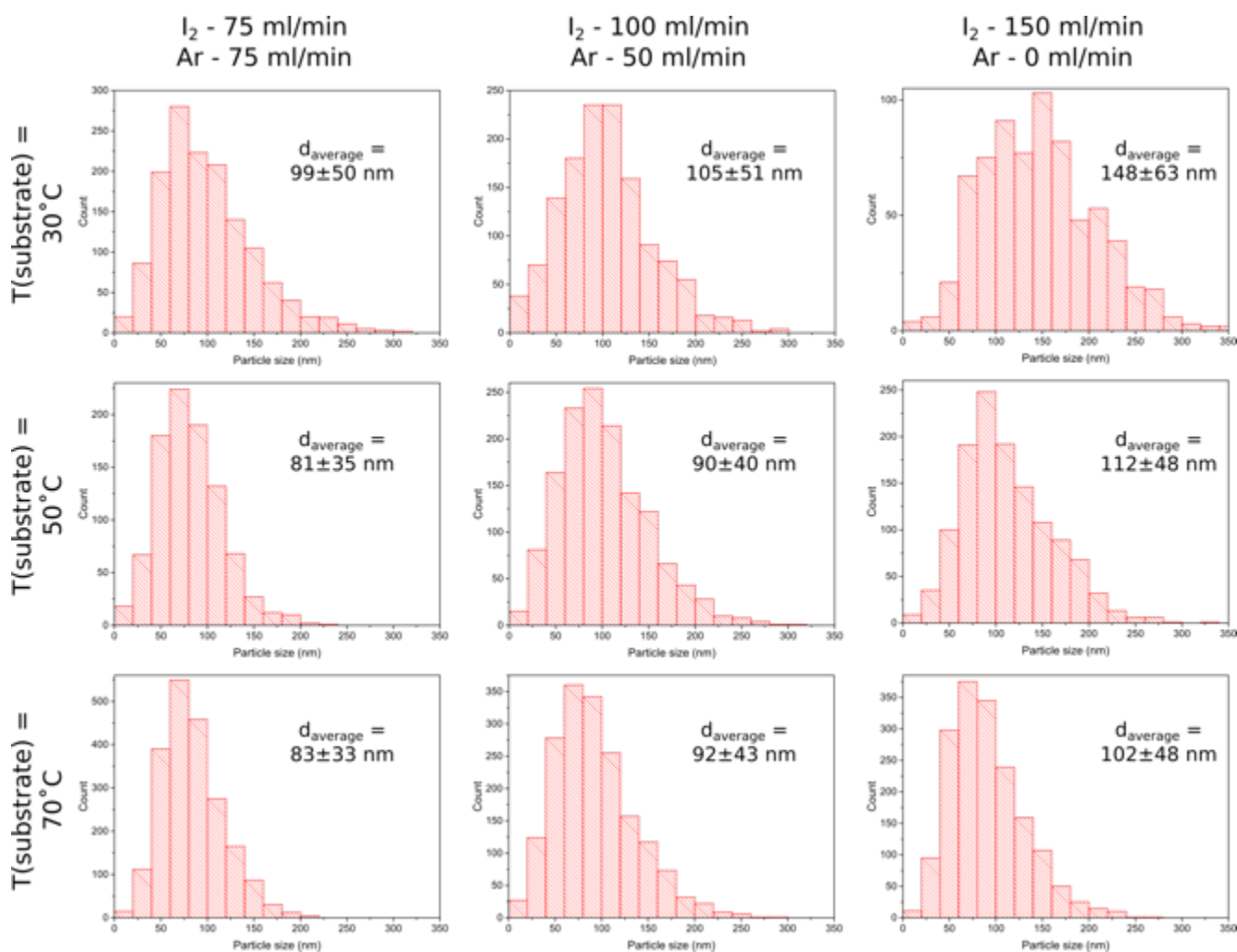


Рисунок 4-17 – а) микрофотографии РЭМ плёнок $MAPbI_3$, подвергнутых обработке парми I_2 в продувной ячейке с контролируемым соотношением потоков I_2 -насыщенного Ar и чистого Ar при разной температуре подложки; б) соответствующие микрофотографиям распределения размеров зёрен

Рентгенофазовый анализ плёнок состава $MAPbI_3$ показал следовые количества фазы PbI_2 во всех образцах, претерпевших рекристаллизацию (Рисунок 4-18), что согласуется с сообщением группы проф. Y.Qi о том, что пары молекулярного йода приводят к необратимому изменению фазового состава галогенидных перовскитов [148].

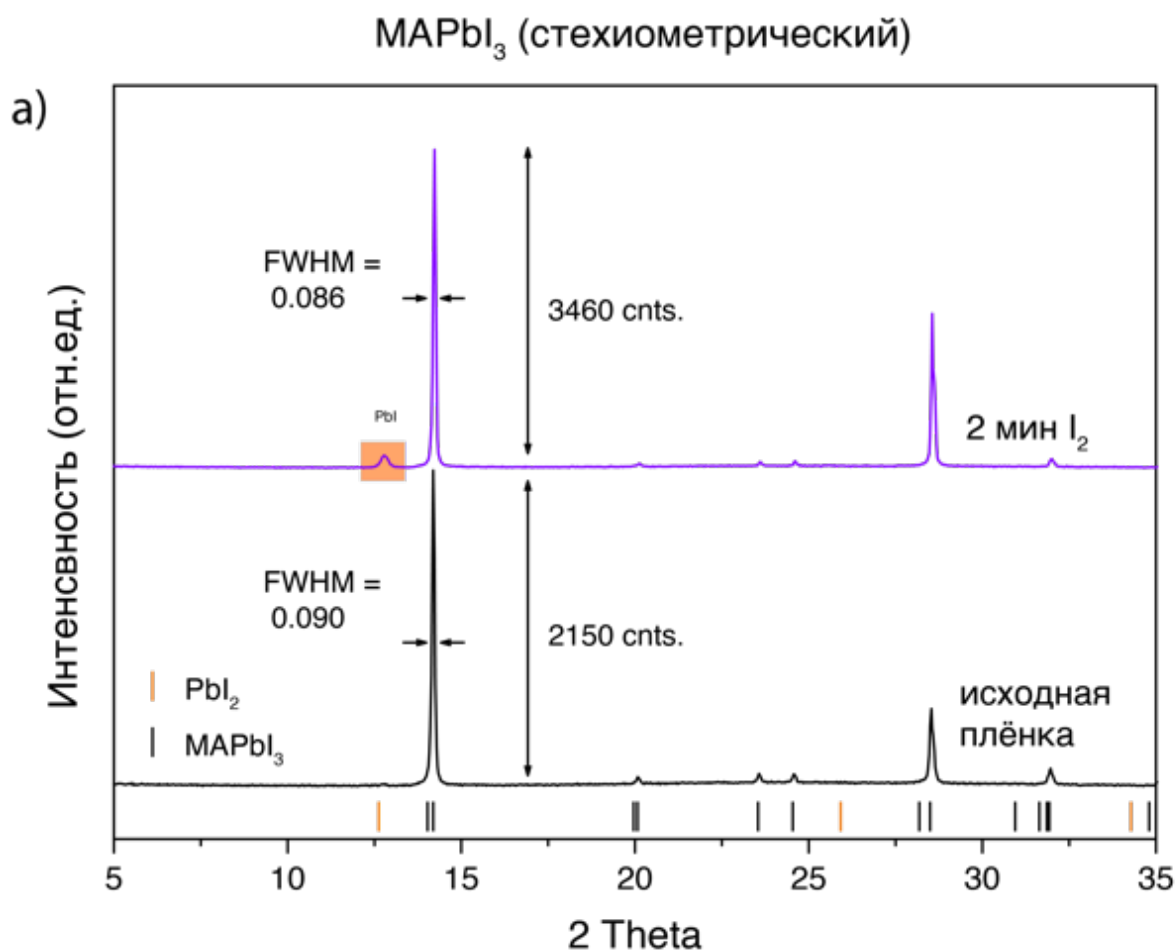


Рисунок 4-18 – Дифрактограммы MAPbI₃ до и после выдерживания в насыщенных парах I₂ в течение 2 мин при комнатной температуре

Следует отметить, что в цитируемой работе были использованы условия, в которых температура плёнки галогенидного перовскита была ниже температуры йода, что создавало эффект пересыщения и должно было привести к конденсации йода на поверхности плёнки перовскита. Нами был проведён аналогичный эксперимент, в котором температуру плёнки перовскита поддерживали около $\sim 25^{\circ}\text{C}$, а температуру кристаллов йода – 60°C . Действительно, в данном эксперименте мы наблюдали конденсированные на поверхности перовскита игольчатые кристаллы I₂. Согласно данным РФА, в полученном образце наблюдается высокое содержание фазы PbI₂ (Рисунок 4-19, а), что также подтверждается данными растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (Рисунок 4-19, б), которые показали формирование характерных островков с содержанием I:Pb приближенным к 2:1, что соответствует составу PbI₂. При этом области вне этих островков демонстрируют повышенное в сравнении с номинальным составом 3:1 в стехиометричном перовските содержание I:Pb, что свидетельствует о перераспределении MAI в плёнке MAPbI₃ под действием молекулярного йода.

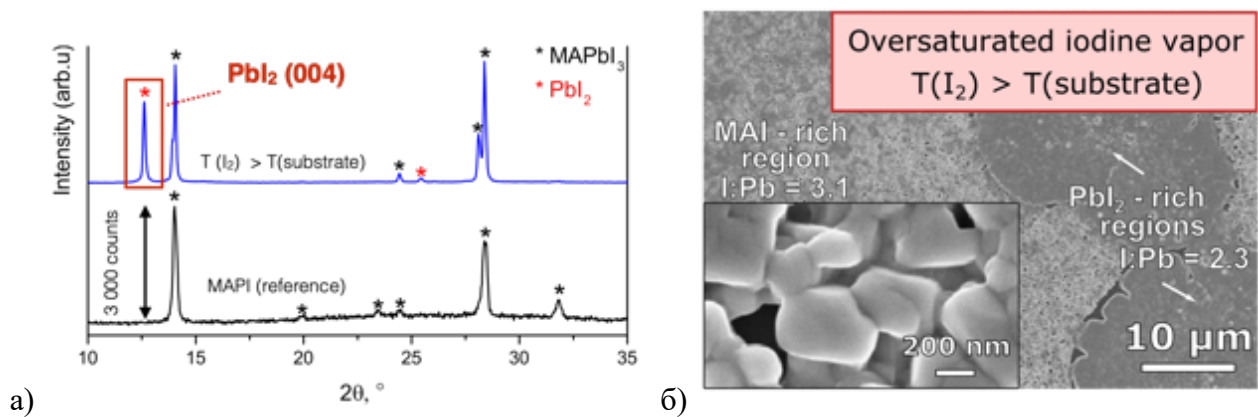


Рисунок 4-19 – а) РФА образцов поликристаллической плёнки MAPbI_3 до и после обработки в пересыщенных парах I_2 ($T(\text{I}_2) = 60^\circ\text{C}$, $T(\text{MAPbI}_3) = 25^\circ\text{C}$); б) микрофотография образца, прошедшего данную обработку; соотношение элементов I:Pb приписано на основании рентгеноспектрального микроанализа

Нерегулярная форма областей PbI_2 , представленных на рисунке 4-19, вероятно, обусловлена высокой скоростью формирования данной фазы в локальных областях, в которых первично произошла конденсация кристаллов I_2 из пересыщенных паров йода и возникновение первичных очагов расплава. Проведение обработки в менее неравновесных условиях, а именно, в насыщенных парах I_2 позволяет проследить формирование зародышей фазы PbI_2 , обретающих характерную для фазы PbI_2 гексагональную форму (Рисунок 4-20).

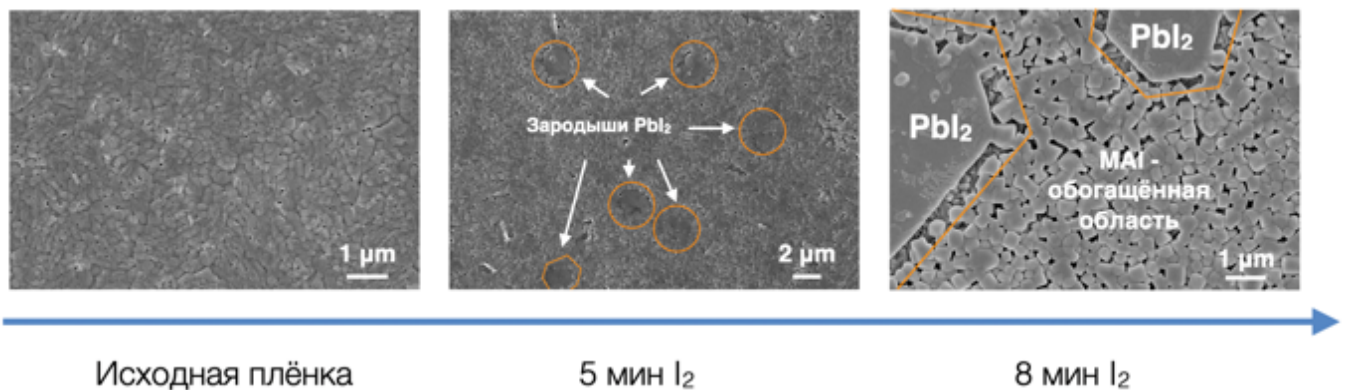


Рисунок 4-20 – Микрофотографии поликристаллической плёнки MAPbI_3 прошедшей обработку в насыщенных парах I_2

Также результаты РСМА показали, что усреднённое по большой площади соотношение I:Pb остаётся неизменным при рекристаллизации в результате обработки плёнки MAPbI_3 парами I_2 , а, следовательно, происходит именно ликвация, т.е. распад исходной фазы с пространственным разделением составляющих её компонентов, а не потеря летучих компонентов MA, HI, H_2 , как

утверждают авторы упомянутой выше работы [148] (см. Также раздел 2.4.2 Взаимодействие с I_2 и CH_3NH_2 на стр. 45).

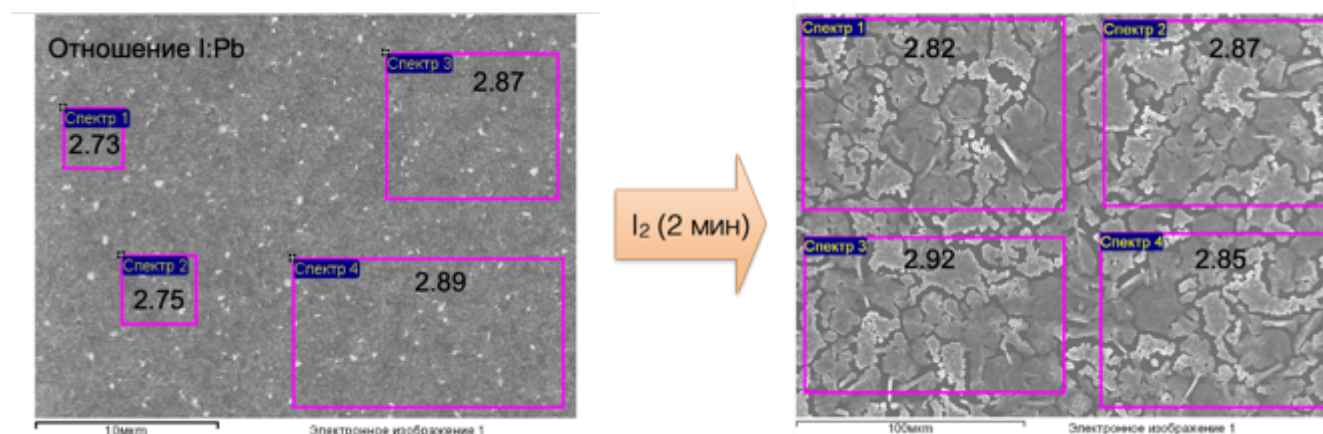


Рисунок 4-21 – Результаты РСМА, иллюстрирующие сохранение соотношения I:Pb в плёнках $MAPbI_3$ в результате обработки в течение 20 мин в атмосфере насыщенных при комнатной температуре паров I_2 и, как следствие, ликвации с выделением двух типов областей – обогащённых MAI и приближенных по составу к PbI_2

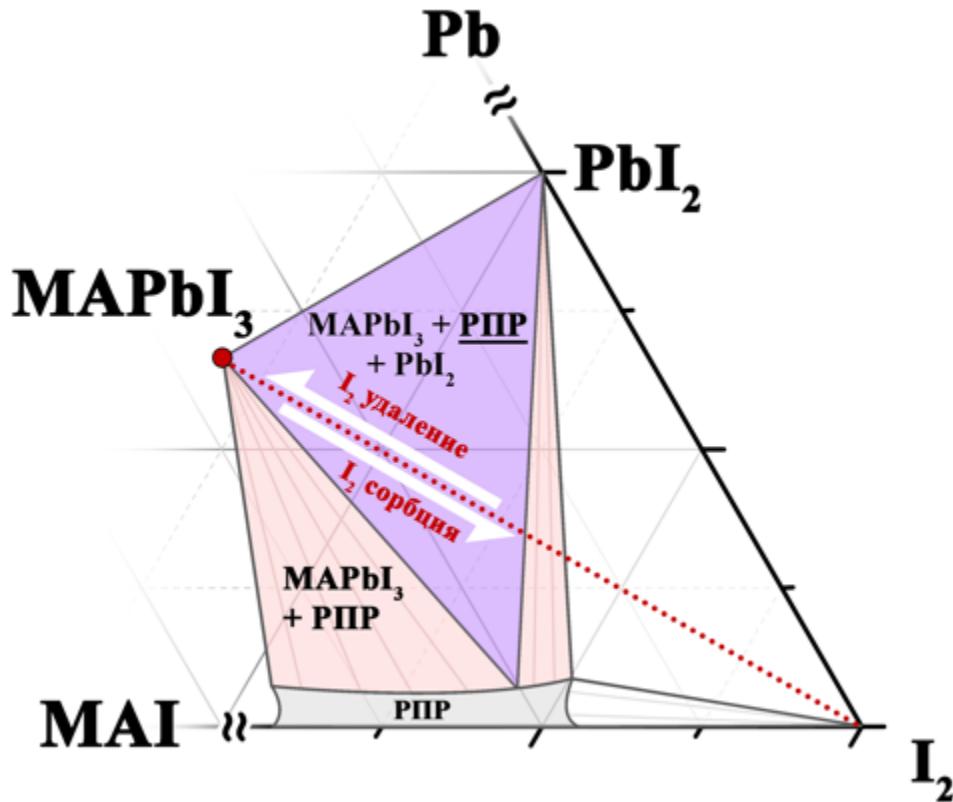
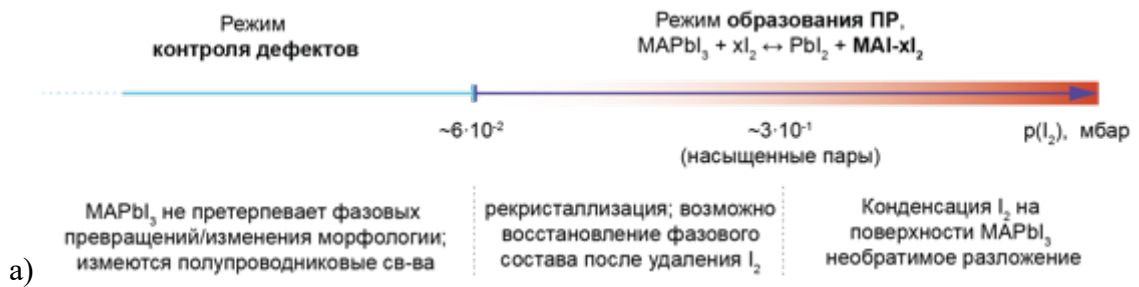
Учитывая возможное нарушение фазового состава образца под действием молекулярного йода, необходимо пояснить влияние возникающих фаз PbI_2 и MAI на свойства материала. Причём следует подчеркнуть, что речь идёт о сравнительно небольших количествах данных фаз, потому что при их высоком содержании неизбежно уменьшение поглощения образца – одного из целевых свойств для светопоглощающих материалов (ширина запрещённой зоны PbI_2 2.31 эВ, т.е. край поглощения приходится на зелёную область спектра видимого излучения).

Данные литературы по влиянию небольшого избытка PbI_2 на функциональные свойства галогенопльомбатов являются неоднозначными. Широкий круг работ, демонстрирует улучшенные функциональные характеристики материалов, нанесённых из растворов, содержащих избыток PbI_2 , что связывают с пассивацией поверхностных дефектов и исключением возможности сегрегации по поверхности органического прекурсора (напр. MAI), который может препятствовать транспорту носителей заряда между слоями составляющими солнечный элемент [200–202]. В то же время некоторые группы сообщают о меньшей эффективности солнечных элементов, полученных с использованием избытка PbI_2 [203,204] и/или их меньшей стабильности [205]. Таким образом, как это характерно для многих аспектов быстро развившейся области перовскитной фотовольтаики, на данный момент нельзя однозначно сформулировать роль небольшого избытка PbI_2 в конечном материале, а соотношение

данных, полученных в разных группах затруднено многопараметричностью исследуемой системы.

В отношении избытка АХ прекурсора в литературе более однозначное мнение – его избыток приводит к уменьшению КПД солнечных элементов [200,206] и стабильности данного показателя во времени [204]. Следует, упомянуть, что встречаются сообщения о повышенной стабильности составов, полученных с использованием избытка компонента АХ, которые обычно основываются на рентгенофазовом анализе и спектроскопии поглощения, которые свидетельствуют о сохранении фазового состава. Однако, фазовый состав не всегда коррелирует с эффективностью работы оптоэлектронных устройств [206] и избыток компонента АХ – в этом отношении является показательным примером.

Анализ изложенных выше наблюдений с опорой на обзор литературы (см. Раздел «Точечные дефекты», стр. 28) и фазовую диаграмму системы MAI-Pb-I₂ (см. Раздел «Получение галогенидных перовскитов с использованием полийодидных расплавов», стр. 20, [49]) позволяет выделить 2 режима воздействия молекулярного йода на галогенидные перовскиты в зависимости от его парциального давления/активности – режим контроля дефектов и режим образования полийодидных расплавов (Рисунок 4-22).



б)

Рисунок 4-22 – а) схема, иллюстрирующая 2 возможных режима воздействия молекулярного йода на галогенидные перовскиты; б) область режима «рекристаллизации» на фазовой диаграмме – трёхфазное поле $\text{MAPbI}_3\text{-PbI}_2\text{-ПР}$

При давлениях $p(\text{I}_2) < 4 \cdot 10^{-2}$ мбар реализуется режим контроля дефектов (режим 1), который заключается в обратимом внедрении I_2 в структуру перовскита и может протекать за счёт заполнения вакансий и/или междоузельных позиций, при этом материал не претерпевает фазовых превращений.

При $p(\text{I}_2) > 4 \cdot 10^{-2}$ мбар возможно установление трёхфазного равновесия перовскита с PbI_2 и ПР (режим 2) в соответствии с уравнением:



Учитывая, что связывание МАІ в ПР является обратимым, а величина ΔG реакции образования MAPbI_3 из PbI_2 и МАІ отрицательна, можно ожидать, что процесс (25) будет протекать как в прямом, так и в обратном направлении при варьировании парциального давления йода. Однако, эксперименты по обработке MAPbI_3 в условиях насыщенных паров I_2 показали присутствие следовых количеств PbI_2 как сразу после обработки, так и после дополнительного отжига, что является закономерным следствием ликвации – пространственного разделения фаз PbI_2 и МАІ в результате разложения MAPbI_3 и диффузионных ограничений, сопровождающих обратный процесс взаимодействия твердой фазы с расплавом. Причина, по которой отжиг не приводит к полному восстановлению фазового состава, вероятно, заключается в возможной сублимации свободного МАІ, локализованного в межзёренном пространстве (температура сублимации МАІ составляет 145°C , но при типичной температуре отжига $\sim 100^\circ\text{C}$ этот процесс всё же происходит, хоть и с меньшей скоростью [207]).

Серия микрофотографий на рисунке 4-20 показывает, что при давлении, равном давлению насыщенных паров I_2 над кристаллическим йодом при заданной температуре источника йода глубина протекания реакции (25) определяется временем обработки, т.е. при данных условиях возможен кинетический, но не термодинамический контроль процесса. Образование больших островков PbI_2 , очевидно, накладывает существенные ограничения на регенерацию исходной фазы перовскита при уменьшении парциального давления йода в силу диффузионных ограничений, что позволяет заключить, что для обеспечения обратимости разложения галогенидных перовскитов с образованием PbI_2 и ПР, следует контролировать глубину протекания данного процесса с целью ограничения размера областей PbI_2 во избежание кинетических затруднений при восстановлении фазы перовскита. Также, становится понятно, что при температуре кристаллов йода, используемых в качестве питателя, выше температуры подложки происходит конденсация йода на поверхности перовскита, что обеспечивает прямой приток I_2 из твёрдой фазы в фазу ПР минуя транспорт через газовую фазу, что приводит к чрезвычайно быстрому протеканию процесса разложения фазы перовскита и не позволяет обеспечить реализацию обратного процесса. Учитывая, что избыток МАІ может быть удалён из плёнки перовскита термическим отжигом, можно предложить подход, направленный на полное восстановление фазового состава плёнки перовскита после обработки I_2 , который заключается во введении избытка МАІ в раствор, используемый для нанесения плёнок перовскита. Действительно, данный подход позволяет получить однофазные плёнки MAPbI_3 после обработки в насыщенных парах I_2 и последующего термического отжига при 100°C в течение 20 минут (Рисунок 4-23).

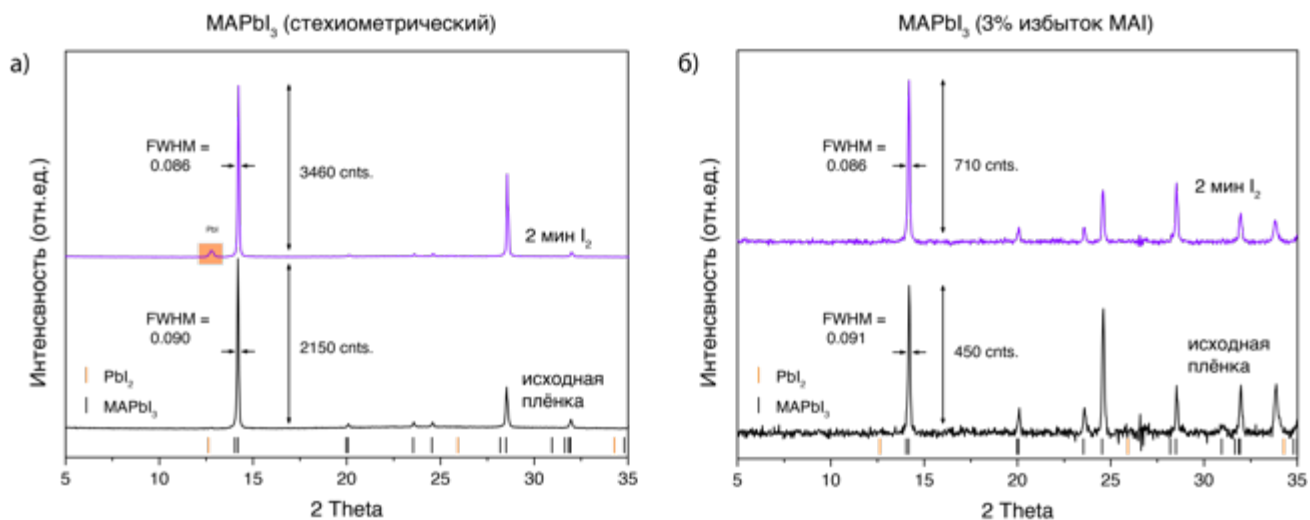


Рисунок 4-23 – Дифрактограммы MAPbI_3 до и после выдерживания в насыщенных парах I_2 в течение 2 мин при комнатной температуре нанесённые из раствора содержащего: а) стехиометрическое количество $\text{MAI}:\text{PbI}_2=1:1$, б) раствора содержащего 3% избыток MAI относительно стехиометрического количества

4.6. Рекристаллизация твёрдых растворов галогенидных перовскитов путём обработки молекулярным йодом

В отличие от MAPbI_3 на рентгенограммах плёнок состава $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$, $\text{MAPb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$ прошедших обработку йодом при давлении насыщенных паров в течении < 10 мин не было обнаружено следов PbI_2 , в то время как эффект рекристаллизации явно виден по уменьшению полуширины, увеличению интенсивности дифракционных максимумов и увеличению среднего размера зёрен на микрофотографиях РЭМ (Рисунок 4-24).

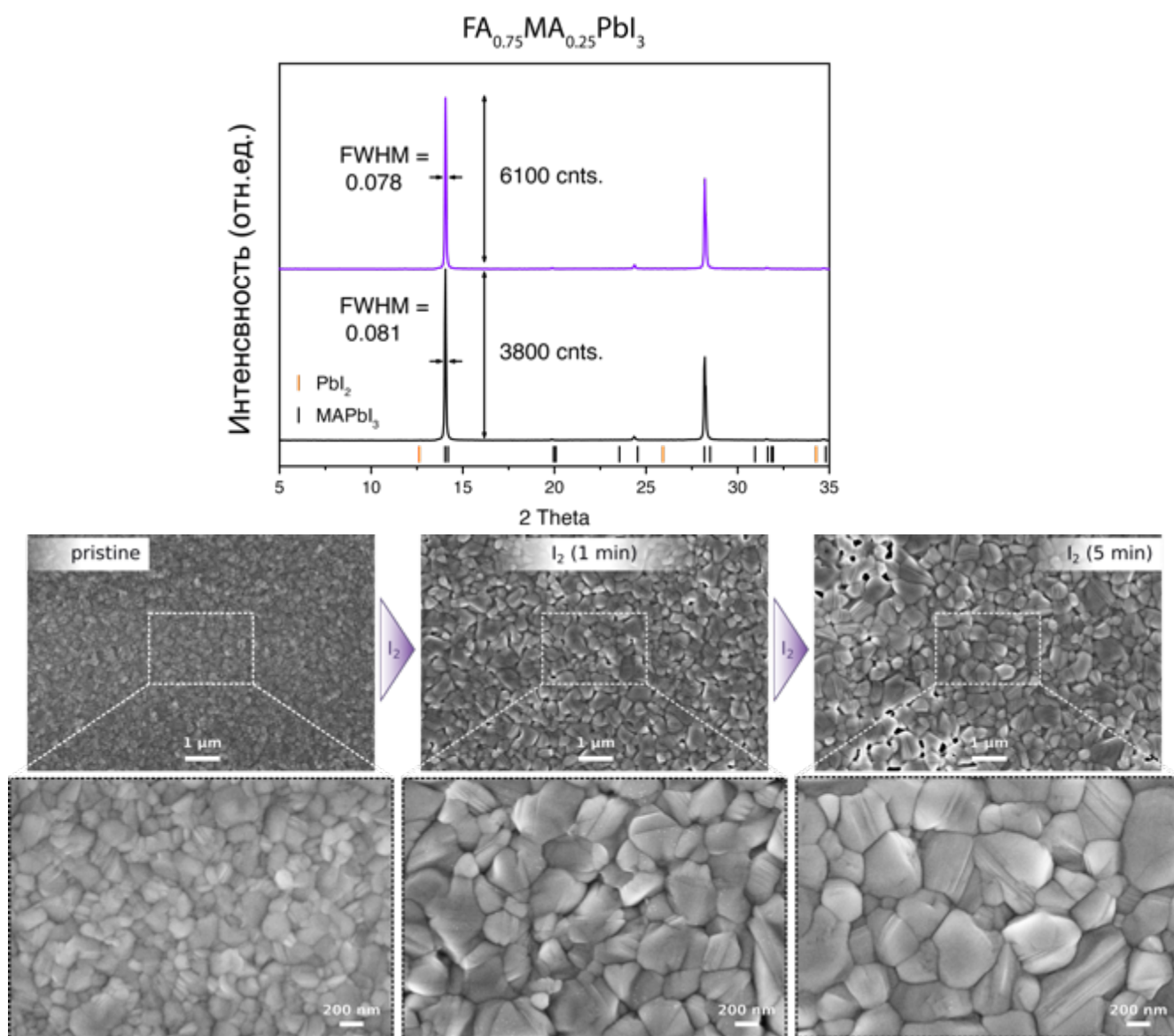


Рисунок 4-24 – Дифрактограммы (а) и микрофотографии (б) образцов состава $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$, прошедших обработку йодом при давлении насыщенных паров ($p(\text{I}_2) = 3 \cdot 10^{-1}$ мбар)

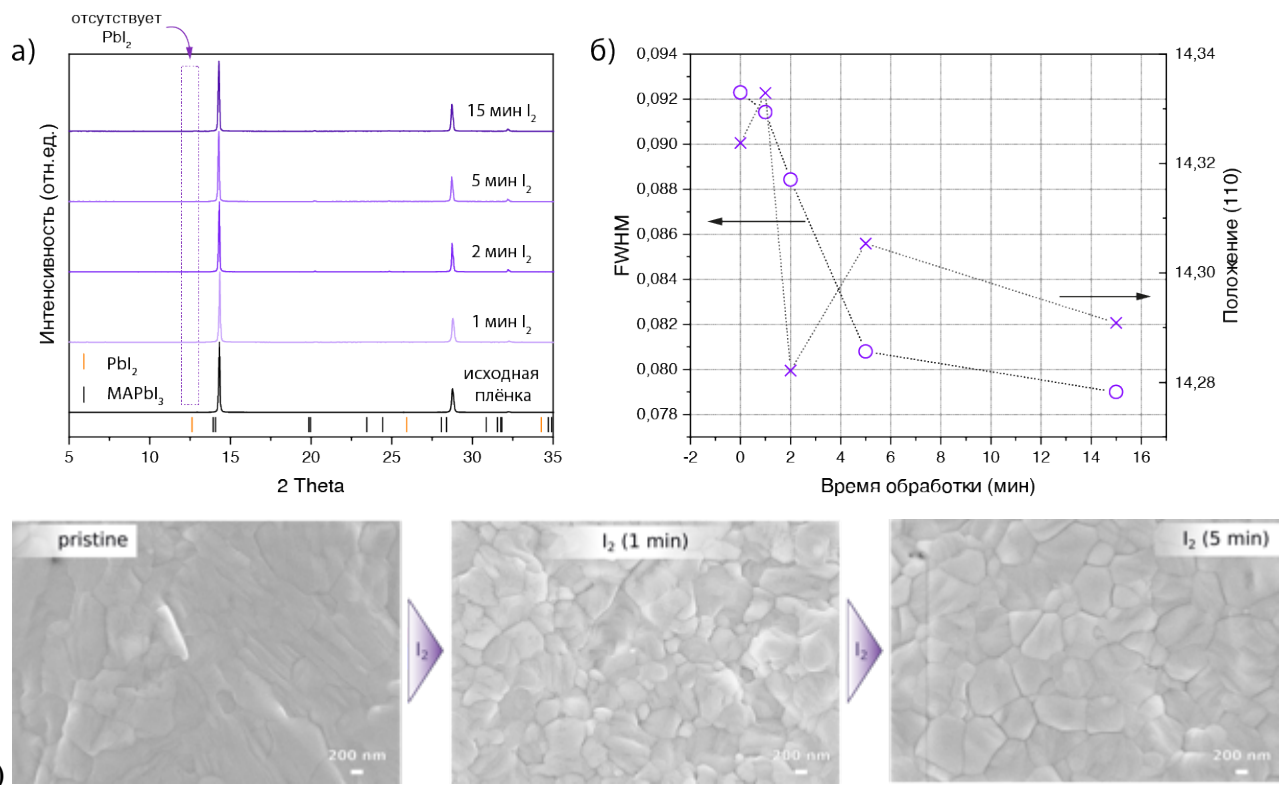


Рисунок 4-25 – а) рентгенограммы образцов состава $\text{MAPb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$ прошедших обработку йодом при давлении насыщенных паров ($p(\text{I}_2)=3 \cdot 10^{-1}$ мбар); б) зависимость полуширины и положения дифракционного максимума, соответствующего (110) отражению перовскита; в) микрофотографии соответствующих образцов

Следует, однако, отметить, что в серии образцов состава $\text{MAPb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$ наблюдался сдвиг положения дифракционных рефлексов в направлении меньших углов, что согласуется с представлениями о замещении Br на I.

Также данные УФ-видимой спектрофотометрии показали, что обработка парами йода смешанно-анионных I-Br галогенопльомбатов парами молекулярного йода приводит к монотонному уменьшению ширины запрещенной зоны, что опять же указывает на частичное замещение Br на I в регулярных позициях.

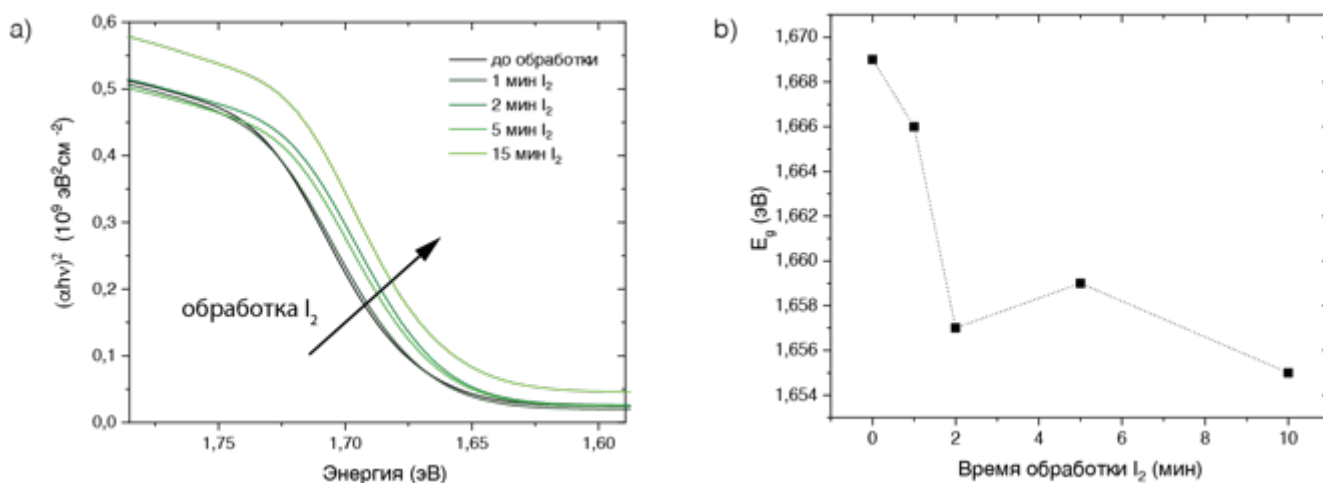


Рисунок 4-26 – Поглощение плёнок $\text{MAPb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$, подвергнутых рекристаллизации в атмосфере насыщенных при комнатной температуре паров I_2 в течение 1,2,5,15 мин в координатах Таука; величина запрещённой зоны E_g для всех образцов была получена из построения Таука

В отличие от перовскитов, по которым были приведены экспериментальные данные выше (MAPbI_3 , $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$, $\text{MAPb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$), никаких изменений с использованием дифракционных методов на плёнках состава $(\text{FAPbI}_3)_{0.95}(\text{MAPbBr}_3)_{0.05}$ при температуре подложки 25°C обнаружено не было. Как видно из рисунка 4-27а (две нижние дифрактограммы), интенсивность и полуширина дифракционных линий остались неизменны как минимум до 10 мин обработки. Величины интенсивности отражения [110] по всей серии представлены на рисунке 4-27б. Согласно данным РЭМ, изменений морфологии также не произошло, т.е. можно заключить, что рекристаллизация в данных условиях не протекает. Для сравнения, на рисунке 4-27 (в) приведены значения интенсивности отражения [110] от времени обработки парами йода для состава MAPbI_3 , по которым видно, что при температуре подложки 25°C рекристаллизация MAPbI_3 протекает и при существенно пониженном давлении йода.

Такое поведение системы $(\text{FAPbI}_3)_{0.95}(\text{MAPbBr}_3)_{0.05}$ объясняется более высокой температурой плавления FAI -обогащённых полийодидных расплавов, которая для состава FAI_3 составляет 53°C (см. диаграмму с температурами плавления в обзоре литературы – рисунок 2-10 на стр. 21)⁴, в силу чего не происходит ускорения диффузии компонентов через прослойку жидкой фазы и скорость процесса рекристаллизации резко падает.

Действительно, повышение температуры подложки до 60°C при поддержании температуры йода на уровне 25°C инициировало процесс рекристаллизации, что отразилось на

⁴ Состав ПР определяется составом исходного перовскита, поскольку именно он является источником органических галогенидов AX (A – катион, X – галоген), которые выступают компонентом ПР состава AX-xI₂

полуширине (4-27 а, верхний график), интенсивности (4-27 б, возрастающая кривая) дифракционных линий, а также морфологии плёнок (Рисунок 4-28, нижний ряд).

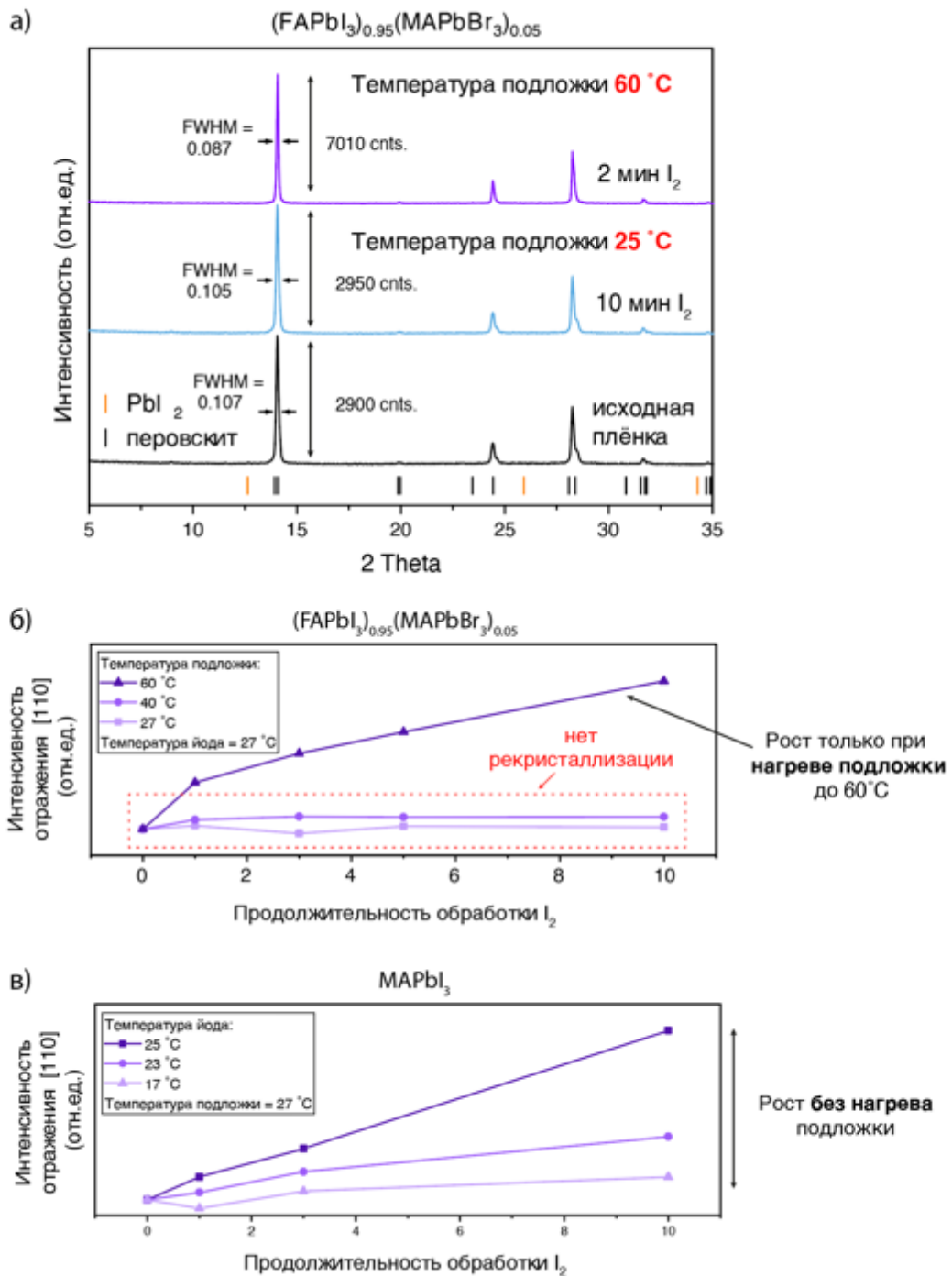


Рисунок 4-27 – Дифрактограммы плёнок $(\text{FAPbI}_3)_{0.95}(\text{MAPbBr}_3)_{0.05}$ до и после выдерживания в насыщенных парах I₂. Чёрная кривая записана с исходной плёнки, остальные – с прошедших обработку парами йода. Температуру йода поддерживали на значении 25 °C, температуру подложки – 25 и 60 °C

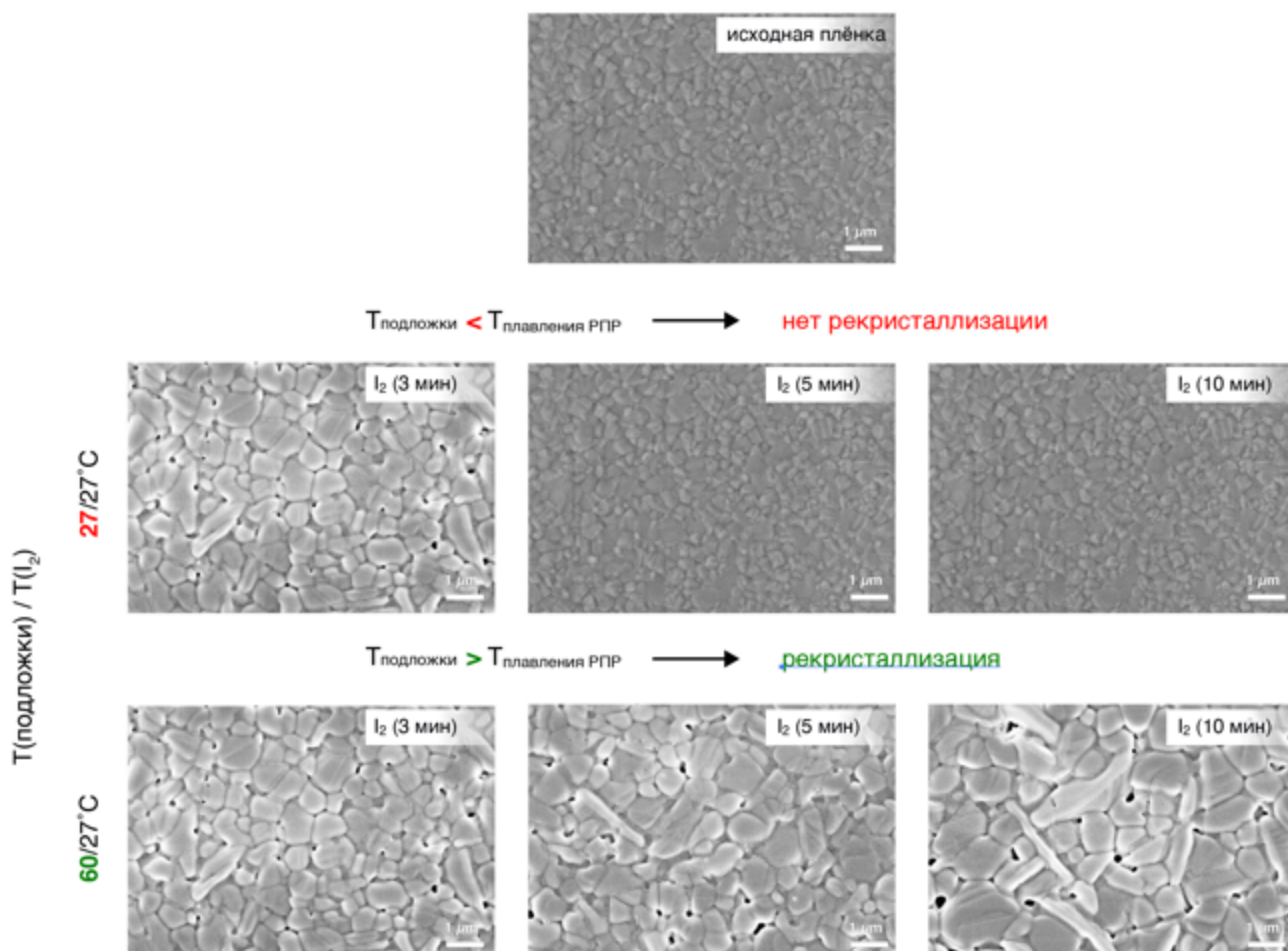


Рисунок 4-28 – Микрофотографии РЭМ плёнок $(\text{FAPbI}_3)_{0.95}(\text{MAPbBr}_3)_{0.05}$ до и после выдерживания в насыщенных парах I_2 . Температуру йода поддерживали на значении 25°C , температуру подложки – 25 и 60°C

4.7. Использование растворов I₂ в неполярных растворителях в качестве рекристаллизующей среды

Опыт работы с различными способами задания парциального давления йода в газовой фазе показал, что сравнительно высокая химическая активность йода является сложностью в экспериментальном исполнении данного подхода. В отсутствие прямого способа измерения парциального давления йода возможно расхождение между задаваемым с помощью температуры йода/соотношения потоков Ag(I₂)/Ag давления и фактическим давлением в измерительной ячейке. Кроме того, характерное время установления стационарного парциального давления может быть сопоставимым со временем всего цикла обработки, что затрудняет контроль над процессом.

Учитывая, что галогенидные перовскиты не требуют высокотемпературной обработки для активации процессов диффузии и внедрения/удаления йода в/из структуры, возможно использование растворов неполярных растворителей для задания активности йода над образцом.

Первичной задачей для осуществления йодирования перовскита в жидкофазной среде является выбор подходящего растворителя. В частности, подходящий для обработки растворитель, не должен экстрагировать компоненты гибридного галогенидного перовскита APbX₃, такие как AX и PbX₂. [208] В соответствии с данными критериями были выбраны следующие растворители: декан и толуол. Растворимость йода в декане была определена при помощи спектрофотометрии и составила 11,0 ± 0,5 мг/мл, в то время как растворимость молекулярного йода в толуоле составляет 168 мг/мл согласно литературным данным.

Такая значительная разница в растворимости обусловлена образованием прочных комплексов с переносом заряда между молекулярным йодом и ароматической π-системой толуола комплексов с переносом заряда [209,210].

Чтобы убедиться, что чистые растворители не инициируют изменения микроструктуры плёнок перовскита, были проведены эксперименты с выдерживанием плёнок перовскита MAPbI_{2,4}Br_{0,6} в чистых растворителях в течение недели. Как видно из микрофотографий плёнок, за время эксперимента не произошло изменений морфологии (Рисунок 4-29) и среднего размера зёрен (Рисунок 4-30). Согласно данным рентгенофазового анализа (Рисунок 4-29, г), данная обработка не приводит к изменению фазового состава пленки перовскита.

Таким образом, любое изменение, наблюдаемое в ходе экспериментов по обработке растворами йода, приведенных ниже, обусловлено исключительно воздействием молекулярного йода.

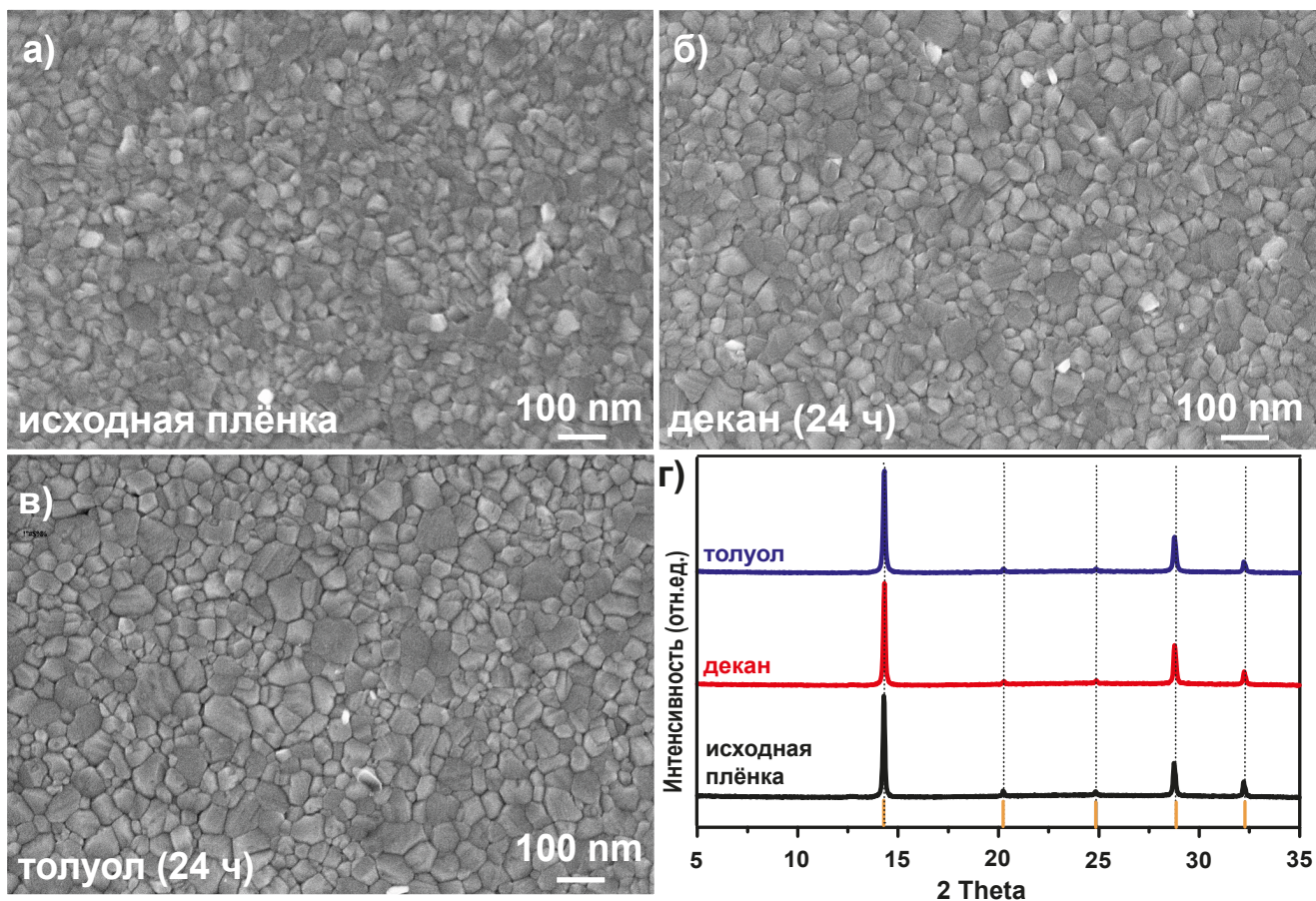


Рисунок 4-29 – Морфология пленок $\text{MAPbI}_{2.4}\text{Br}_{0.6}$: а) образец сравнения; б) после недели выдерживания в декане; в) после недели выдерживания в толуоле г) рентгенограммы соответствующих пленок

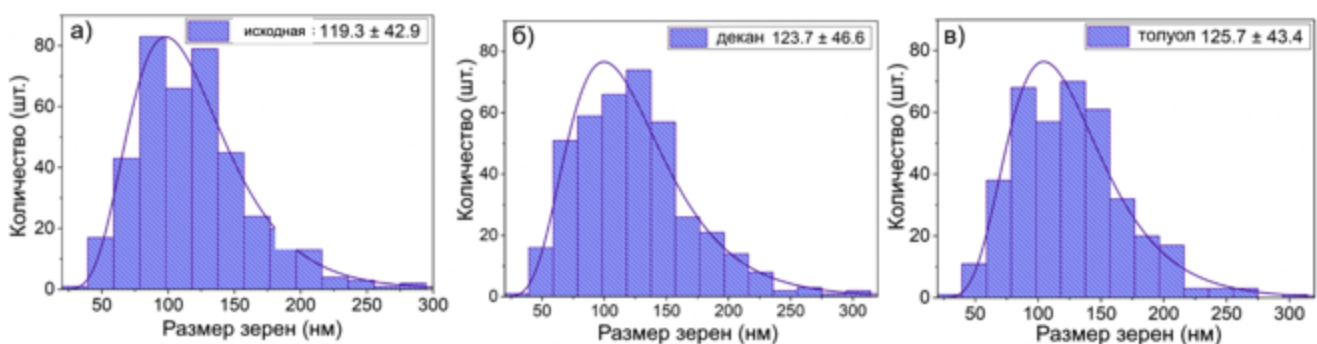


Рисунок 4-30 – Распределение зерен по размерам для следующих образцов: а) образец сравнения б) выдерживание в декане в течение недели в) выдерживание в толуоле в течение недели

На рисунках и 4-32 представлены снимки РЭМ и результаты РФА образцов состава $\text{MAPbI}_{2.4}\text{Br}_{0.6}$ прошедших обработку в растворах I_2 в декане и толуоле с различной концентрацией. Анализ микрофотографий позволяет заключить, что, несмотря на более высокую концентрацию йода в толуоле, эффект рекристаллизации проявляется в нём существенно слабее, что, вероятно, связано с менее высокой активностью йода за счёт образования комплексов с переносом заряда. Анализ данных РФА показывает, что образцы, проявляющие существенное увеличение среднего размера зёрен, содержат примесь PbI_2 , что может быть обусловлено затруднённым массопереносом и/или частичной экстракцией MAI в раствор в виде полийодидных ионных ассоциатов.

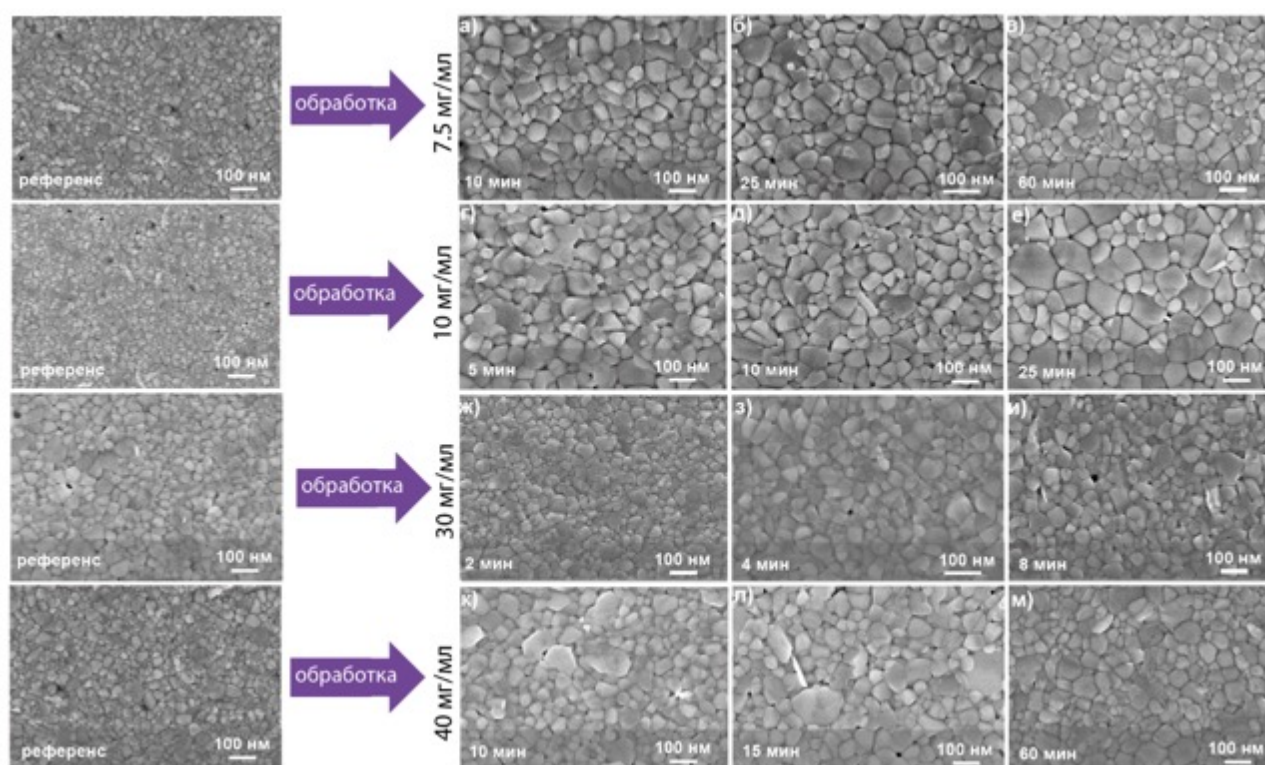


Рисунок 4-31 – РЭМ изображения поверхности пленок $\text{MAPbI}_{2.4}\text{Br}_{0.6}$ обработанных растворами йода в толуоле и декане при вариации концентрации и времени (а-м).

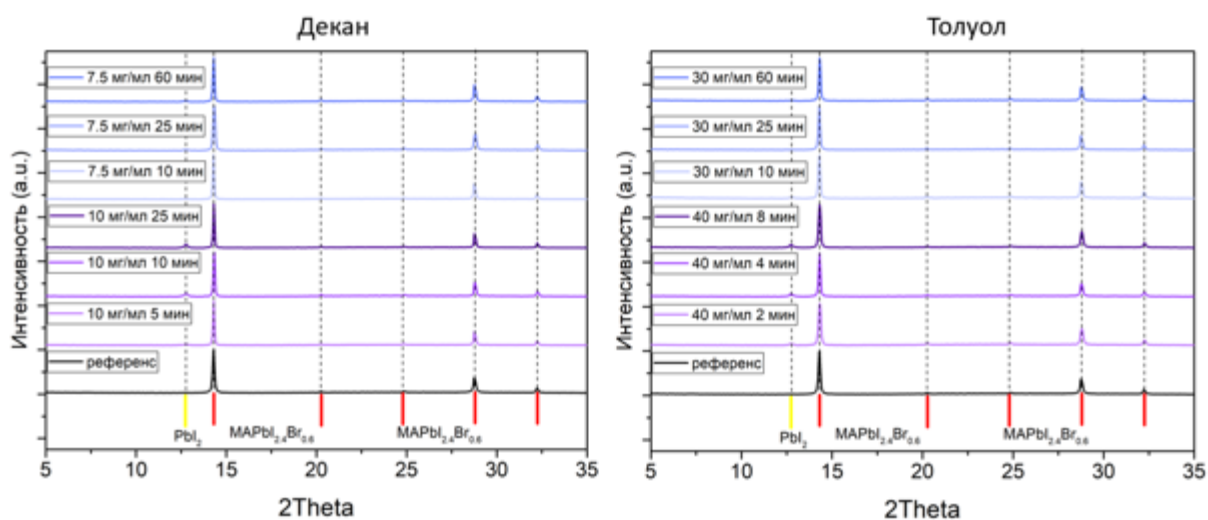


Рисунок 4-32 – Данные рентгеновской дифракции для пленок $MAPbI_{2.4}Br_{0.6}$ обработанных растворами йода в толуоле и декане при варьировании концентрации и времени.

Чтобы подавить эффект образования PbI_2 , была проведена обработка пленок перовскита в растворах йода в толуоле и декане насыщенных МАІ. Результаты РФА показали, что данный подход действительно позволил получить однофазные плёнки с существенным увеличением среднего размера зерна. Данные РФА по перовскитам различного состава представлены на рисунке 4-33.

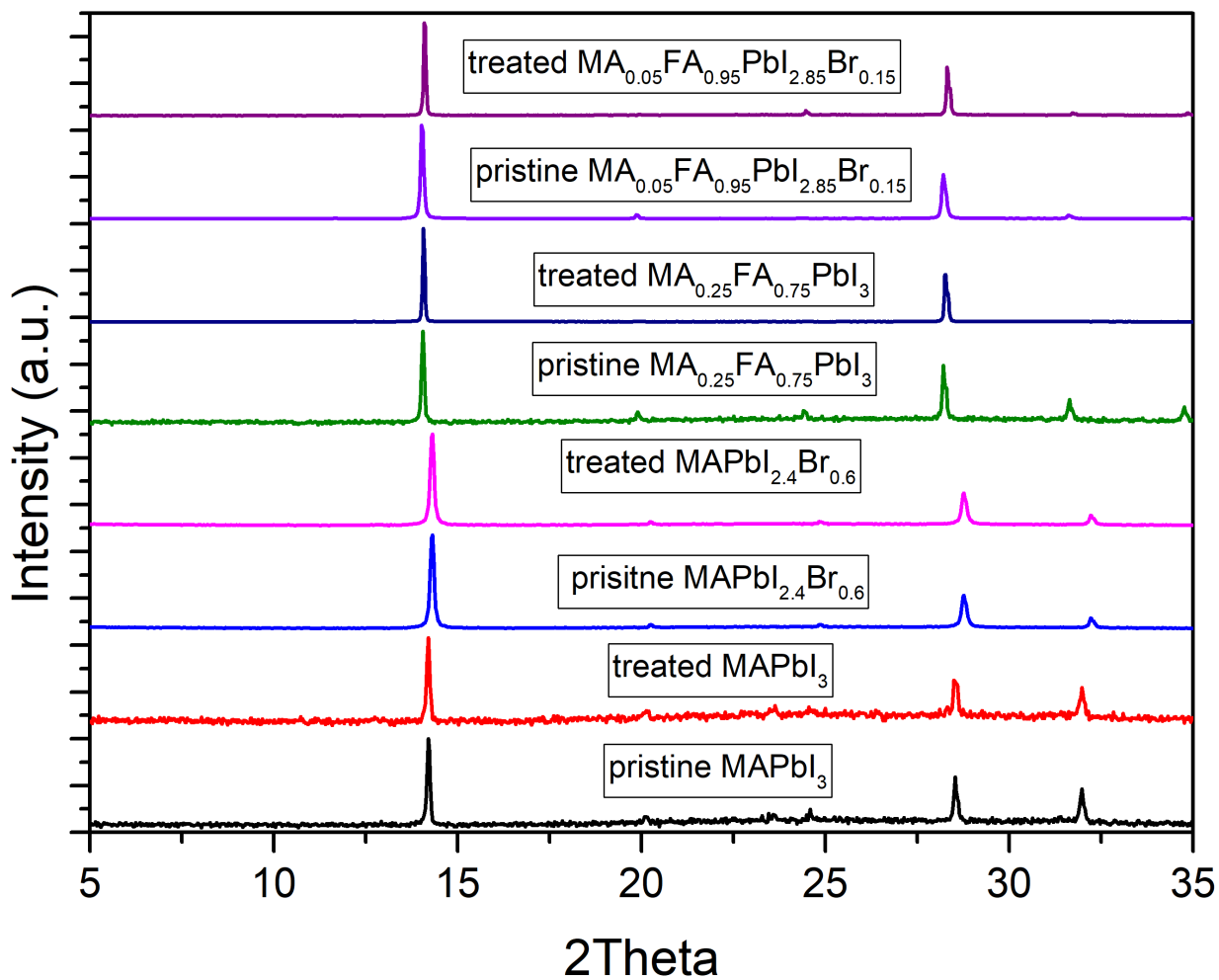


Рисунок 4-33 – Дифрактограммы плёнок перовскита различного состава, подвергнутых обработке в растворе I_2 в толуоле насыщенном MAI

4.8. Влияние рекристаллизации под действием I₂ на полупроводниковые свойства перовскитов

Анализ спектров поглощения плёнок MAPbI₃, записанных *ex situ* с плёнок до обработки и после 0.5/5/15 мин выдерживания в атмосфере насыщенных паров I₂ показал, что различия в поглощении носят несистематический характер (Рисунок 4-34) и обусловлены определенной долей невоспроизводимости методики нанесения. В этом отношении *in situ* фотолюминесцентная спектроскопия является более чувствительным методом для анализа.

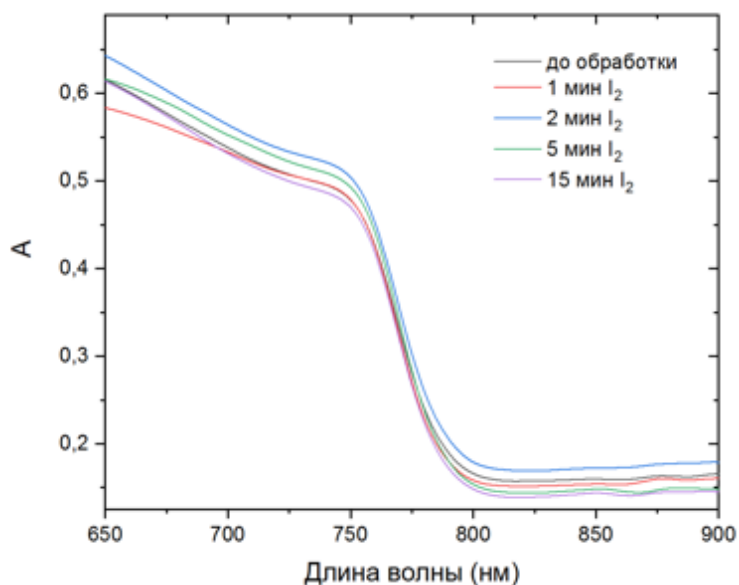
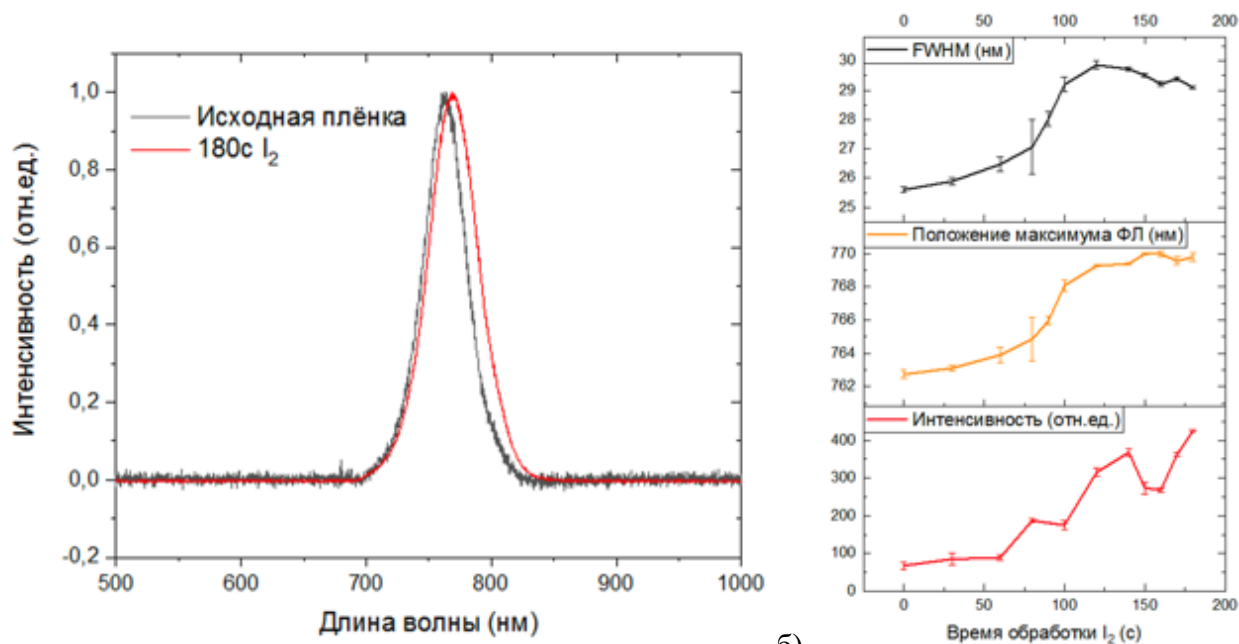


Рисунок 4-34 – Спектры поглощения плёнок MAPbI₃ до обработки и после 1, 2, 5, 15 мин выдерживания в атмосфере насыщенных паров I₂

Как было показано на рисунке 4-5 (стр. 65), рекристаллизация под действием ПР сопровождается увеличением полуширины полосы фотолюминесценции и смещением её максимума в красную область. Данный результат был независимо подтверждён в *ex situ* эксперименте на серии плёнок MAPbI₃ обработанных в насыщенных при комнатной температуре парах I₂, результаты по которому представлены на рисунке 4-35.

Поскольку изменения в спектре фотолюминесценции отражают изменения в структуре и свойствах полупроводникового материала, следует попытаться понять причину наблюдаемых эффектов.



а)

б)

Рисунок 4-35 – а) спектры фотолюминесценции поликристаллических плёнок MAPbI_3 до обработки в насыщенных парах I_2 и после 180с такой обработки; б) зависимость интенсивности фотолюминесценции, положения максимума и полуширины эмиссионной полосы от времени обработки MAPbI_3 в парах I_2 ; каждая точка на графике – результат усреднения по 3 точкам на каждом из 2 образцов, прошедших обработку в одинаковых условиях

Увеличение полуширины эмиссионной полосы предположительно обусловлено увеличением дисперсии размера зёрен в результате рекристаллизации (увеличение дисперсии см. на рисунках 4-14, 4-17). Как было показано в литературе (см. [128,164], а также картирование фотолюминесценции на стр. 48), объем и поверхность зерна, а, следовательно и зёрна разного размера демонстрируют отличающиеся друг от друга спектры фотолюминесценции, поэтому, при регистрации спектров ФЛ большого ансамбля, полуширина эмиссионной полосы является усреднённой по всему ансамблю. Увеличение дисперсии зёрен приводит к тому, что аналитический сигнал собирается с ансамбля с бóльшим разбросом фотолюминесцентных характеристик.

Увеличение дисперсии размера зёрен вследствие рекристаллизации приводит к тому, что для носителей заряда становится доступным более широкий диапазон энергетических состояний, что, возможно, следует учитывать при изготовлении оптоэлектронных устройств. Увеличение дисперсии может сказаться на неоднородности транспорта носителей заряда через интерфейс между слоем галогенидного перовскита и прилегающими слоями, поскольку транспорт через интерфейс во многом определяется соответствием краёв энергетических зон.

Предположительно, смещение положения максимума в красную область обусловлено уменьшением доли поверхностных состояний за счёт увеличения среднего размера зёрен в результате рекристаллизации. Это согласуется с данными теоретического моделирования [211], показавшего, что на границах зёрен возникают структурные искажения, которые приводят к увеличению ширины запрещённой зоны, а, следовательно, положение максимума фотолюминесценции будет тем более сдвинуто в красную область, чем меньше доля поверхностных состояний или больше средний размер зерна в плёнке. Закономерным было бы сравнить положение максимума эмиссионной полосы, записанной с монокристаллических образцов, которые характеризуются ещё большим отношением объёма к поверхности. Несмотря на то, что в монокристаллических образцах наблюдается ещё более сильное смещение эмиссионной полосы в длинноволновую область, такое сравнение не является корректным, поскольку, в силу существенно большей толщины образца, оказывается существенным вклад самопоглощения, которое также приводит к сдвигу ФЛ в длинноволновую область, но не связано с поверхностными состояниями (Рисунок 4-36). Исследование сечений образцов до и после рекристаллизации под действием I_2 с помощью растрового электронного микроскопа показало, что толщина плёнки галогенопльмбата остаётся неизменной, что исключает возможный вклад самопоглощения в сдвиг эмиссионной полосы в тонкоплёночных образцах.

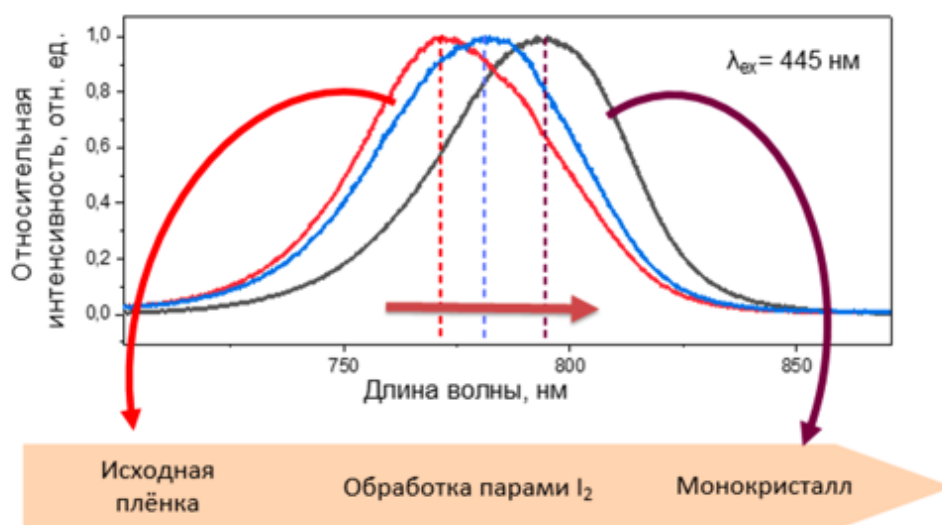


Рисунок 4-36 – Спектры фотолюминесценции, записанные с поликристаллической плёнки $MAPbI_3$ до/после рекристаллизации в результате обработки насыщенными парами I_2 в течение 2 минут, а также спектр фотолюминесценции монокристалла, выращенного из раствора в $MAPbI_3$ в HI

Можно провести параллель с данными, представленными в работах [212,213], в которых с использованием различных температурных режимов были получены плёнки $MAPbI_3$ с разным

средним размером зерна и было показано, что плёнки с бóльшим средним размером зерна проявляют фотолюминесценцию смещённую в красную область. Похожие результаты были получены на плёнках MAPbI_3 , полученных конверсией PbI_2 в растворах МАИ в изопропаноле – с уменьшением концентрации МАИ и увеличением температуры раствора авторы наблюдали увеличение среднего размера зерна и сдвиг края поглощения и максимума фотолюминесценции в красную область [214]. Более близкой аналогией рекристаллизации под действием паров I_2 является термический отжиг, в результате которого также происходит рекристаллизация с увеличением среднего размера зёрен, который, согласно данным [215] может приводить к красному сдвигу ФЛ.

Можно отметить, что то, что поверхностные состояния в галогенидных перовскитах могут характеризоваться большей энергией запрещённой зоны, чем объём зерна с одной стороны может препятствовать захвату носителей заряда уровнями ловушками на границах зёрен с последующей безызлучательной рекомбинацией, что будет способствовать сохранению эффективности работы устройств, с другой – затруднять их экстракцию в прилежащие слои, что может отрицательно сказаться на эффективности.

Для применения в составе оптоэлектронных устройств наличие дефектных уровней, которые приводят к безызлучательной рекомбинации, является крайне нежелательным, поскольку препятствуют транспорту носителей заряда в направлении контактов и понижают КПД конечных устройств. Наличие каналов безызлучательной рекомбинации приводит к понижению квантового выхода люминесценции, что позволяет использовать люминесцентную спектроскопию для анализа дефектной структуры полупроводникового материала [182]. Измерения спектров и кинетик затухания фотолюминесценции плёнок MAPbI_3 , прошедших обработку в атмосфере насыщенных паров I_2 , показали (Рисунок 4-37), что интенсивность фотолюминесценции увеличивается по мере увеличения времени обработки, а скорость затухания уменьшается, что, принимая также во внимание данные РЭМ и РФА, можно объяснить подавлением каналов безызлучательной рекомбинации в результате увеличения кристалличности исследуемого материала.

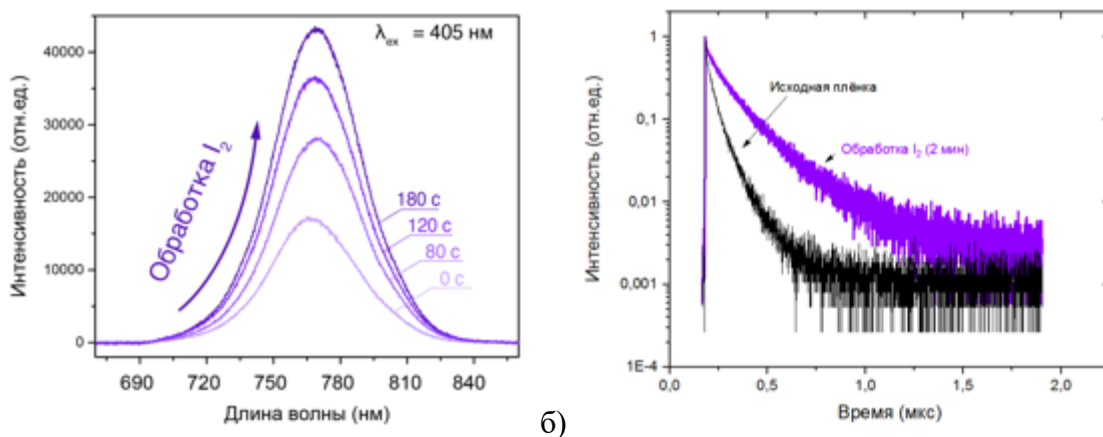


Рисунок 4-37 – Спектры фотолюминесценции, записанные с поликристаллических плёнок MAPbI₃ до/после рекристаллизации в результате обработки насыщенными парами I₂ в течение 80/120/180 с; вся серия спектров записана в одной конфигурации измерительной установки, что позволяет проводить количественное сопоставление относительных интенсивностей; б) кинетика затухания фотолюминесценции MAPbI₃ до и после рекристаллизации в парах I₂, иллюстрирующая подавление каналов безызлучательной рекомбинации

Как было описано в обзоре литературы, галогенидные перовскиты проявляют смешанную электрон-ионную проводимость, при этом ионная проводимость является фактором, способствующим деградации материала [121]. Учитывая, что скорость миграции ионов выше вдоль межзёренных границ, можно заключить, что увеличение среднего размера зёрен в составе поликристаллической плёнки при прочих равных условиях может приводить к повышенной стабильности материала за счёт уменьшения вклада ионной проводимости в процессы деградации.

Для установления влияния рекристаллизации и увеличения размера зёрен на ионную проводимость, был использован метод электрической поляризации на постоянном токе в соответствии с методикой, описанной в литературе [102,115].

При приложении электрического поля происходит миграция подвижных носителей заряда, электронов и ионов, под действием электрического поля, поэтому суммарный ток складывается из электронной и ионной компонент:

$$i = i_{\text{эл}} + i_{\text{ион}}$$

При использовании блокирующих контактов, не допускающих сквозной транспорт ионов через них, происходит накопление ионов в приконтактных областях до тех пор, пока поток диффузии не уравнивает поток электромиграции, в результате чего, по истечении некоторого времени, останется только электронная компонента проводимости: $i = i_{\text{эл}}$.

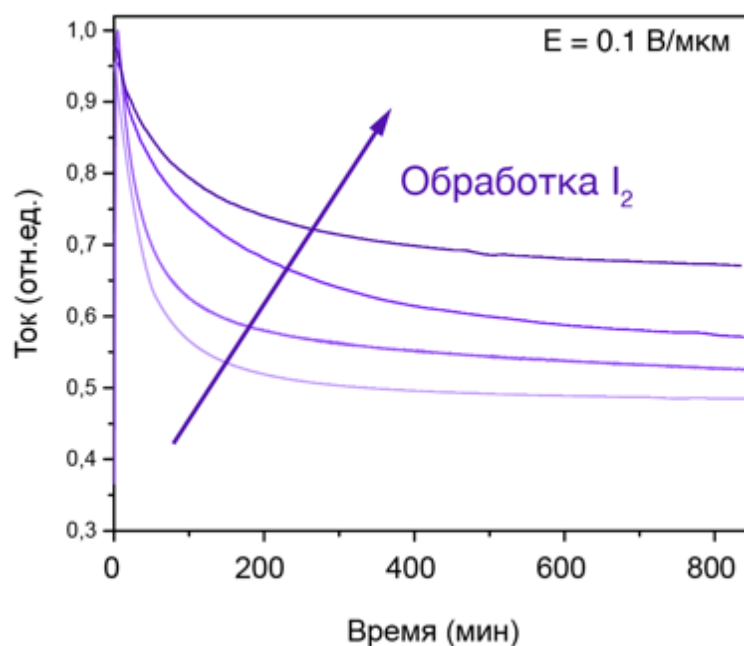


Рисунок 4-38 – Транзиенты темнового тока, записанные при DC-поляризации поликристаллических плёнок MAPbI₃, нанесённых на подложку из боросиликатного стекла с контактами из ITO со встречно-гребёнчатой структурой; расстояние между электродами 50 мкм; нижняя кривая получена с плёнки без обработки I₂, каждую последующую подвергали обработке в течение 0.5/3 мин; измерения проведены на воздухе при RH ≈ 30%

Образцы, подвергшиеся рекристаллизации, в результате выдерживая в атмосфере йода при $p(I_2) = 3 \cdot 10^{-1}$ мбар, продемонстрировали более медленное установление стационарного тока, а также бóльшую его долю в общем токе, что традиционно интерпретируют как уменьшение ионной проводимости. Подавление ионной компоненты проводимости согласуется с представлением об уменьшенной доли межзёренных границ, проявляющих более высокую ионную проводимость. Следует подчеркнуть, что измерения проводили в атмосфере не содержащей пары I₂, поэтому, если изменение ионной проводимости и связано с изменением концентрации вакансий V_I , то последнее обусловлено общим увеличением кристалличности материала (как следует из данных РФА, см. выше), а не заданием парциального давления йода над образцом.

Следует отметить, что в литературе часто предполагается, что ионная проводимость в MAPbI₃ обусловлена исключительно миграцией I⁻ [102,183], что авторы подтверждают данными ЯМР спектроскопии [102]. Однако, полученные нами данные рентгеноспектрального микроанализа показывают явное перераспределение не только I, но и N в межэлектродном пространстве в результате DC-поляризации в течение 12 часов в поле 0.4 В/мкм (Рисунок 4-39), а, следовательно, ионная проводимость при данных условиях определяется вкладом двух противоположно заряженных ионов – MA⁺ и I⁻.

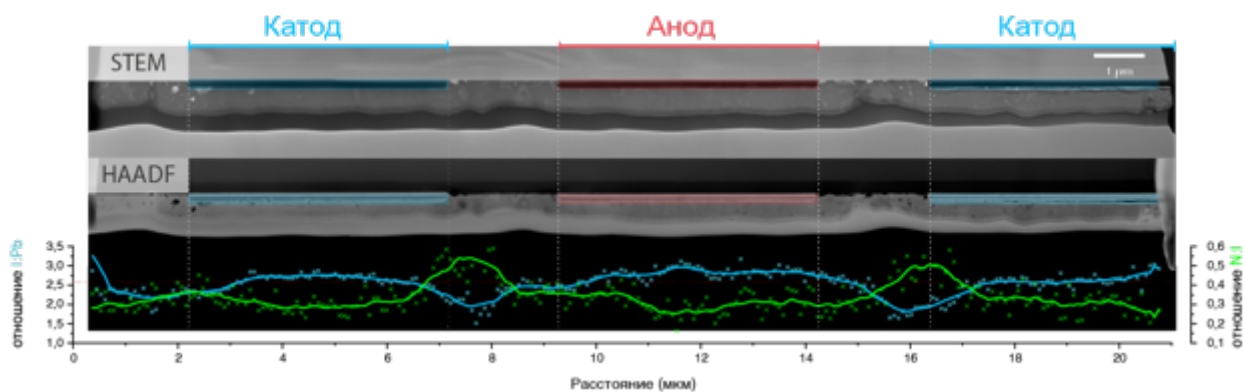


Рисунок 4-39 – Микрофотография ПЭМ с результатами рентгеноспектрального микроанализа, выполненного вдоль линий приложенного электрического поля

В силу крайне малого размера областей, на которых имеются контакты, фазовый анализ с использованием лабораторных дифрактометров невозможен, поэтому были проведены измерения *in situ* GIWAXS при DC-поляризации с использованием фокусированного пучка на синхротроне DESY с пространственным разрешением ~ 350 нм (Рисунок 4-40).

Данные эксперименты показали, что под действием электрического поля в образце происходит не только электромиграция, но и образование новой фазы, что подтверждается, в частности, возникновением отражений на $q=6.9 \text{ нм}^{-1}$ и 7.2 нм^{-1} , 9.3 нм^{-1} . При проведении фазового анализа использовали ряд родственных соединений и возможных продуктов разложения фазы β - MAPbI_3 (Таблица II - 3). Для иллюстрации соответствия/расхождения с экспериментальными данными в таблице также приведены коэффициенты Пирсона, рассчитанные по массиву экспериментальных данных и соответствующим теоретическим дифрактограммам.

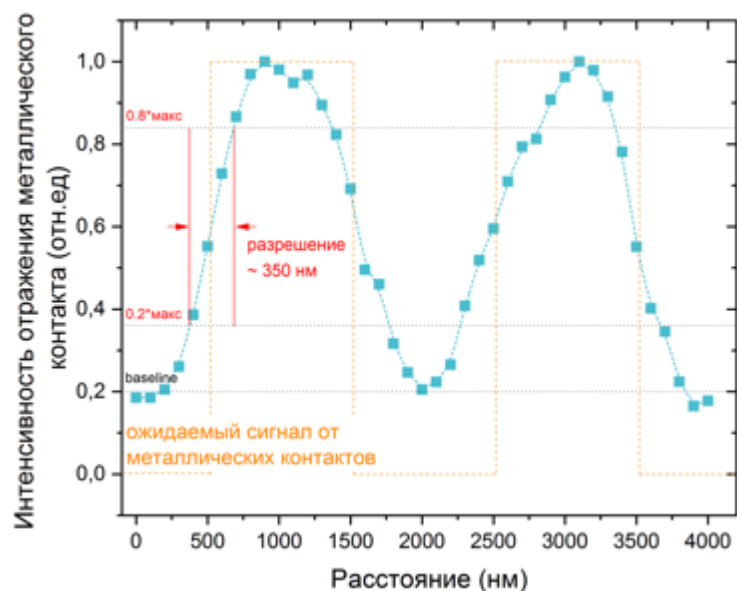


Рисунок 4-40 – Определение пространственного разрешения в эксперименте с использованием метода GIWAXS; пространственное разрешение было определено по отражению 26.6 nm^{-1} металлических электродов как расстояние, на котором относительная интенсивность сигнала изменяется с 20% до 80%; пространственное разрешение составило 350 нм

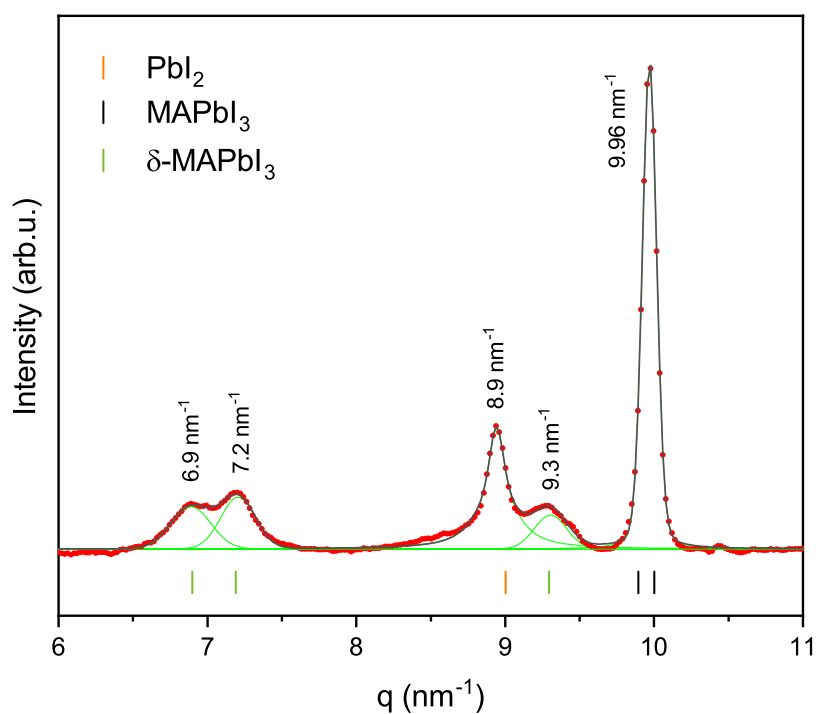


Рисунок 4-41 – Участок дифрактограммы, записанной с образца MAPbI_3 по области $10 \times 100 \text{ мкм}$ в условиях электрической поляризации в поле 0.8 В/мкм

Разностные кривые, полученные из данных дифракции, усреднённых по области 10x100 мкм, записанные до поляризации, в условиях приложенного поля 0.8 В/мкм и после снятия электрического поля показали, что превращение перовскита в новую фазу модулируется электрическим полем и может быть частично обращено при снятии поляризации, что подтверждается уменьшением интенсивности отражений переходной фазы и частичным восстановлением интенсивности отражений перовскита (Рисунок 4-42, е).

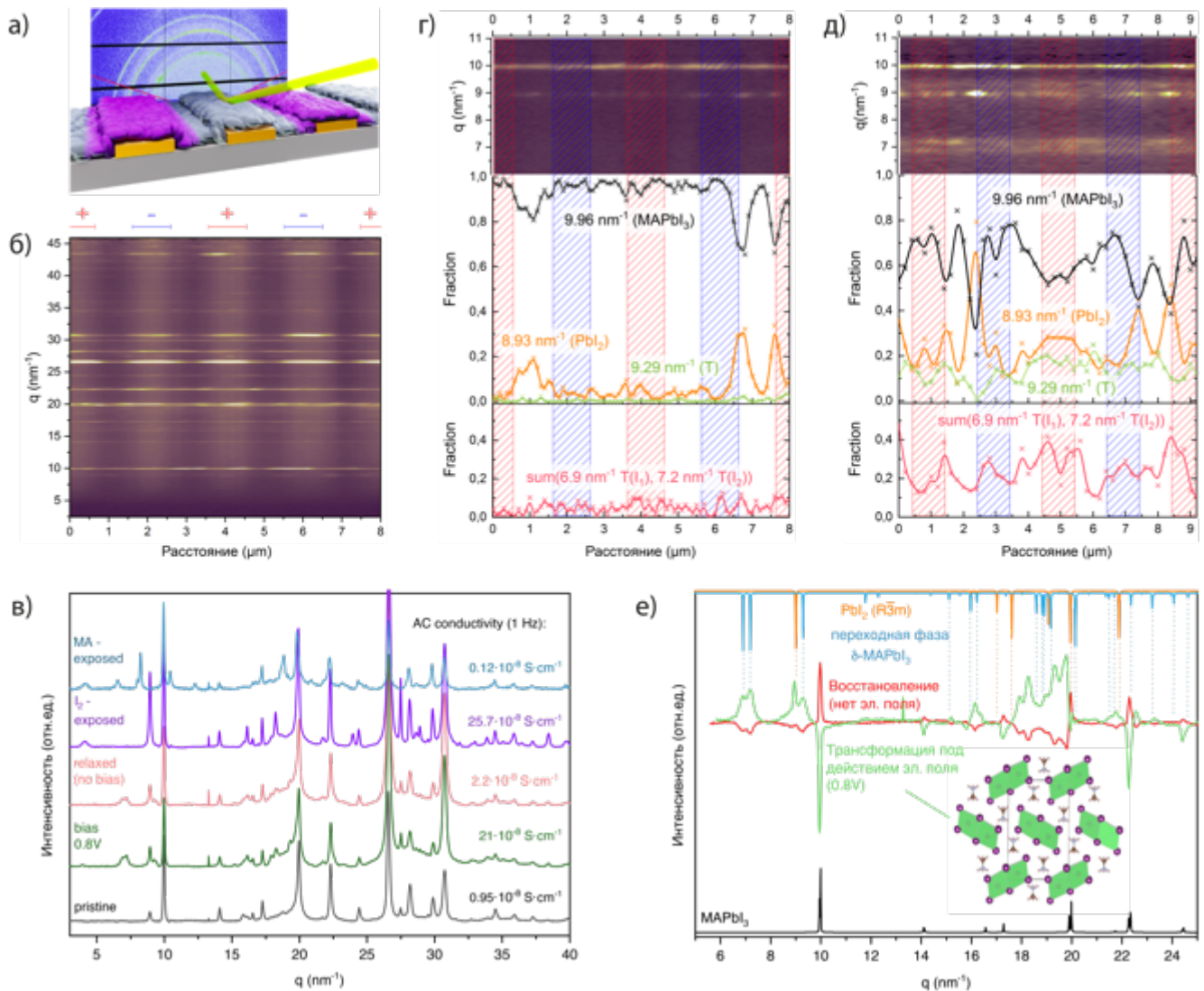


Рисунок 4-42 – а) схематичная иллюстрация эксперимента GIWAXS, б) пример 1D картирования перпендикулярно направлению полосок контактов на образце до какого-либо воздействия, в) дифрактограммы при различных поляризациях образца, усреднённые по всей области сканирования, г) диапазон 6-11 нм⁻¹ карты (б), д) диапазон 6-11 нм⁻¹ образца под полем 0.8В/мкм, е)

Анализ разностной кривой позволил предположить, что переходная фаза представляет собой δ -модификацию MAPbI_3 хорошо известную для состава CsPbI_3 . Существование δ модификации для состава MAPbI_3 было предсказано в условиях высокого давления [216], но не было продемонстрировано экспериментально. Возможной причиной стабилизации фазы δ - MAPbI_3 является высокая величина электрического поля, в котором происходит ориентирование диполей MA^+ , вызывающее искажения структуры аналогичные тем, что происходят при приложении давления.

Полнопрофильный анализ методом Ле Бейля, выполненный с использованием совокупности фаз α - MAPbI_3 , PbI_2 и δ - CsPbI_3 в качестве стартовой модели показал хорошую сходимость модели и экспериментальных данных (Рисунок 4-43).

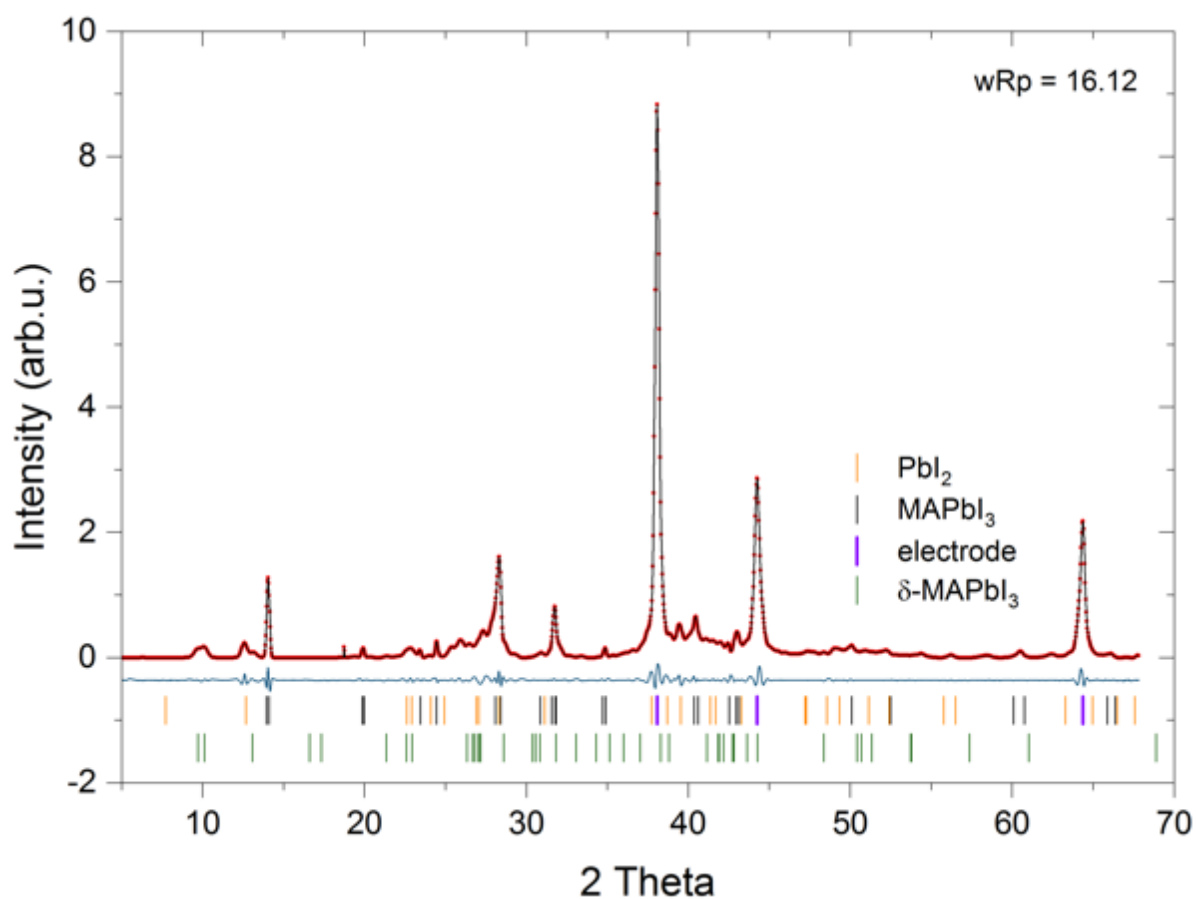


Рисунок 4-43 – Полнопрофильный анализ дифрактограммы, полученной с образца MAPbI_3 по области 10×100 мкм в условиях электрической поляризации в поле 0.8 В/мкм; красными точками и чёрной линией представлены экспериментальные данные и результат уточнения методом Ле-Бейля

В отличие от трёхмерной структуры перовскита, структура δ - MAPbI_3 может имеет ленточный мотив (Рисунок 4-44), что обуславливает меньшее перекрытие орбиталей и, как

достоверно известно для δ -FAPbI₃ [217] и δ -CsPbI₃ [217,218], большую ширину запрещённой зоны, в связи с чем в литературе часто можно встретить название «жёлтая фаза» для обозначения δ -полиморфов данных соединений.

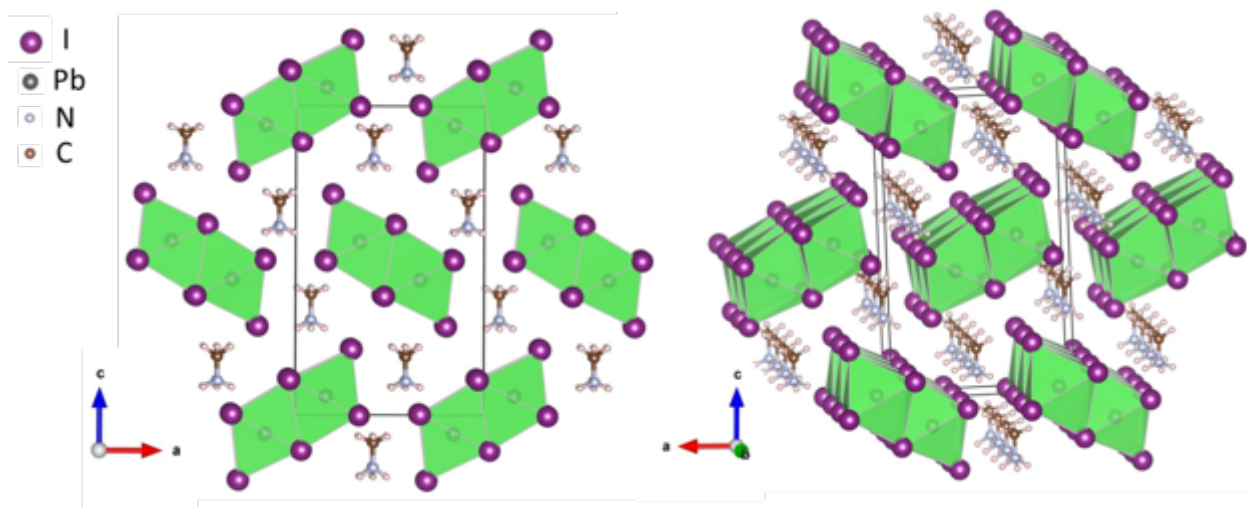


Рисунок 4-44. Модель кристаллической структуры δ -MAPbI₃

Анализ микрофотографий образцов MAPbI₃ до и после экспериментов по DC-поляризации (Рисунок 4-45) обнаруживает существенные изменения морфологии, которые проявляются в виде «островков» вдоль границ металлических электродов и, вероятно, обусловлены фазовыми превращениями на этих границах с изменением объема.

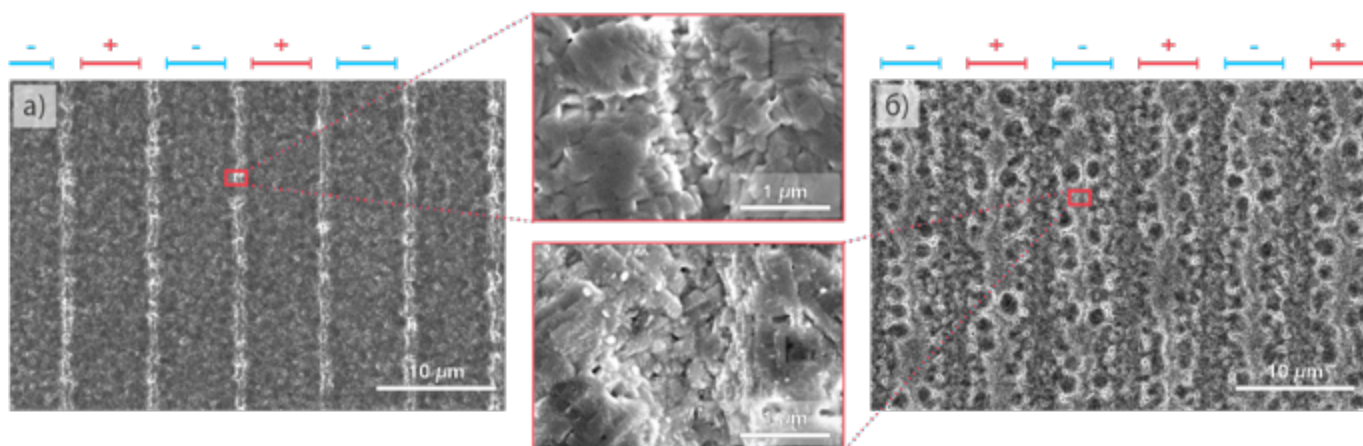


Рисунок 4-45 – Микрофотографии РЭМ плёнок MAPbI₃ с металлическими контактами со встречно-гребёнчатой структурой (ширина электрода 5 мкм, расстояние между электродами 2 мкм) до (а) и после (б) DC-поляризации при напряжении 0.8В (электрическое поле 0.4 В/мкм) в течение 12 часов

Проведение экспериментов по DC-поляризации в атмосфере инертного газа (Ar) выявило особенность исследуемой системы, которая заключается в немонотонном изменении величины тока при приложении постоянного напряжения в отсутствие влаги. Как видно из рисунка 4-46, в течение первых 5-20 минут измерений величина тока достигает своего максимума.

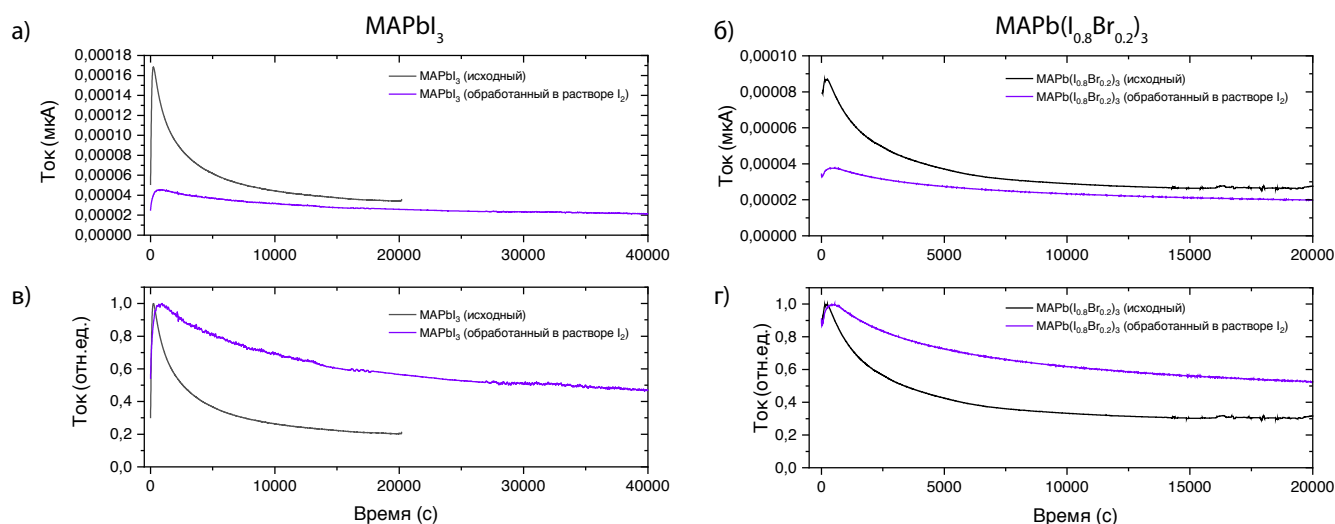


Рисунок 4-46 – Транзиенты темнового тока, записанные при приложении напряжения 1 В в конфигурации аналогичной измерениям на рис. Рисунок 4-38, но в атмосфере аргона; верхний ряд – абсолютные значения тока, нижний – нормированные на 1

Аналогичный эффект наблюдали авторы [171,219] ранее и объяснили увеличением проводимости за счёт электрохимического окисления I^- в I^0 , приводящего к формированию галогенидных вакансий. Несмотря на то, что данный механизм может иметь место, нельзя исключать возможность изменения проводимости в объёме образца вследствие самолегирования, индуцированного перераспределением MA^+ , I^- ионов и/или изменением энергетики на контактах с электродом (ITO).

Можно предположить, что монотонное уменьшение тока, наблюдаемое во влажной атмосфере, обусловлено миграцией протонов под действием электрического поля, которая, в силу высокого вклада в общий ток, маскирует процессы, обуславливающие рост величины тока на начальном участке транзиента.

Важно отметить, что наличие максимума на транзиенте тока является нетипичным для неорганических полупроводниковых материалов со смешанной электрон-ионной проводимостью и не позволяет проводить количественный анализ DC-транзиентов с определением чисел переноса, поскольку электронная проводимость не является постоянной на протяжении измерения.

Таким образом, влияние обработки молекулярным йодом в режиме образования ПР ($p(I_2) > 2.4 \cdot 10^{-2}$ мбар) на полупроводниковые свойства обусловлено изменением микроструктуры материала вследствие роста зёрен, и, по всей видимости, приближает свойства поликристаллических плёнок, подвергшихся обработке в парах йода к свойствам монокристаллических образцов. Результаты *in situ* GIWAXS, *ex situ* ПЭМ-PCMA и DC-поляризации в условиях инертной и влажной атмосферы подчёркивают необходимость совмещения широкого набора методов диагностики материала при интерпретации его поведения в условиях различных стимулов. В частности, даже в условиях сравнительно малых электрических полей (меньших, чем используются в солнечных элементах при их эксплуатации) могут наблюдаться изменения фазового и элементного состава, существенно влияющие на электрические свойства и микроморфологию образца. Измеряемая же ионная проводимость, по всей видимости, не может быть описана миграцией иодид-ионов, как часто предполагалось ранее, но есть суперпозиция миграции протонов, органических катионов и иодид-ионов.

4.9. Использование обработки в парах I_2 при получении перовскитных солнечных элементов и их компонентов

4.9.1. Формирование гетероструктуры $CuI/MAPbI_3$ путём обработки бислой $Cu/MAPbI_3$ парами I_2

В настоящий момент для создания перовскитных солнечных элементов наиболее широко используются органические дырочно-проводящие материалы, которые характеризуются сравнительно невысокой стабильностью, но к тому же требуют применения легирующих добавок для повышения проводимости, что, учитывая возможность диффузии/миграции ионов между слоями солнечных элементов только усугубляет ситуацию. Неорганические дырочно-проводящие материалы рассматривают как альтернативу и CuI является одним из возможных кандидатов [220,221]. Кроме того, потенциальная возможность формирования структуры $Cu/CuI/MAPbI_3$ может являться перспективным с технологической точки зрения решением.

В данном разделе будет изложена проблема получения гетероструктуры $CuI/MAPbI_3$ с использованием растворных методов нанесения $MAPbI_3$ и предложен подход по её решению с использованием обработки $Cu/MAPbI_3$ парами молекулярного йода.

Как упоминалось в обзоре литературы, возможность нанесения галогенидных перовскитов из раствора является привлекательной с точки зрения практического применения особенностью данных материалов. При данном подходе, возникают требования к так называемой «ортогональности» растворителей⁵ – концепции, которая была широко проработана при нанесении органических покрытий [222]. Однако, мало внимания было уделено совместимости растворных методов нанесения галогенидных перовскитов поверх неорганических дырочно-проводящих материалов из растворов. В частности, во многих работах сообщается о создании солнечных элементов с гетероструктурой $CuI/MAPbI_3$ со сравнительно высокими КПД, в которых, однако, нет подтверждений того, что слой CuI сохраняется после нанесения галогенидных перовскитов из раствора в полярных растворителях ДМФА/ДМСО [223–225].

Полученные в настоящей работе данные показывают, что нанесение $MAPbI_3$ из полярных растворителей ДМФА/ДМСО неизбежно приводит к растворению ниже лежащего слоя CuI за счёт комплексообразования в растворах $MAPbI_3$, содержащих повышенную концентрацию I^- ионов. Данный тезис иллюстрируется модельным экспериментом по растворению дисперсии CuI в растворах $MAI/PbI_2/MAPbI_3$, а также результатами рентгеновской дифракции, которые

⁵ Ортогональный растворитель позволяет наносить материал 2 из раствора поверх материала 1 не растворяя материал 1

показывают, что отражение (111) CuI пропадает после нанесения MAPbI₃ из раствора в ДМСО поверх плёнки CuI (Рисунок 4-47, б) и микрофотографиями РЭМ, на которых слой CuI не обнаруживается после нанесения MAPbI₃ из раствора в ДМСО (Рисунок 4-47, в, г).

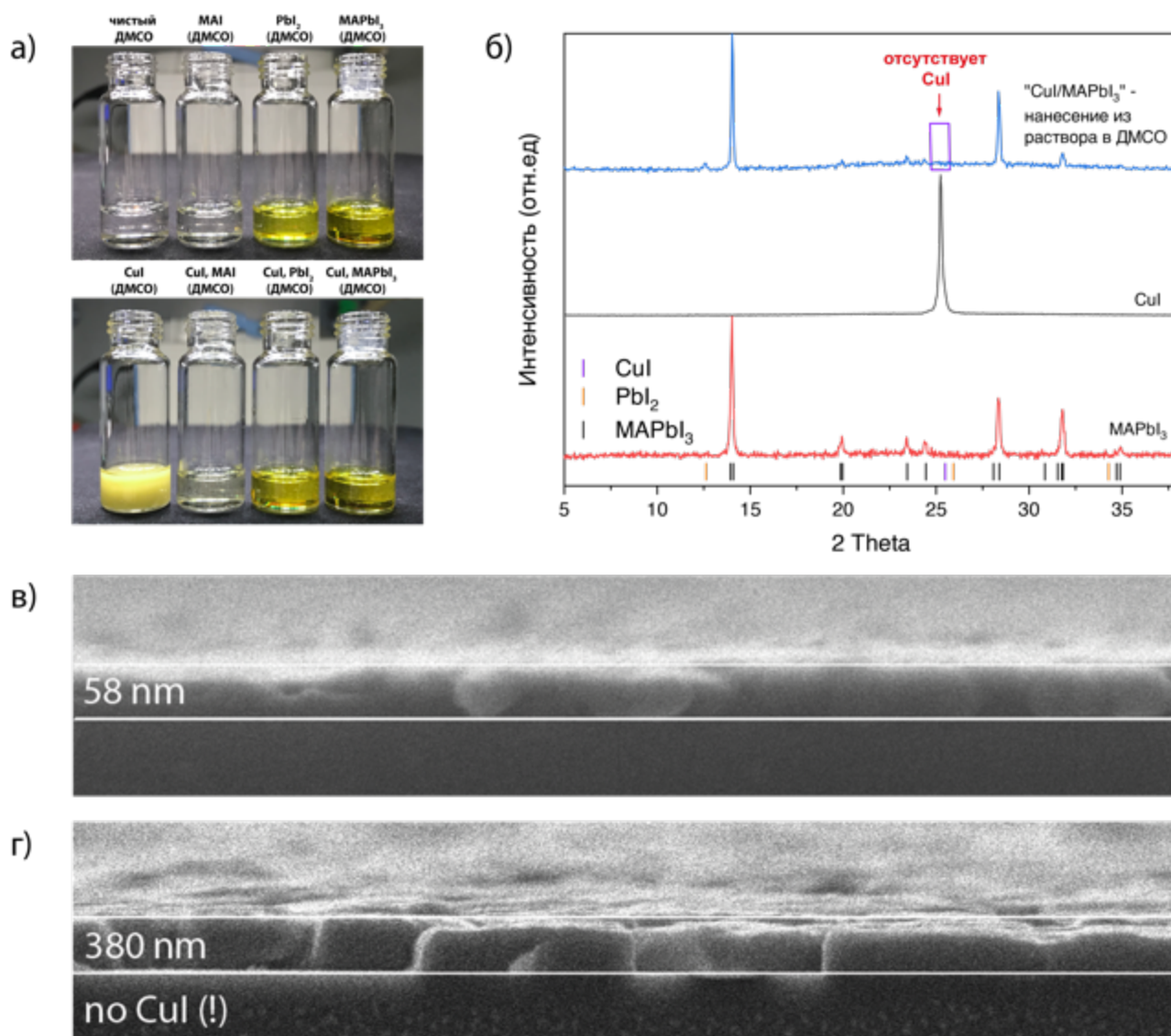


Рисунок 4-47 – а) фотографии растворов сравнения (верхний ряд) и этих же растворов с добавлением CuI из расчёта 0.3 М концентрации – присутствие MAI/PbI₂ или их смеси (MAPbI₃) приводит к полному растворению дисперсии CuI; б) дифрактограммы образцов сравнения MAPbI₃, CuI и образца, полученного нанесением MAPbI₃ из 1.2М раствора в ДМСО поверх плёнки CuI; микрофотографии сколов подложек с нанесёнными CuI (в) и MAPbI₃, нанесённым поверх CuI, который не обнаруживается после нанесения (из-за растворения)

Растворение CuI приводит к распределению ионов Cu⁺ в растворе и сказывается на кристаллизации фазы перовскита, что подтверждается увеличением среднего размера зёрен MAPbI₃, проявляющимся при его нанесении поверх тонких плёнок CuI и нанесении на инертную подложку из раствора, в который намеренно была введена добавка CuI.

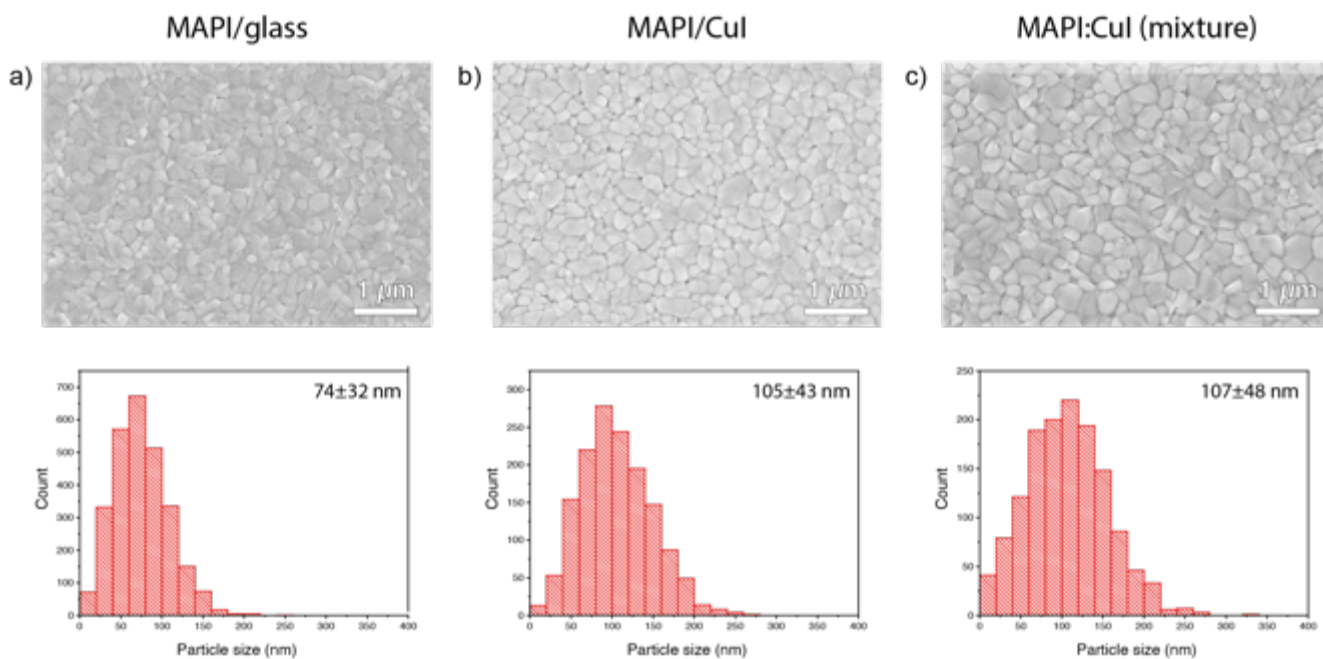


Рисунок 4-48 – Микрофотографии РЭМ плёнок перовскита, нанесённых из раствора MAPbI_3 на стекло (а), на CuI (58 нм) (б), а также нанесённых на стекло, но из раствора MAPbI_3 , содержащего 3% (мольн.) CuI ; в случаях б, в) наблюдается увеличение среднего размера зерна, что свидетельствует о влиянии добавки CuI на ход кристаллизации фазы перовскита

Использование безрастворного метода нанесения MAPbI_3 , RP-MAGIC, который заключается в конверсии металлического свинца в перовскит с использованием ПР, позволяет получить гетероструктуру $\text{CuI}/\text{MAPbI}_3$ без разрушения слоя CuI , что подтверждается наличием отражения (111) CuI на соответствующей дифрактограмме.

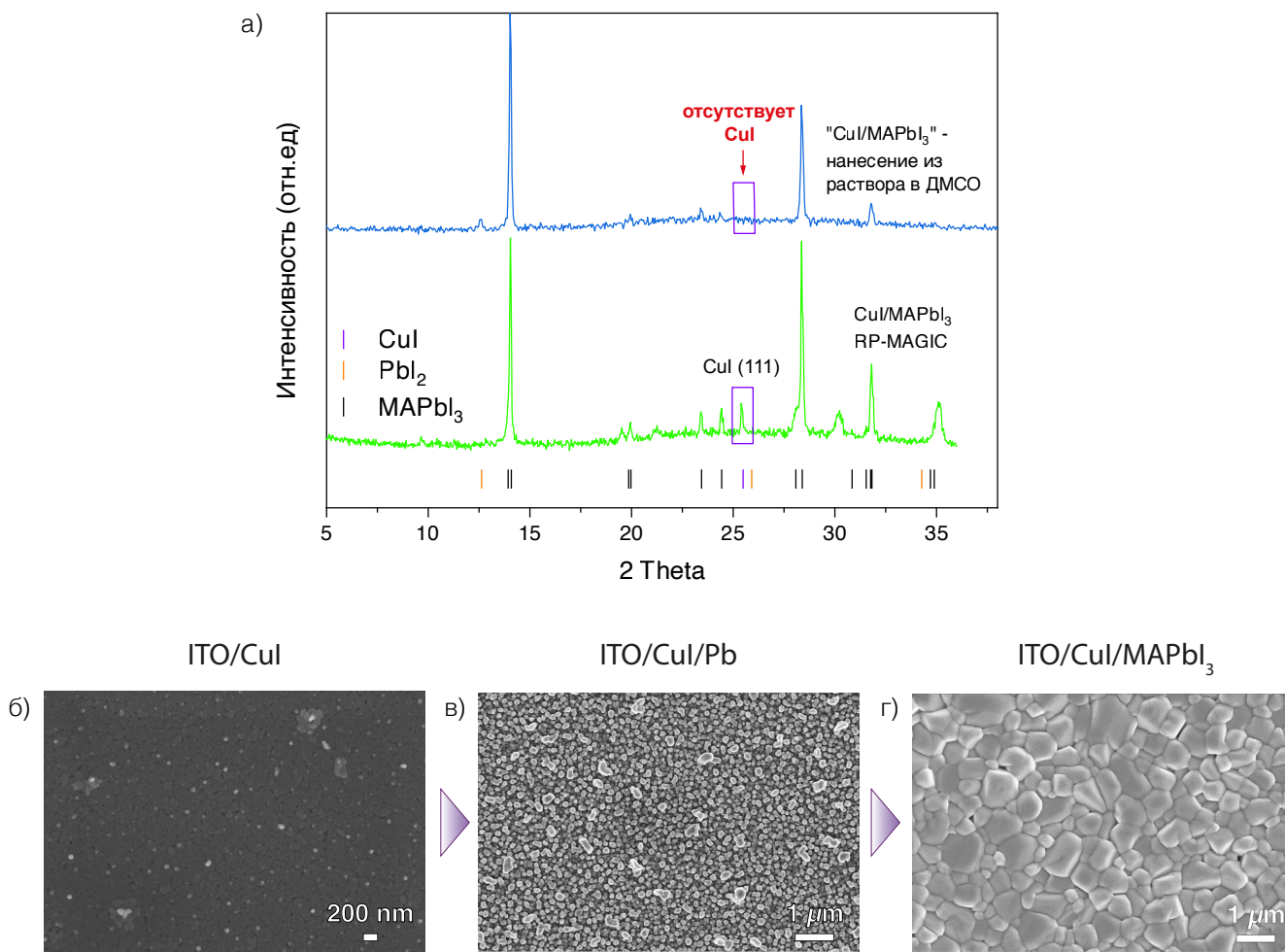


Рисунок 4-49 – Дифрактограммы образцов после нанесения MAPbI_3 на CuI раствором методом и методом RP-MAGIC; б,в,г) микрофотографии поверхности образцов, полученные методом РЭМ на разных стадиях процесса RP-MAGIC

Способность металлической меди взаимодействовать с I_2 с образованием дырочно-проводящего CuI позволяет предложить подход по получению гетероструктуры CuI/MAPbI_3 путём обработки бислоя Cu/MAPbI_3 или Cu/Pb парами молекулярного йода или ПР соответственно.

Образование CuI под действием паров I_2 можно отслеживать в ходе обработки гетероструктуры Cu/MAPbI_3 с использованием *in situ* фотолюминесцентной спектроскопии. Как показано на рисунке 4-50 (а), действие паров I_2 на MAPbI_3 , нанесённый на инертную подложку (боросиликатное стекло) приводит к обратимому тушению фотолюминесценции. Напротив, действие паров I_2 на бислой Cu/MAPbI_3 приводит к необратимому тушению. Из общих соображений можно предположить, что возможными причинами необратимого тушения ФЛ в последнем случае могут являться: а) образование глубоких дефектных уровней или побочных фаз в результате внедрения ионов Cu^+ внутрь перовскитной структуры и/или их сегрегации по

поверхности зёрен, активирующей безызлучательную рекомбинацию, б) формирование подслоя CuI, который селективно экстрагирует дырки из MAPbI₃, подавляя тем самым излучательную рекомбинацию в слое MAPbI₃. Более ранние работы, проводившиеся в лаборатории НМСЭ показали, что легирование MAPbI₃ ионами Cu⁺ не приводит к существенному тушению фотолюминесценции [226] (см. также Рисунок П - 3), что позволяет ожидать, что именно второй механизм является доминирующим.

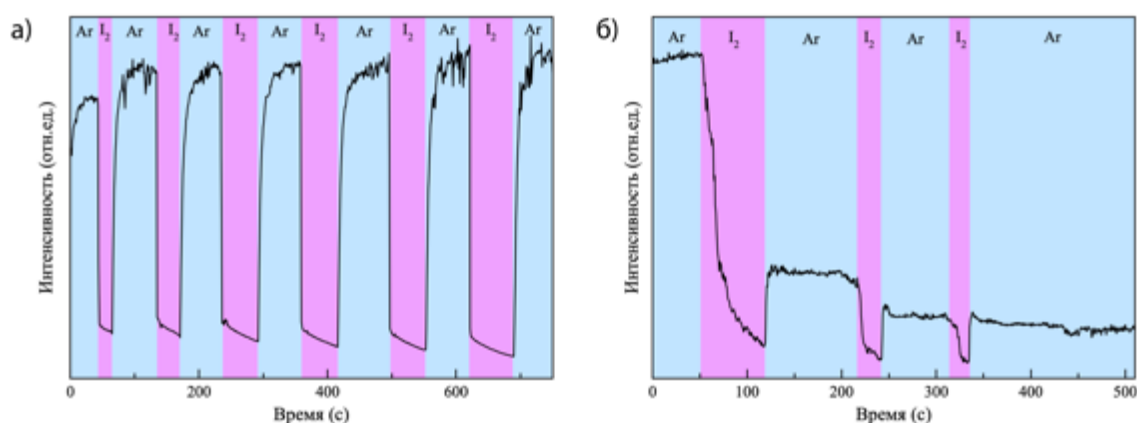


Рисунок 4-50 – Интенсивность фотолюминесценции записанная с плёнки MAPbI₃, нанесённой на подложку из боросиликатного стекла (а) или металлическую медь (б) в режиме *in situ* при обработке парами молекулярного йода

Данный подход может быть распространён на конверсию бислоя Cu/Pb в CuI/MAPbI₃ методом RP-MAGIC. Наличие йода в ПР позволяет в одну стадию проводить конверсию Cu/Pb → CuI/MAPbI₃ приводя к формированию плотной взаимопроникающей структуры (Рисунок 4-51).

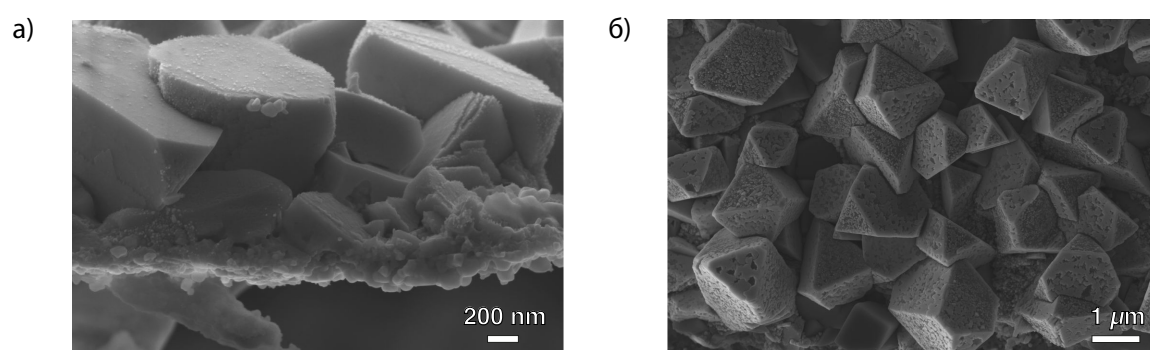


Рисунок 4-51 – Гетероструктура CuI/MAPbI₃, полученная воздействием раствора ПР состава MAI-2I₂ на бислой Cu/Pb

Следует, однако, отметить, что использование многослойных архитектур в оптоэлектронных устройствах с необходимостью требует химической совместимости контактирующих слоёв, т.е. отсутствия химического взаимодействия между ними. Однако твердофазное спекание спрессованных таблеток из смеси $\text{MAPbI}_3/\text{CuI}$ при сравнительно невысокой температуре 200°C показало нарушение фазового состава данной смеси, что ставит под вопрос химическую совместимость данной пары материалов.

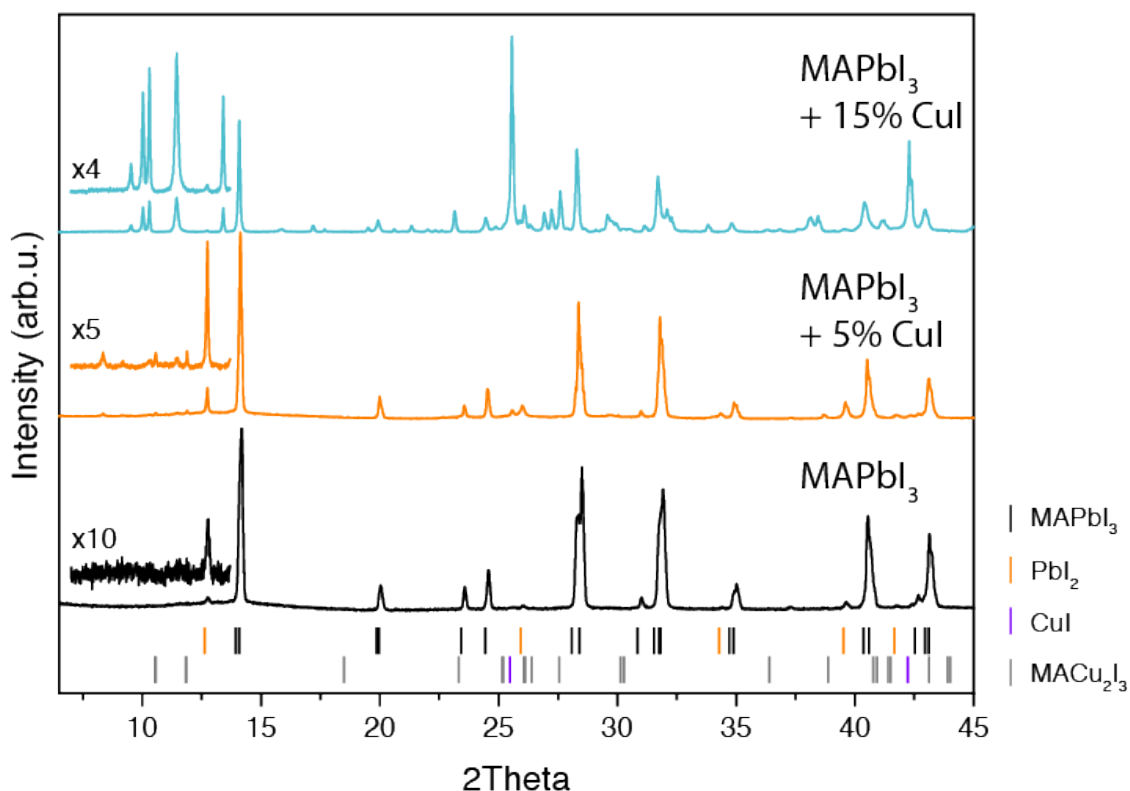


Рисунок 4-52 – Дифрактограммы образцов $\text{MAPbI}_3\text{-xCuI}$, полученные твердофазным спеканием в запаянных в вакууме ампулах при температуре 200°C ; рефлексы, возникающие в диапазоне малых углов, явно демонстрируют химическое взаимодействие между исходными компонентами с образованием новых фаз

Таким образом, полученные данные показывают необходимость переоценки данных литературы по получению солнечных элементов на основе гетероструктуры $\text{CuI}/\text{перовскит}$ с использованием растворных методов нанесения. В отличие от растворных методов, RP-MAGIC предоставляет возможность получать гетероструктуры $\text{CuI}/\text{перовскит}$ с сохранением целостности слоя CuI , однако данные по твердофазному спеканию ставят под сомнение химическую стабильность интерфейса $\text{CuI}/\text{MAPbI}_3$.

4.9.2. Получение перовскитных солнечных элементов с использованием стадии рекристаллизации слоя перовскита в парах I₂

Для оценки эффекта, который рекристаллизация в парах I₂ может оказывать на КПД солнечных элементов, были изготовлены тестовые образцы с архитектурой FTO/TiO₂/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au с использованием стадии обработки I₂ и без неё.

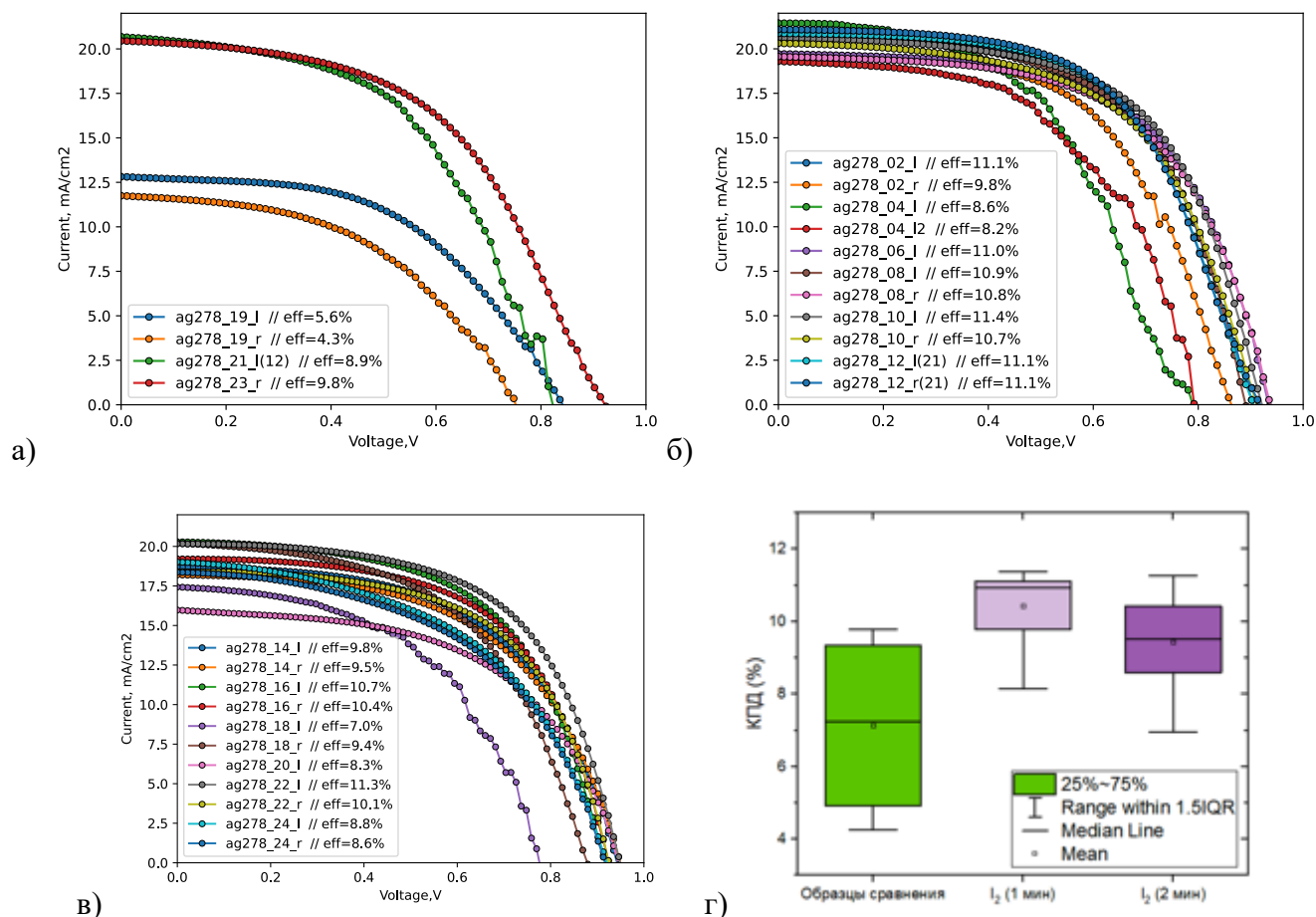


Рисунок 4-53 – Воль-амперные характеристики перовскитных солнечных элементов с архитектурой FTO/TiO₂/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au; а) образцы сравнения, выполненные по стандартной методике, (см. экспериментальную часть), а также образцы, прошедшие рекристаллизацию в насыщенных при комнатной температуре парах I₂ в течение б) 1 мин, в) 2 мин; г) КПД с графиков а, б, в

К сожалению, набранная статистика не позволяет однозначно заключить, оказывает ли рекристаллизация в атмосфере I₂ в данном режиме какой-либо эффект на КПД конечных устройств, поэтому требуются более систематичные исследования в данном направлении.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, демонстрируют, что воздействие молекулярного йода на галогенопленки предоставляет

собой уникальный инструмент, который может быть использован как для контроля концентрации дефектов, так и для направленного контроля микроструктуры тонких поликристаллических плёнок галогеноп्लомбатов. Выбор одного из двух режимов обработки определяется температурой подложки и парциальным давлением молекулярного йода. Важная особенность воздействия молекулярного йода в режиме контроля дефектов заключается в том, что установление равновесия с газовой атмосферой и, следовательно, изменение концентрации дефектов происходит при комнатной температуре без дополнительной термической активации. Частное следствие заключается в невозможности реализовать широко применяемый в других классах материалов подход по закалке определённого состояния с заданным содержанием дефектов. Это же означает, что невозможно легирование материала с закреплением данного эффекта при удалении паров йода из атмосферы над образцом. При превышении некоторого порогового значения парциального давления йода происходит обратимое разрушение галогеноп्लомбатов с образованием полийодидных расплавов, что уже при комнатной температуре активирует рекристаллизацию материала. Возможность проводить рекристаллизацию при комнатной температуре, позволяет избежать потери компонента AX (MAI, FAI, ...), что является актуальной проблемой при использовании отжига при $T > 100^\circ\text{C}$, для получения материала высокого качества. Существование режима рекристаллизации требует учёта данного аспекта при исследовании свойств материала в условиях различных парциальных давлений молекулярного йода во избежание некорректной интерпретации данных.

5. Выводы

- 1) Установлено, что воздействие молекулярного йода на галогеноплюмбаты состава $APbX_3$ ($A = CH_3NH_3^+$, $(NH_2)_2CH^+$, $X = Br^-$, I^-) определяется двумя возможными режимами – режимом контроля содержания точечных дефектов и режимом образованием полииодидных расплавов. Режим контроля содержания дефектов реализуется при $p(I_2) < 6 \cdot 10^{-2}$ мбар при комнатной температуре и обеспечивает обратимое изменение полупроводниковых свойств за счёт изменения концентрации галогенидных вакансий и йода в междоузельных позициях. При $p(I_2) > 6 \cdot 10^{-2}$ мбар происходит частичная и потенциально обратимая ликвация фазы $CH_3NH_3PbI_3$ на поверхности зерен с образованием полииодидных расплавов, при этом наличие жидкой фазы ускоряет массоперенос и приводит к росту зёрен в плёнках гибридных галогеноплюмбатов.
- 2) Разработаны методики низкотемпературного роста зёрен тонких поликристаллических пленок $APbX_3$ и смешанно-анионных галогеноплюмбатов при воздействии на галогеноплюмбаты потоком газовой фазы с контролируемым парциальным давлением йода или растворами йода с заданной концентрацией в неполярных растворителях. Установлены особенности данного подхода в применении к смешанно-катионным и смешанно-анионным галогеноплюмбатам – показано, что твёрдые растворы $CH_3NH_3^+/(NH_2)_2CH^+$ и I^-/Br^- демонстрируют более высокую фазовую стабильность по сравнению с $CH_3NH_3PbI_3$, а соединения с высоким содержанием $(NH_2)_2CH^+$ требуют повышения температуры для активации роста зёрен в силу более высокой температуры плавления соответствующего полииодидного расплава.
- 3) Установлено, что разрушение фазы галогеноплюмбата под действием молекулярного йода обусловлено химическим связыванием молекулярного йода с образованием полииодидных расплавов, который может приводить к росту зёрен с сохранением фазового состава исходного материала или к необратимому разложению галогеноплюмбата с образованием галогенидов свинца в зависимости от температурно-временных параметров процесса обработки.
- 4) Установлено, что деградация перовскитов состава $MAPbI_3$ в электрическом поле происходит посредством формирования метастабильной фазы, близкой по строению к δ -полиморфу $CsPbI_3$.

6. Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю член. корр. РАН, проф. Гудилину Е.А. за определение генерального направления исследований, критическую оценку экспериментальных результатов, конструктивное обсуждение научных проблем, а также личный пример и поддержку. Благодарность Тарасову А.Б. за экспозицию широкому кругу задач как научного, так и ненаучного плана, за создание рабочего коллектива Лаборатории новых материалов для солнечной энергетики (ЛНМСЭ) и поддержание высокого темпа её развития. Коллективу ЛНМСЭ, в частности: Беличу Н.А., Марченко Е.И. Петрову А.А., Удаловой Н.Н., Фатееву С.А. за рабочую атмосферу и взаимовыручку. Студентам ЛНМСЭ Финкельбергу Я.М. и Шнейдерман А.А., а также аспиранту Воронину О.С. за помощь в пробоподготовке и проведение отдельных измерений. Сотруднику лаборатории неорганического материаловедения Елисееву Андрею А. за дидактическое и инструментальное сопровождение совместных экспериментов, знакомство с широким кругом методов физико-химической характеристики материалов, проведение исследований методом просвечивающей электронной микроскопии, ценные научные советы теоретического и практического характера и личный вдохновляющий пример. Сотруднику кафедры неорганической химии Васильеву Р.Б. за содержательное обсуждение и рекомендации по тексту диссертации. Сотруднику исследовательского центра DESY Чумакову А.П. за проведение экспериментов GIWAXS. Сотруднице НИЛ электрохимических методов Комковой М.А. за помощь в проведении электрохимических измерений. Сотруднику лаборатории физико-химии биологических мембран Биологического факультета МГУ Максимову Е.Г. за инструментальное сопровождение части экспериментов по стационарной и время-разрешённой люминесцентной спектроскопии, а также практические советы по сборке модульного люминесцентного микроскопа. Коллективу лаборатории неорганического материаловедения и кафедры неорганической химии за критический анализ и обсуждение настоящей работы на разных её этапах. Сотруднику кафедры неорганической химии Дорофееву С.Г. за помощь в подготовке образцов и ценные советы по физико-химическим методам исследования и электротехнике. Сотруднику кафедры наноматериалов Пояркову А.А. за помощь в изготовлении ячейки для *in situ* измерений в условиях контролируемой газовой атмосферы. Сотруднику кафедры неорганической химии Елисееву Артёму А. за техническую поддержку при проведении экспериментов с заданием газовой атмосферы.

7. Список литературы

- [1] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 17. P. 6050–6051.
- [2] Kim H.-S. et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2012. Vol. 2, № 7436. P. 591.
- [3] NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart [Electronic resource]. 2022. URL: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf>.
- [4] Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C., Yang W.S., Ryu S., Seok S. II. Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells // *Nat. Mater.* 2014. Vol. 13, № 9. P. 897–903.
- [5] Stranks S.D., Nayak P.K., Zhang W., Stergiopoulos T., Snaith H.J. Formation of thin films of organic-inorganic perovskites for high-efficiency solar cells // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 11. P. 3240–3248.
- [6] Zhao Y., Zhu K. Solution Chemistry Engineering toward High-Efficiency Perovskite Solar Cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 23. P. 4175–4186.
- [7] Attfield J.P., Lightfoot P., Morris R.E. Perovskites // *Dalt. Trans.* 2015. Vol. 44, № 23. P. 10541–10542.
- [8] Marinova N., Valero S., Delgado J.L. Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces // *J. Colloid Interface Sci.* Elsevier Inc., 2017. Vol. 488. P. 373–389.
- [9] Li C., Lu X., Ding W., Feng L., Gao Y., Guo Z. Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 2008. Vol. 64, № 6. P. 702–707.
- [10] Travis W., Glover E.N.K.K., Bronstein H., Scanlon D.O., Palgrave R.G. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: A revised system // *Chem. Sci.* Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 7, № 7. P. 4548–4556.
- [11] Green M. a., Ho-Baillie a., Snaith H.J. The emergence of perovskite solar cells // *Nat. Photonics.* Nature Publishing Group, 2014. Vol. 8, № 7. P. 506–514.
- [12] Conings B., Drijkoningen J., Gauquelin N., Babayigit A., D’Haen J., D’Olieslaeger L., Ethirajan A., Verbeeck J., Manca J., Mosconi E., De Angelis F., Boyen H.-G. Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite // *Adv. Energy Mater.* Wiley Online Library, 2015. Vol. 5, № 15. P. 1500477.
- [13] Saliba M., Matsui T., Seo J.-Y.Y., Domanski K., Correa-Baena J.-P.P., Nazeeruddin M.K., Zakeeruddin S.M., Tress W., Abate A., Hagfeldt A., Grätzel M. Cesium-containing triple cation

- perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 9, № 6. P. 1989–1997.
- [14] Saliba M., Matsui T., Domanski K., Seo J.-Y., Ummadisingu A., Zakeeruddin S.M., Correa-Baena J.-P., Tress W.R., Abate A., Hagfeldt A., Gratzel M. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance // *Science (80-.)*. 2016. Vol. 354, № 6309. P. 206–209.
- [15] Rakita Y., Cohen S.R., Kedem N.K., Hodes G., Cahen D. Mechanical properties of APbX₃ (A= Cs or CH₃NH₃; X= I or Br) perovskite single crystals // *Mrs Commun. Cambridge University Press*, 2015. Vol. 5, № 4. P. 623–629.
- [16] Liu X., Fahlman M. Electronic Structure Characterization of Soft Semiconductors // *Adv. Mater. Interfaces. Wiley Online Library*, 2019. Vol. 6, № 16. P. 1900439.
- [17] Rakita Y., Lubomirsky I., Cahen D. When defects become ‘dynamic’: halide perovskites: a new window on materials? // *Mater. Horizons. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 6, № 7. P. 1297–1305.
- [18] Ganose A.M., Savory C.N., Scanlon D.O. Beyond methylammonium lead iodide: prospects for the emergent field of ns 2 containing solar absorbers // *Chem. Commun. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 53, № 1. P. 20–44.
- [19] 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.
- [20] Shen H., Walter D., Wu Y., Fong K.C., Jacobs D.A., Duong T., Peng J., Weber K., White T.P., Catchpole K.R. Monolithic Perovskite/Si Tandem Solar Cells: Pathways to Over 30% Efficiency // *Adv. Energy Mater.* 2020. Vol. 10, № 13.
- [21] Noh J.H., Im S.H., Heo J.H., Mandal T.N., Seok S. II. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells // *Nano Lett.* 2013. Vol. 13, № 4. P. 1764–1769.
- [22] Sadhanala A., Deschler F., Thomas T.H., Dutton S.E., Goedel K.C., Hanusch F.C., Lai M.L., Steiner U., Bein T., Docampo P., Cahen D., Friend R.H. Preparation of single-phase films of CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ with sharp optical band edges // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 15. P. 2501–2505.
- [23] Zakutayev A., Caskey C.M., Fioretti A.N., Ginley D.S., Vidal J., Stevanovic V., Tea E., Lany S. Defect tolerant semiconductors for solar energy conversion // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 7. P. 1117–1125.
- [24] Maughan A.E., Ganose A.M., Bordelon M.M., Miller E.M., Scanlon D.O., Neilson J.R. Defect

- tolerance to intolerance in the vacancy-ordered double perovskite semiconductors Cs₂SnI₆ and Cs₂TeI₆ // *J. Am. Chem. Soc. ACS Publications*, 2016. Vol. 138, № 27. P. 8453–8464.
- [25] Saba M., Cadelano M., Marongiu D., Chen F., Sarritzu V., Sestu N., Figus C., Aresti M., Piras R., Geddo Lehmann A., Cannas C., Musinu A., Quochi F., Mura A., Bongiovanni G. Correlated electron-hole plasma in organometal perovskites. // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2014. Vol. 5, № May. P. 5049.
- [26] Brenner T.M., Egger D.A., Kronik L., Hodes G., Cahen D. Hybrid organic—inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties // *Nat. Rev. Mater. Macmillan Publishers Limited*, 2016. Vol. 1, № 1. P. 15007.
- [27] Jacobsson J.T., Correa Baena J.P., Pazoki M., Saliba M., Schenk K., Grätzel M., Hagfeldt A. An exploration of the compositional space for mixed lead halogen perovskites for high efficiency devices // *Energy Environ. Sci.* 2016. Vol. 41, № 0. P. 1–35.
- [28] Liu Y., Yang Z., Cui D., Ren X., Sun J., Liu X., Zhang J., Wei Q., Fan H., Yu F., Zhang X., Zhao C., Liu S.F. Two-Inch-Sized Perovskite CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) Crystals: Growth and Characterization // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27, № 35. P. 5176–5183.
- [29] Kitazawa N., Watanabe Y., Nakamura Y. Optical properties of CH₃NH₃PbX₃ (X= halogen) and their mixed-halide crystals // *J. Mater. Sci. Springer*, 2002. Vol. 37, № 17. P. 3585–3587.
- [30] Comin R., Walters G., Thibau E.S., Voznyy O., Lu Z.-H., Sargent E.H. Structural, optical, and electronic studies of wide-bandgap lead halide perovskites // *J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 3, № 34. P. 8839–8843.
- [31] Dunlap-Shohl W.A., Zhou Y., Padture N.P., Mitzi D.B. Synthetic Approaches for Halide Perovskite Thin Films: review-article // *Chem. Rev. American Chemical Society*, 2019. Vol. 119, № 5. P. 3193–3295.
- [32] Saliba M., Correa-Baena J.-P., Wolff C.M., Stolterfoht M., Phung N., Albrecht S., Neher D., Abate A. 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.
- [33] Zhang H., Li D., Cheng J., Lin F., Mao J., Jen A., Grätzel M., Choy W.C.H. Room Temperature Formation of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites: Design of Nanostructured and Highly Reactive Intermediates // *J. Mater. Chem. A.* 2016. P. 3599–3608.
- [34] Zhu P., Gu S., Shen X., Xu N., Tan Y., Zhuang S., Deng Y., Lu Z., Wang Z., Zhu J. Direct Conversion of Perovskite Thin Films into Nanowires with Kinetic Control for Flexible Optoelectronic Devices // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16, № 2. P. 871–876.
- [35] Manser J.S., Reid B., Kamat P. V. Evolution of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskite from

- Solid-State Iodoplumbate Complexes // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119, № 30. P. 17065–17073.
- [36] Long M., Zhang T., Chai Y., Ng C.-F., Mak T.C.W., Xu J., Yan K. Nonstoichiometric acid–base reaction as reliable synthetic route to highly stable CH₃NH₃PbI₃ perovskite film // *Nat. Commun.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 7. P. 13503.
- [37] Bae S., Han S.J., Shin T.J., Jo W.H. Two different mechanisms of CH₃NH₃PbI₃ film formation in one-step deposition and its effect on photovoltaic properties of OPV-type perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3, № 47. P. 23964–23972.
- [38] Chan Choi Y., Lee S.W., Jo H.J., Kim D.-H., Sung S.-J. Controlled growth of organic–inorganic hybrid CH₃NH₃PbI₃ perovskite thin films from phase-controlled crystalline powders // *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6, № 106. P. 104359–104365.
- [39] Park N.-G. Nonstoichiometric Adduct Approach for High-Efficiency Perovskite Solar Cells // *Inorg. Chem*. 2017. Vol. 56, № 1. P. 3–10.
- [40] Wu Y., Islam A., Yang X., Qin C., Liu J., Zhang K., Peng W., Han L. Retarding the crystallization of PbI₂ for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition // *Energy Environ. Sci*. 2014. Vol. 7, № 9. P. 2934.
- [41] Chang X., Li W., Chen H., Zhu L., Liu H., Geng H., Xiang S., Liu J., Zheng X., Yang Y.-L., Yang S. Colloidal Precursor-induced Growth of Ultra-even CH₃NH₃PbI₃ for High-Performance Paintable Carbon-based Perovskite Solar Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. P. acsami.6b09925.
- [42] Ahn N., Son D.-Y., Jang I.-H., Kang S.M., Choi M., Park N.-G. Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide // *J. Am. Chem. Soc*. 2015. Vol. 137, № 27. P. 8696–8699.
- [43] Lee J.-W., Kim H.-S., Park N.-G. Lewis Acid–Base Adduct Approach for High Efficiency Perovskite Solar Cells // *Acc. Chem. Res*. 2016. Vol. 49, № 2. P. 311–319.
- [44] Jo Y., Oh K.S., Kim M., Kim K.H., Lee H., Lee C.W., Kim D.S. High Performance of Planar Perovskite Solar Cells Produced from PbI₂(DMSO) and PbI₂(NMP) Complexes by Intramolecular Exchange // *Adv. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 3, № 10. P. 1–7.
- [45] Wu C., Zheng X., Yang Q., Yan Y., Sanghadasa M., Priya S. Crystallization of HC(NH₂)₂PbI₃ Black Polymorph by Solvent Intercalation for Low Temperature Solution Processing of Perovskite Solar Cells // *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120, № 47. P. 26710–26719.
- [46] Cao J., Jing X., Yan J., Hu C., Chen R., Yin J., Li J., Zheng N. Identifying the Molecular Structures of Intermediates for Optimizing the Fabrication of High-Quality Perovskite Films // *J. Am. Chem. Soc*. 2016. Vol. 138, № 31. P. 9919–9926.

- [47] Guo X., McCleese C., Kolodziej C., Samia A.C.S., Zhao Y., Burda C. Identification and characterization of the intermediate phase in hybrid organic–inorganic MAPbI₃ perovskite // *Dalt. Trans.* 2016. Vol. 45, № 9. P. 3806–3813.
- [48] Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites // *Science* (80-.). American Association for the Advancement of Science, 2012. Vol. 338, № 6107. P. 643–647.
- [49] Petrov A.A., Belich N.A., Grishko A.Y., Stepanov N.M., Dorofeev S.G., Maksimov E.G., Shevelkov A. V, Zakeeruddin S.M., Graetzel M., Tarasov A.B., Goodilin E.A. A new formation strategy of hybrid perovskites via room temperature reactive polyiodide melts // *Mater. Horiz.* 2017. Vol. 4, № 4. P. 625–632.
- [50] Turkevych I., Kazaoui S., Belich N.A., Grishko A.Y., Fateev S.A., Petrov A.A., Urano T., Aramaki S., Kosar S., Kondo M., Goodilin E.A., Graetzel M., Tarasov A.B. Strategic advantages of reactive polyiodide melts for scalable perovskite photovoltaics // *Nat. Nanotechnol.* Springer US, 2019. Vol. 14, № 1. P. 57–63.
- [51] Belich N.A., Petrov A.A., Rudnev P.O., Stepanov N.M., Turkevych I., Goodilin E.A., Tarasov A.B. 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.
- [52] Yang W.S., Noh J.H., Jeon N.J., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S.I. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange // *Science* (80-.). 2015. Vol. 348, № 6240. P. 1234–1237.
- [53] Wang Y., Shi Y., Xin G., Lian J., Shi J. Two-Dimensional van der Waals Epitaxy Kinetics in a Three-Dimensional Perovskite Halide // *Cryst. Growth Des.* 2015. Vol. 15, № 10. P. 4741–4749.
- [54] Dualeh A., Tétreault N., Moehl T., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* Wiley Online Library, 2014. Vol. 24, № 21. P. 3250–3258.
- [55] Saliba M., Tan K.W., Sai H., Moore D.T., Scott T., Zhang W., Estro L. a, Wiesner U., Snaith H.J. Influence of Thermal Processing Protocol upon the Crystallization and Photovoltaic Performance of Organic – Inorganic Lead Trihalide Perovskites // *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118, № 30. P. 17171–17177.
- [56] Eperon G.E., Burlakov V.M., Docampo P., Goriely A., Snaith H.J. Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells // *Adv. Funct. Mater.* 2014. Vol. 24, № 1. P. 151–157.
- [57] Ye J., Zheng H., Zhu L., Zhang X., Jiang L., Chen W., Liu G., Pan X., Dai S. High-temperature

- shaping perovskite film crystallization for solar cell fast preparation // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. Elsevier, 2017. Vol. 160, № July 2016. P. 60–66.
- [58] Song Z., Wathage S.C., Phillips A.B., Tompkins B.L., Ellingson R.J., Heben M.J. Impact of Processing Temperature and Composition on the Formation of Methylammonium Lead Iodide Perovskites // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27, № 13. P. 4612–4619.
- [59] Xiao Z., Dong Q., Bi C., Shao Y., Yuan Y., Huang J. Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26, № 37. P. 6503–6509.
- [60] Kim H.-S., Park N.-G. Importance of tailoring lattice strain in halide perovskite crystals // *NPG Asia Mater.* Nature Publishing Group, 2020. Vol. 12, № 1. P. 1–14.
- [61] Son D.-Y., Lee J.-W., Choi Y.J., Jang I.-H., Lee S., Yoo P.J., Shin H., Ahn N., Choi M., Kim D., Park N.-G. Self-formed grain boundary healing layer for highly efficient CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells // *Nat. Energy*. 2016. Vol. 1, № 7. P. 16081.
- [62] Byranvand M.M., Song S., Pyeon L., Kang G., Lee G.-Y., Park T. Simple Post Annealing-Free Method for Fabricating Uniform, Large Grain-Sized, and Highly Crystalline Perovskite Films // *Nano Energy*. Elsevier, 2017.
- [63] Chen C., Cheng Y., Dai Q., Song H. Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition of TiO₂ Thin Films and Their Perovskite Solar Cell Applications // *Nat. Publ. Gr.* Nature Publishing Group, 2015. № June. P. 1–12.
- [64] Hsieh T.Y., Huang C.K., Su T.-S., Hong C.-Y., Wei T.-C. Crystal Growth and Dissolution of Methylammonium Lead Iodide Perovskite in Sequential Deposition: Correlation between Morphology Evolution and Photovoltaic Performance // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9, № 10. P. 8623–8633.
- [65] Ummadisingu A., Grätzel M. Revealing the detailed path of sequential deposition for metal halide perovskite formation // *Sci. Adv.* American Association for the Advancement of Science, 2018. Vol. 4, № 2. P. e1701402.
- [66] Yin W.-J., Yang J.-H., Kang J., Yan Y., Wei S.-H. Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3, № 17. P. 8926–8942.
- [67] Tidhar Y., Edri E., Weissman H., Zohar D., Hodes G., Cahen D., Rybtchinski B., Kirmayer S. Crystallization of methyl ammonium lead halide perovskites: Implications for photovoltaic applications // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 38. P. 13249–13256.
- [68] Dang Y., Liu Y., Sun Y., Yuan D., Liu X., Lu W., Liu G., Xia H., Tao X. Bulk crystal growth of hybrid perovskite material CH₃NH₃PbI₃ // *CrystEngComm*. Royal Society of Chemistry, 2015.

Vol. 17, № 3. P. 665–670.

- [69] Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 15. P. 9019–9038.
- [70] Maculan G., Sheikh A.D., Abdelhady A.L., Saidaminov M.I., Haque M.A., Murali B., Alarousu E., Mohammed O.F., Wu T., Bakr O.M. CH₃NH₃PbCl₃ Single Crystals: Inverse Temperature Crystallization and Visible-Blind UV-Photodetector // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 19. P. 3781–3786.
- [71] Saidaminov M.I., Abdelhady A.L., Maculan G., Bakr O.M. Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth // *Chem. Commun. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 51, № 100. P. 17658–17661.
- [72] Fateev S.A., Petrov A.A., Ordinartsev A.A., Grishko A.Y., Goodilin E.A., Tarasov A.B. Universal Strategy of 3D and 2D Hybrid Perovskites Single Crystal Growth via In Situ Solvent Conversion // *Chem. Mater.* 2020. Vol. 32, № 22. P. 9805–9812.
- [73] Pantelides S.T. The electronic structure of impurities and other point defects in semiconductors // *Rev. Mod. Phys. APS*, 1978. Vol. 50, № 4. P. 797.
- [74] Stoneham A.M. Theory of defects in solids: electronic structure of defects in insulators and semiconductors. Oxford University Press, 2001.
- [75] Queisser H.J., Haller E.E. Defects in semiconductors: some fatal, some vital // *Science* (80-). American Association for the Advancement of Science, 1998. Vol. 281, № 5379. P. 945–950.
- [76] Goodenough J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites // *Reports Prog. Phys. IOP Publishing*, 2004. Vol. 67, № 11. P. 1915.
- [77] Malavasi L., Fisher C.A.J., Islam M.S. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2010. Vol. 39, № 11. P. 4370–4387.
- [78] Yang M., Zhou Y., Zeng Y., Jiang C.S., Padture N.P., Zhu K. Square-Centimeter Solution-Processed Planar CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 15% // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27, № 41. P. 6363–6370.
- [79] Stranks S.D., Eperon G.E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M.J.P., Leijtens T., Herz L.M., Petrozza A., Snaith H.J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber // *Science* (80-). 2013. Vol. 342, № 6156. P. 341–344.
- [80] Xing G., Mathews N., Sun S., Lim S.S., Lam Y.M., Gratzel M., Mhaisalkar S., Sum T.C. Long-

- Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃ // *Science* (80-.). 2013. Vol. 342, № 6156. P. 344–347.
- [81] De Wolf S., Holovsky J., Moon S.-J., Löper P., Niesen B., Ledinsky M., Haug F.-J., Yum J.-H., Ballif C. 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] Kim J., Lee S.-H., Lee J.H., Hong K.-H. The Role of Intrinsic Defects in Methylammonium Lead Iodide Perovskite // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 8. P. 1312–1317.
- [83] Yin W.-J., Shi T., Yan Y. Unusual defect physics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell absorber // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104, № 6. P. 063903/1-063903/4.
- [84] Agiorgousis M.L., Sun Y.-Y., Zeng H., Zhang S. Strong Covalency-Induced Recombination Centers in Perovskite Solar Cell Material CH₃NH₃PbI₃ // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2014. Vol. 136, № 41. P. 14570–14575.
- [85] Walsh A., Scanlon D.O., Chen S., Gong X.G., Wei S.H. Self-regulation mechanism for charged point defects in hybrid halide perovskites // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 6. P. 1791–1794.
- [86] Eames C., Frost J.M., Barnes P.R.F., O'Regan B.C., Walsh A., Islam M.S. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6, № May. P. 7497.
- [87] Buin A., Pietsch P., Xu J., Voznyy O., Ip A.H., Comin R., Sargent E.H. Materials processing routes to trap-free halide perovskites // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 11. P. 6281–6286.
- [88] Xu J., Buin A., Ip A.H., Li W., Voznyy O., Comin R., Yuan M., Jeon S., Ning Z., McDowell J.J., Kanjanaboos P., Sun J.-P., Lan X., Quan L.N., Kim D.H., Hill I.G., Maksymovych P., Sargent E.H. Perovskite–fullerene hybrid materials suppress hysteresis in planar diodes // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2015. Vol. 6, № May. P. 7081.
- [89] Buin A., Comin R., Xu J., Ip A.H., Sargent E.H. Halide-dependent electronic structure of organolead perovskite materials // *Chem. Mater. ACS Publications*, 2015. Vol. 27, № 12. P. 4405–4412.
- [90] Meggiolaro D., Mosconi E., De Angelis F., Angelis F. De. Modeling the Interaction of Molecular Iodine with MAPbI₃: A Probe of Lead-Halide Perovskites Defect Chemistry // *ACS Energy Lett.* 2018. Vol. 3, № 2. P. 447–451.
- [91] Shi T., Yin W.-J., Hong F., Zhu K., Yan Y. Unipolar self-doping behavior in perovskite CH₃NH₃PbBr₃ // *Appl. Phys. Lett. AIP Publishing LLC*, 2015. Vol. 106, № 10. P. 103902.
- [92] 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.

- [93] Bi C., Shao Y., Yuan Y., Xiao Z., Wang C., Gao Y., Huang J. Understanding the formation and evolution of interdiffusion grown organolead halide perovskite thin films by thermal annealing // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 2, № 43. P. 18508–18514.
- [94] Dong Q., Fang Y., Shao Y., Mulligan P., Qiu J., Cao L., Huang J. Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals // *Science* (80-.). 2015. Vol. 347, № 6225. P. 967–970.
- [95] Adinolfi V., Yuan M., Comin R., Thibau E.S., Shi D., Saidaminov M.I., Kanjanaboos P., Kopilovic D., Hoogland S., Lu Z.-H., others. The in-gap electronic state spectrum of methylammonium lead iodide single-crystal perovskites // *Adv. Mater. Wiley Online Library*, 2016. Vol. 28, № 17. P. 3406–3410.
- [96] Shao Y., Xiao Z., Bi C., Yuan Y., Huang J. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar heterojunction solar cells // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2014. Vol. 5. P. 1–7.
- [97] Jin H., Debroye E., Keshavarz M., Scheblykin I.G., Roeffaers M.B.J., Hofkens J., Steele J.A. It's a trap! on the nature of localised states and charge trapping in lead halide perovskites // *Mater. Horizons. Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 7, № 2. P. 397–410.
- [98] Cohen A. V., Egger D.A., Rappe A.M., Kronik L. Breakdown of the static picture of defect energetics in halide perovskites: the case of the Br vacancy in CsPbBr_3 // *J. Phys. Chem. Lett. ACS Publications*, 2019. Vol. 10, № 16. P. 4490–4498.
- [99] Li W., Liu J., Bai F., Zhang H., Prezhdo O. V. Hole Trapping by Iodine Interstitial Defects Decreases Free Carrier Losses in Perovskite Solar Cells : a Time-Domain Ab Initio Study Hole Trapping by Iodine Interstitial Defects Decreases Free Carrier Losses in Perovskite Solar Cells : a Time-Domain Ab In. 2017.
- [100] Li W., Sun Y.-Y., Li L., Zhou Z., Tang J., Prezhdo O. V. Control of charge recombination in perovskites by oxidation state of halide vacancy // *J. Am. Chem. Soc. ACS Publications*, 2018. Vol. 140, № 46. P. 15753–15763.
- [101] Minns J.L., Zajdel P., Chernyshov D., Van Beek W., Green M.A. Structure and interstitial iodide migration in hybrid perovskite methylammonium lead iodide // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2017. Vol. 8, № May. P. 1–5.
- [102] Senocrate A., Moudrakovski I., Kim G.Y., Yang T.-Y., Gregori G., Grätzel M., Maier J. The Nature of Ion Conduction in Methylammonium Lead Iodide: A Multimethod Approach // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 27. P. 7755–7759.

- [103] Meggiolaro D., De Angelis F. First-principles modeling of defects in lead halide perovskites: best practices and open issues // ACS Energy Lett. ACS Publications, 2018. Vol. 3, № 9. P. 2206–2222.
- [104] Tong C.-J., Li L., Liu L.-M., Prezhdo O. V. Synergy between ion migration and charge carrier recombination in metal-halide perovskites // J. Am. Chem. Soc. ACS Publications, 2020. Vol. 142, № 6. P. 3060–3068.
- [105] Liu L., Fang W.H., Long R., Prezhdo O. V. Lewis Base Passivation of Hybrid Halide Perovskites Slows Electron-Hole Recombination: Time-Domain Ab Initio Analysis // J. Phys. Chem. Lett. 2018. Vol. 9, № 5. P. 1164–1171.
- [106] Juarez-Perez E.J., Ono L.K., Maeda M., Jiang Y., Hawash Z., Qi Y. 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.
- [107] Song Z., Wang C., Phillips A.B., Grice C.R., Zhao D., Yu Y., Chen C., Li C., Yin X., Ellingson R.J., Heben M.J., Yan Y. Probing the origins of photodegradation in organic-inorganic metal halide perovskites with time-resolved mass spectrometry // Sustain. Energy Fuels. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 2, № 11. P. 2460–2467.
- [108] Dawood R.I., Forty A.J., Tubbs M.R. The photodecomposition of lead iodide // Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci. The Royal Society London, 1965. Vol. 284, № 1397. P. 272–288.
- [109] 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.
- [110] Li J., Dong Q., Li N., Wang L. Direct Evidence of Ion Diffusion for the Silver-Electrode-Induced Thermal Degradation of Inverted Perovskite Solar Cells // Adv. Energy Mater. 2017. P. 1602922.
- [111] Ming W., Du M.H., Chen S. Chemical instability leads to unusual chemical-potential-independent defect formation and diffusion in perovskite solar cell material CH₃NH₃PbI₃ // J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 4. P. 16975–16981.
- [112] Lee J.W., Kim S.G., Yang J.M., Yang Y., Park N.G. Verification and mitigation of ion migration in perovskite solar cells // APL Mater. 2019. Vol. 7, № 4.
- [113] Kim S., Bae S., Lee S.-W., Cho K., Lee K.D., Kim H., Park S., Kwon G., Ahn S.-W., Lee H.-M., Kang Y., Lee H.-S., Kim D. Relationship between ion migration and interfacial degradation of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells under thermal conditions // Sci. Rep. Springer US, 2017. Vol. 7, № 1. P. 1200.

- [114] Kim G.Y., Senocrate A., Yang T.Y., Gregori G., Grätzel M., Maier J. Large tunable photoeffect on ion conduction in halide perovskites and implications for photodecomposition // *Nat. Mater.* Springer US, 2018. Vol. 17, № 5. P. 445–449.
- [115] Yang T.-Y., Gregori G., Pellet N., Grätzel M., Maier J. The Significance of Ion Conduction in a Hybrid Organic-Inorganic Lead-Iodide-Based Perovskite Photosensitizer // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 27. P. 7905–7910.
- [116] Kuku T.A. Ionic transport and galvanic cell discharge characteristics of CuPbI₃ thin films // *Thin Solid Films.* Elsevier, 1998. Vol. 325, № 1–2. P. 246–250.
- [117] Narayan R.L., Suryanarayana S. V. Transport properties of the perovskite-type halides // *Mater. Lett.* Elsevier, 1991. Vol. 11, № 8–9. P. 305–308.
- [118] Mizusaki J., Arai K., Fueki K. Ionic conduction of the perovskite-type halides // *Solid State Ionics.* Elsevier, 1983. Vol. 11, № 3. P. 203–211.
- [119] Pellet N., Teuscher J., Maier J., Grätzel M. Transforming Hybrid Organic Inorganic Perovskites by Rapid Halide Exchange // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27, № 6. P. 2181–2188.
- [120] Chem J.M., Starke U., Gr M., Maier J., Senocrate A., Acartürk T., Kim G.Y., Merkle R., Starke U., Grätzel M., Maier J. Interaction of oxygen with halide perovskites // *J. Mater. Chem. A.* Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 6. P. 10847–10855.
- [121] Bi E., Chen H., Xie F., Wu Y., Chen W., Su Y., Islam A., Grätzel M., Yang X., Han L. Diffusion engineering of ions and charge carriers for stable efficient perovskite solar cells // *Nat. Commun.* 2017. Vol. 8. P. 1–7.
- [122] Bai S., Yuan Z., Gao F. Colloidal metal halide perovskite nanocrystals: synthesis, characterization, and applications // *J. Mater. Chem. C.* Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 4, № 18. P. 3898–3904.
- [123] Solis-Ibarra D., Smith I.C., Karunadasa H.I. Post-synthetic halide conversion and selective halogen capture in hybrid perovskites // *Chem. Sci.* Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 6, № 7. P. 4054–4059.
- [124] Snaith H.J., Abate A., Ball J.M., Eperon G.E., Leijtens T., Noel N.K., Stranks S.D., Wang J.T.-W., Wojciechowski K., Zhang W. Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 9. P. 1511–1515.
- [125] Unger E.L., Hoke E.T., Bailie C.D., Nguyen W.H., Bowring A.R., Heumüller T., Christoforo M.G., McGehee M.D. Hysteresis and transient behavior in current--voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells // *Energy Environ. Sci.* Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 7, № 11. P. 3690–3698.

- [126] Li X., Wang Y., Tai M., Zhao X., Gu Y., Han J., Shen H., Li J., Lin H. New insight into origin of hysteresis behavior in perovskite solar cells // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018.
- [127] Cave J.M., Courtier N.E., Blakborn I.A., Jones T.W., Ghosh D., Anderson K.F., Lin L., Dijkhoff A.A., Wilson G.J., Feron K., Saiful Islam M., Foster J.M., Richardson G., Walker A.B., others. Deducing transport properties of mobile vacancies from perovskite solar cell characteristics // *J. Appl. Phys.* AIP Publishing LLC, 2020. Vol. 128, № 18. P. 184501.
- [128] DeQuilettes D.W., Zhang W., Burlakov V.M., Graham D.J., Leijtens T., Osherov A., Bulović V., Snaith H.J., Ginger D.S., Stranks S.D. Photo-induced halide redistribution in organic–inorganic perovskite films // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7. P. 11683.
- [129] Tian Y., Peter M., Unger E., Abdellah M., Zheng K., Pullerits T., Yartsev A., Sundström V., Scheblykin I.G. 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.
- [130] Mathew P.S., Samu G.F., Janáky C., Kamat P. V. 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.
- [131] Hoke E.T., Slotcavage D.J., Dohner E.R., Bowring A.R., Karunadasa H.I., McGehee M.D. Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics // *Chem. Sci.* Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 6, № 1. P. 613–617.
- [132] Brennan M.C., Draguta S., Kamat P. V., Kuno M. Light-Induced Anion Phase Segregation in Mixed Halide Perovskites // *ACS Energy Lett.* 2018. Vol. 3, № 1. P. 204–213.
- [133] Galisteo-López J.F., Anaya M., Calvo M.E., Míguez H. Environmental effects on the photophysics of organic-inorganic halide perovskites // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 12. P. 2200–2205.
- [134] Fang H.-H., Adjokatse S., Wei H., Yang J., Blake G.R., Huang J., Even J., Loi M.A. Ultrahigh sensitivity of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals to environmental gases // *Sci. Adv.* American Association for the Advancement of Science, 2016. Vol. 2, № 7. P. e1600534.
- [135] Motti S.G., Gandini M., Barker A.J., Ball J.M., Srimath Kandada A.R., Petrozza A. Photoinduced emissive trap states in lead halide perovskite semiconductors // *ACS Energy Lett.* ACS Publications, 2016. Vol. 1, № 4. P. 726–730.
- [136] Aristidou N., Eames C., Sanchez-Molina I., Bu X., Kosco J., Saiful Islam M., Haque S.A. 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.

- [137] Ouyang Y., Li Y., Zhu P., Li Q., Gao Y., Tong J., Shi L., Zhou Q., Ling C., Chen Q., Deng Z., Tan H., Deng W., Wang J. 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.
- [138] Aristidou N., Sanchez-Molina I., Chotchuangchutchaval T., Brown M., Martinez L., Rath T., Haque S.A. 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.
- [139] Bryant D., Aristidou N., Pont S., Sanchez-Molina I., Chotchunangatchaval T., Wheeler S., Durrant J.R., Haque S.A. 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.
- [140] Leguy A.M.A., Hu Y., Campoy-Quiles M., Alonso M.I., Weber O.J., Azarhoosh P., van Schilfgaarde M., Weller M.T., Bein T., Nelson J., Docampo P., Barnes P.R.F. Reversible Hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in Films, Single Crystals, and Solar Cells // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27, № 9. P. 3397–3407.
- [141] Müller C., Glaser T., Plogmeyer M., Sendner M., Döring S., Bakulin A.A., Brzuska C., Scheer R., Pshenichnikov M.S., Kowalsky W., Pucci A., Lovrinčić R. Water Infiltration in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: Fast and Inconspicuous // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27, № 22. P. 7835–7841.
- [142] Brenes R., Guo D., Osherov A., Noel N.K., Eames C., Hutter E.M., Pathak S.K., Niroui F., Friend R.H., Islam M.S., Snaith H.J., Bulović V., Savenije T.J., Stranks S.D. Metal Halide Perovskite Polycrystalline Films Exhibiting Properties of Single Crystals // *Joule*. 2017. Vol. 1, № 1. P. 155–167.
- [143] Howard J.M., Tennyson E.M., Barik S., Szostak R., Waks E., Toney M.F., Nogueira A.F., Neves B.R.A., Leite M.S. Humidity-induced photoluminescence hysteresis in variable Cs/Br ratio hybrid perovskites // *J. Phys. Chem. Lett. ACS Publications*, 2018. Vol. 9, № 12. P. 3463–3469.
- [144] Yang J., Siempelkamp B.D., Liu D., Kelly T.L. Investigation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques // *ACS Nano*. 2015. Vol. 9, № 2. P. 1955–1963.
- [145] You J., Yang Y. (Michael), Hong Z., Song T.-B., Meng L., Liu Y., Jiang C., Zhou H., Chang W.-H., Li G., Yang Y. Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105, № 18. P. 183902.

- [146] Huang J., Tan S., Lund P., Zhou H. Impact of H₂O on organic-inorganic hybrid perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2017. P. 0–53.
- [147] Li C., Guerrero A., Zhong Y., Gräser A., Luna C.A.M., Köhler J., Bisquert J., Hildner R., Huettnner S. Real-Time Observation of Iodide Ion Migration in Methylammonium Lead Halide Perovskites // *Small*. 2017. Vol. 13, № 42. P. 1–10.
- [148] Wang S., Jiang Y., Juarez-Perez E.J., Ono L.K., Qi Y. Accelerated degradation of methylammonium lead iodide perovskites induced by exposure to iodine vapour // *Nat. Energy*. 2016. Vol. 2, № 1. P. 16195.
- [149] Zohar A., Levine I., Gupta S., Davidson O., Azulay D., Millo O., Balberg I., Hodes G., Cahen D. What Is the Mechanism of MAPbI₃ p-Doping by I₂? Insights from Optoelectronic Properties // *ACS Energy Lett.* 2017. Vol. 2, № 10. P. 2408–2414.
- [150] Zhao Y., Zhu K. Optical bleaching of perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ through room-temperature phase transformation induced by ammonia. // *Chem. Commun. (Camb)*. 2014. Vol. 50, № 13. P. 1605–1607.
- [151] Sasmal S., Sinha A., Donnadieu B., Pala R.G.S., Sivakumar S., Valiyaveetil S. Volatility and Chain Length Interplay of Primary Amines: Mechanistic Investigation on the Stability and Reversibility of Ammonia-Responsive Hybrid Perovskites // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. Vol. 10, № 7. P. 6711–6718.
- [152] Wu P., He Q., Zhu D., Jiang H., Jiao Z., Zhang Y., Xu W., Fu Y., Cao H., Cheng J. Highly efficient fluorescent and colorimetric sensing of organic amine vapors based on Organometal halide perovskite nanostructures // *Anal. Methods*. 2017.
- [153] Zhou Z., Wang Z., Zhou Y., Pang S., Wang D., Xu H., Liu Z., Padture N.P., Cui G. Methylamine-Gas-Induced Defect-Healing Behavior of CH₃NH₃PbI₃ Thin Films for Perovskite Solar Cells // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 33. P. 9705–9709.
- [154] Chen H., Ye F., Tang W., He J., Yin M., Wang Y., Xie F., Bi E., Yang X., Grätzel M., Han L. A solvent- and vacuum-free route to large-area perovskite films for efficient solar modules // *Nature*. Nature Publishing Group, 2017. Vol. 550, № 7674. P. 92–95.
- [155] Zhang Y., Zhou Z., Ji F., Li Z., Cui G., Gao P., Oveisi E., Nazeeruddin M.K., Pang S. Trash into treasure: FAPbI₃ polymorph stabilized MAPbI₃ perovskite with power conversion efficiency beyond 21% // *Adv. Mater. Wiley Online Library*, 2018. Vol. 30, № 22. P. 1707143.
- [156] Chen Z., Turedi B., Alsalloum A., Yang C., Zheng X., Gereige I., AlSaggaf A., Mohammed O.F., Bakr O.M. Single-Crystal MAPbI₃ Perovskite Solar Cells Exceeding 21% Power Conversion Efficiency // *ACS Energy Lett.* 2019. P. acsenergylett.9b00847.

- [157] Peng W. et al. Solution-Grown Monocrystalline Hybrid Perovskite Films for Hole-Transporter-Free Solar Cells // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28, № 17. P. 3383–3390.
- [158] 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.
- [159] Chen B., Rudd P.N., Yang S., Yuan Y., Huang J. Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 48, № 14. P. 3842–3867.
- [160] Li Y., Wu H., Qi W., Zhou X., Li J., Cheng J., Zhao Y., Li Y., Zhang X. Passivation of defects in perovskite solar cell: From a chemistry point of view // *Nano Energy.* Elsevier Ltd, 2020. Vol. 77, № July. P. 105237.
- [161] Uratani H., Yamashita K. Charge carrier trapping at surface defects of perovskite solar cell absorbers: a first-principles study // *J. Phys. Chem. Lett.* ACS Publications, 2017. Vol. 8, № 4. P. 742–746.
- [162] Meggiolaro D., Motti S.G., Mosconi E., Barker A.J., Ball J., Andrea Riccardo Perini C., Deschler F., Petrozza A., De Angelis F. Iodine chemistry determines the defect tolerance of lead-halide perovskites // *Energy Environ. Sci.* Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 11, № 3. P. 702–713.
- [163] Meggiolaro D., Mosconi E., De Angelis F. Formation of Surface Defects Dominates Ion Migration in Lead-Halide Perovskites // *ACS Energy Lett.* 2019. Vol. 4, № 3. P. 779–785.
- [164] de Quilletes D.W., Vorpahl S.M., Stranks S.D., Nagaoka H., Eperon G.E., Ziffer M.E., Snaith H.J., Ginger D.S. Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells // *Science (80-.)*. 2015. Vol. 348, № 6235. P. 683–686.
- [165] Noel N.K., Abate A., Stranks S.D., Parrott E.S., Burlakov V.M., Goriely A., Snaith H.J. Enhanced photoluminescence and solar cell performance via Lewis base passivation of organic-inorganic lead halide perovskites // *ACS Nano.* 2014. Vol. 8, № 10. P. 9815–9821.
- [166] Braly I.L., Dequillettes D.W., Pazos-Outón L.M., Burke S., Ziffer M.E., Ginger D.S., Hillhouse H.W. Hybrid perovskite films approaching the radiative limit with over 90% photoluminescence quantum efficiency // *Nat. Photonics.* Springer US, 2018. Vol. 12, № 6. P. 355–361.
- [167] Domanski K., Correa-Baena J.P., Mine N., Nazeeruddin M.K., Abate A., Saliba M., Tress W., Hagfeldt A., Grätzel M. Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells // *ACS Nano.* 2016. Vol. 10, № 6. P. 6306–6314.
- [168] Tumen-Ulzii G., Qin C., Matsushima T., Leyden M.R., Balijipalli U., Klotz D., Adachi C. Understanding the Degradation of Spiro-OMeTAD-Based Perovskite Solar Cells at High Temperature // *Sol. RRL.* Wiley Online Library, 2020. Vol. 4, № 10. P. 2000305.

- [169] Besleaga C., Abramiuc L.E., Stancu V., Tomulescu A.G., Sima M., Trinca L., Plugaru N., Pintilie L., Nemnes G.A., Iliescu M., Svavarsson H.G., Manolescu A., Pintilie I. Iodine Migration and Degradation of Perovskite Solar Cells Enhanced by Metallic Electrodes // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7, № 24. P. 5168–5175.
- [170] Chen J., Lee D., Park N.G. Stabilizing the Ag Electrode and Reducing J-V Hysteresis through Suppression of Iodide Migration in Perovskite Solar Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9, № 41. P. 36338–36349.
- [171] Yamilova O.R., Danilov A. V, Mangrulkar M., Fedotov Y.S., Luchkin S.Y., Babenko S.D., Bredikhin S.I., Aldoshin S.M., Stevenson K.J., Troshin P.A. Reduction of methylammonium cations as a major electrochemical degradation pathway in MAPbI₃ perovskite solar cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. Vol. 11, № 1. P. 221–228.
- [172] Tress W., Marinova N., Moehl T., Zakeeruddin S.M., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 8, № 3. P. 995–1004.
- [173] 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.
- [174] Mehrer H. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. Springer Science & Business Media, 2007. Vol. 155.
- [175] Chiang C.-H., Wu C.-G. Film Grain-Size Related Log-Term Stability of Inverted Perovskite Solar Cells // *ChemSusChem.* 2016. P. 1–8.
- [176] Hu M., Bi C., Yuan Y., Bai Y., Huang J. Stabilized wide bandgap MAPbBr₃I_{1-x} perovskite by enhanced grain size and improved crystallinity // *Adv. Sci.* 2015. Vol. 3, № 6. P. 6–11.
- [177] Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features // *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* 2014. Vol. 229, № 5. P. 345–352.
- [178] Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis // *Nat. Methods. Nature Publishing Group*, 2012. Vol. 9, № 7. P. 671–675.
- [179] Krywka C., Keckes J., Storm S., Buffet A., Roth S. V, Döhrmann R., Müller M. Nanodiffraction at MINAXS (P03) beamline of PETRA III // *Journal of Physics: Conference Series.* 2013. Vol. 425, № 7. P. 72021.
- [180] Buffet A., Rothkirch A., Döhrmann R., Körstgens V., Abul Kashem M.M., Perlich J., Herzog G., Schwartzkopf M., Gehrke R., Müller-Buschbaum P., others. P03, the microfocus and nanofocus

- X-ray scattering (MiNaXS) beamline of the PETRA III storage ring: the microfocus endstation // *J. Synchrotron Radiat. International Union of Crystallography*, 2012. Vol. 19, № 4. P. 647–653.
- [181] Benecke G., Wagermaier W., Li C., Schwartzkopf M., Flucke G., Hoerth R., Zizak I., Burghammer M., Metwalli E., Müller-Buschbaum P., others. A customizable software for fast reduction and analysis of large X-ray scattering data sets: applications of the new DPDAK package to small-angle X-ray scattering and grazing-incidence small-angle X-ray scattering // *J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography*, 2014. Vol. 47, № 5. P. 1797–1803.
- [182] *Unconventional Thin Film Photovoltaics* / ed. Walker A. et al. The Royal Society of Chemistry, 2016. 502 p.
- [183] Senocrate A., Yang T.Y., Gregori G., Kim G.Y., Grätzel M., Maier J. Charge carrier chemistry in methylammonium lead iodide // *Solid State Ionics. Elsevier*, 2018. Vol. 321, № March. P. 69–74.
- [184] Chen Y., Zhou H. Defects chemistry in high-efficiency and stable perovskite solar cells // *J. Appl. Phys. AIP Publishing LLC*, 2020. Vol. 128, № 6.
- [185] Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов: учебное пособие // М. Издательство Московского университета Наука. 2006.
- [186] 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.
- [187] Pistor P., Ruiz A., Cabot A., Izquierdo-Roca V. 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.
- [188] Svensson P.H., Kloo L. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide-iodine systems // *Chem. Rev.* 2003. Vol. 103, № 5. P. 1649–1684.
- [189] Mastria R., Colella S., Quattieri A., Listorti A., Gigli G., Rizzo A. Elucidating the Effect of Lead Iodide Complexation Degree behind Morphology and Performance of Perovskite Solar Cells // *Nanoscale.* 2017.
- [190] Radicchi E., Mosconi E., Elisei F., Nunzi F., De Angelis F. Understanding the Solution Chemistry of Lead Halide Perovskites Precursors // *ACS Appl. Energy Mater. ACS Publications*, 2019. Vol. 2, № 5. P. 3400–3409.
- [191] Кингери У.Д. Введение в керамику // М. Стройиздат. 1967. Vol. 500. P. 0.
- [192] Beck P.A., Kremer J.C., Demer L.J., Holzworth M.L. Grain growth in high-purity aluminum and in an aluminum-magnesium alloy // *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* 1948. Vol. 175. P. 372–400.

- [193] Burke J.E. Some factors affecting the rate of grain growth in metals // *Aime Trans.* 1949. Vol. 180. P. 73–91.
- [194] Wagner C. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald Reifung) // *Zeitschrift für Elektrochemie und Angew. Phys. Chemie.* 1961. Vol. 65. P. 581–591.
- [195] Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // *ЖЭТФ.* 1958. Vol. 35. P. 479–492.
- [196] Lifshitz I.M., Slyozov V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // *J. Phys. Chem. Solids.* 1961. Vol. 19, № 1. P. 35–50.
- [197] Holmes E.L., Winegard W.C. Grain growth in zone-refined tin // *Acta Metall. Elsevier*, 1959. Vol. 7, № 6. P. 411–414.
- [198] Drolet J.P., Galibois A. The impurity-drag effect on grain growth // *Acta Metall. Elsevier*, 1968. Vol. 16, № 12. P. 1387–1399.
- [199] Gordon P., TA E. Effect of Purity on Grain Growth in Aluminum // *Trans. Metall. Soc. AIME.* 1965. Vol. 233, № 2. P. 391.
- [200] Jacobsson T.J., Correa-Baena J.P., Halvani Anaraki E., Philippe B., Stranks S.D., Bouduban M.E.F., Tress W., Schenk K., Teuscher J., Moser J.E., Rensmo H., Hagfeldt A. Unreacted PbI₂ as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 32. P. 10331–10343.
- [201] Kim Y.C., Jeon N.J., Noh J.H., Yang W.S., Seo J., Yun J.S., Ho-Baillie A., Huang S., Green M.A., Seidel J., others. Beneficial effects of PbI₂ incorporated in organo-lead halide perovskite solar cells // *Adv. Energy Mater. Wiley Online Library*, 2016. Vol. 6, № 4. P. 1502104.
- [202] Jiang M., Wu Y., Zhou Y., Wang Z. Observation of lower defect density brought by excess PbI₂ in CH₃NH₃PbI₃ solar cells // *AIP Adv. AIP Publishing LLC*, 2019. Vol. 9, № 8. P. 85301.
- [203] Wang H.Y., Hao M.Y., Han J., Yu M., Qin Y., Zhang P., Guo Z.X., Ai X.C., Zhang J.P. Adverse Effects of Excess Residual PbI₂ on Photovoltaic Performance, Charge Separation, and Trap-State Properties in Mesoporous Structured Perovskite Solar Cells // *Chem. - A Eur. J.* 2017. Vol. 23, № 16. P. 3986–3992.
- [204] Fassel P., Lami V., Bausch A., Wang Z., Klug M.T., Snaith H.J., Vaynzof Y. 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.
- [205] Roose B., Dey K., Chiang Y.H., Friend R.H., Stranks S.D. Critical Assessment of the Use of Excess Lead Iodide in Lead Halide Perovskite Solar Cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. Vol. 11,

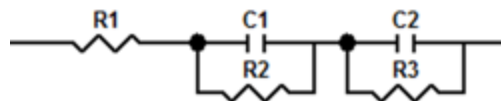
№ 16. P. 6505–6512.

- [206] Ma Q., Huang S., Chen S., Zhang M., Lau C.F.J., Lockrey M.N., Mulmudi H.K., Shan Y., Yao J., Zheng J., others. The effect of stoichiometry on the stability of inorganic cesium lead mixed-halide perovskites solar cells // *J. Phys. Chem. C. ACS Publications*, 2017. Vol. 121, № 36. P. 19642–19649.
- [207] Leyden M.R., Ono L.K., Raga S.R., Kato Y., Wang S., Qi Y. High performance perovskite solar cells by hybrid chemical vapor deposition // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 2, № 44. P. 18742–18745.
- [208] Tutantsev A.S., Udalova N.N., Fateev S.A., Petrov A.A., Chengyuan W., Maksimov E.G., Goodilin E.A., Tarasov A.B. New Pigeonholing Approach for Selection of Solvents Relevant to Lead Halide Perovskite Processing // *J. Phys. Chem. C*. 2020. Vol. 124, № 20. P. 11117–11123.
- [209] Benesi H.A., Hildebrand J.H. A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. Vol. 71, № 8. P. 2703–2707.
- [210] Yada H., Tanaka J., Nagakura S. Charge-transfer Complexes between Iodine and Various Aliphatic Amines // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1960. Vol. 33, № 12. P. 1660–1667.
- [211] Ummadisingu A., Meloni S., Mattoni A., Tress W., Grätzel M. Crystal-size-induced band gap tuning in perovskite films // *Angew. Chemie. Wiley Online Library*, 2021. P. anie.202106394.
- [212] Nie W., Tsai H., Asadpour R., Blancon J.-C., Neukirch A.J., Gupta G., Crochet J.J., Chhowalla M., Tretiak S., Alam M.A., Wang H.-L., Mohite A.D. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains // *Science (80-.)*. 2015. Vol. 347, № 6221. P. 522–525.
- [213] Namkoong G., Mamun A.A., Ava T.T., Zhang K., Baumgart H. Impact of perovskite precursor solution temperature on charge carrier dynamics and photovoltaic performance of perovskite based solar cells // *Org. Electron. Elsevier*, 2017. Vol. 42. P. 228–233.
- [214] D’Innocenzo V., Srimath Kandada A.R., De Bastiani M., Gandini M., Petrozza A. Tuning the light emission properties by band gap engineering in hybrid lead halide perovskite // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 51. P. 17730–17733.
- [215] Kavadiya S., Strzalka J., Niedzwiedzki D.M., Biswas P. Crystal reorientation in methylammonium lead iodide perovskite thin film with thermal annealing // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*, 2019.
- [216] Flores-Livas J.A., Tomerini D., Amsler M., Boziki A., Rothlisberger U., Goedecker S. Emergence of hidden phases of methylammonium lead iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) upon compression // *Phys. Rev. Mater. APS*, 2018. Vol. 2, № 8. P. 85201.

- [217] Masi S., Gualdrón-Reyes A.F., Mora-Sero I. Stabilization of black perovskite phase in FAPbI₃ and CsPbI₃ // *ACS Energy Lett.* ACS Publications, 2020. Vol. 5, № 6. P. 1974–1985.
- [218] Dastidar S., Hawley C.J., Dillon A.D., Gutierrez-Perez A.D., Spanier J.E., Fafarman A.T. Quantitative Phase-Change Thermodynamics and Metastability of Perovskite-Phase Cesium Lead Iodide // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. Vol. 8, № 6. P. 1278–1282.
- [219] 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 (MAPbI₃) perovskite solar cells // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 14917–14920.
- [220] Juarez-Perez E.J., Leyden M.R., Wang S., Ono L.K., Hawash Z., Qi Y. Role of the Dopants on the Morphological and Transport Properties of Spiro-MeOTAD Hole Transport Layer // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 16. P. 5702–5709.
- [221] Yamada N., Ino R., Ninomiya Y. Truly Transparent p-Type γ -CuI Thin Films with High Hole Mobility // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 14. P. 4971–4981.
- [222] Gaikwad A.M., Khan Y., Ostfeld A.E., Pandya S., Abraham S., Arias A.C. Identifying orthogonal solvents for solution processed organic transistors // *Org. Electron.* Elsevier, 2016. Vol. 30. P. 18–29.
- [223] Sun W., Ye S., Rao H., Li Y., Liu Z., Xiao L., Chen Z., Bian Z., Huang C. Room-temperature and solution-processed copper iodide as the hole transport layer for inverted planar perovskite solar cells // *Nanoscale.* 2016. Vol. 8, № 35. P. 15954–15960.
- [224] Wang H., Yu Z., Jiang X., Li J., Cai B., Yang X., Sun L. Efficient and Stable Inverted Planar Perovskite Solar Cells Employing CuI as Hole-Transporting Layer Prepared by Solid–Gas Transformation // *Energy Technol.* 2017. Vol. 5, № 10. P. 1836–1843.
- [225] Khadka D.B., Shirai Y., Yanagida M., Miyano K. Ammoniated aqueous precursor ink processed copper iodide as hole transport layer for inverted planar perovskite solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 210, № December 2019. P. 110486.
- [226] Елена Ж. Тонкие пленки иодида меди (I) для применения в перовскитных солнечных элементах. МГУ им. М.В.Ломоносова, 2019.
- [227] Yokoyama T., Ohuchi S., Igaki E., Matsui T., Kaneko Y., Sasagawa T. An Efficient ab Initio Scheme for Discovering Organic-Inorganic Hybrid Materials by Using Genetic Algorithms // *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. Vol. 12, № 8. P. 2023–2028.
- [228] Thind A.S., Huang X., Sun J., Mishra R. First-Principles Prediction of a Stable Hexagonal Phase of CH₃NH₃PbI₃ // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29, № 14. P. 6003–6011.

8. Приложение

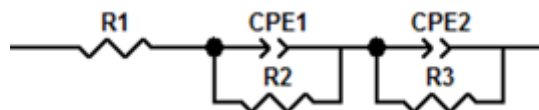
Таблица П - 1. Результаты аппроксимации годографов импеданса



Эквивалентная схема:

$p(I_2)$ мбар	Chi-Sqr	R1	C1	C1(Err%)	R2	R2(Err%)	C2	C2(Err%)	R3	R3(Err%)
1,80E-04	0,0522	9053	1,76E-10	10	3,24E+06	4	5,07E-11	4	1,06E+06	10
1,10E-03	0,0186	9053	1,95E-10	6	1,95E+06	2	4,80E-11	2	7,37E+05	5
2,20E-02	0,0079	9053	2,01E-10	6	9,02E+05	3	4,87E-11	2	4,06E+05	5

Таблица П - 2. Результаты аппроксимации годографов импеданса



Эквивалентная схема:

$p(I_2)$ мбар	Chi-Sqr	R1	CPE1-T	CPE1-T(Err%)	CPE1-P	CPE1-P(Err%)	R2	R2(Err%)	CPE2-T	CPE2-T(Err%)	CPE2-P	CPE2-P(Err%)	R3	R3(Err%)
1,80E-04	0,0122	9053	6,29E-10	14	0,80	1	4,20E+06	3	8,39E-12	8	1,211		3,5E+05	13
1,10E-03	0,0119	9053	3,96E-10	20	0,90	5	2,15E+06	7	1,80E-11	28	0,99441	4	6,0E+05	24
2,20E-02	0,0059	9053	4,42E-10	24	0,89	5	1,07E+06	9	1,94E-11	40	1,021	5	3,0E+05	28

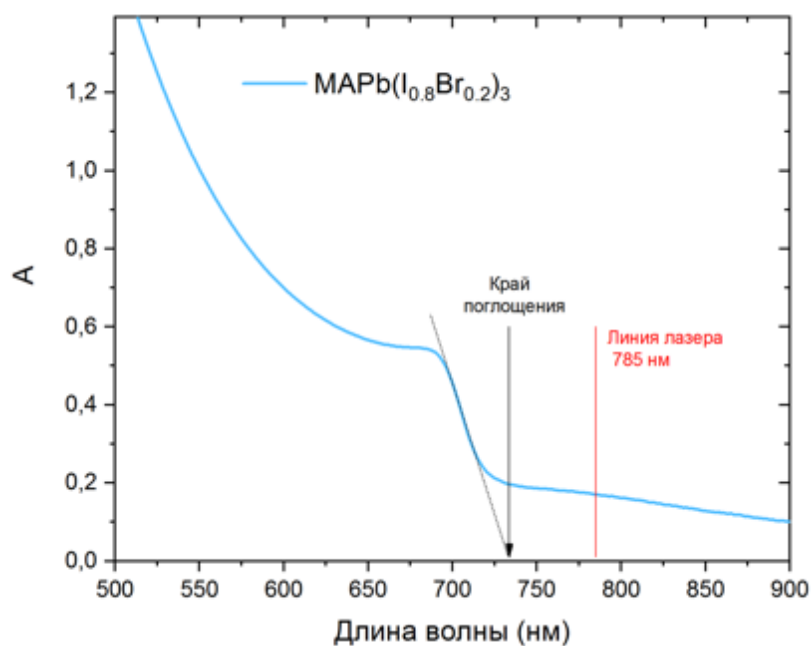


Рисунок П - 1. Спектр поглощения тонкой плёнки $\text{MAPb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$

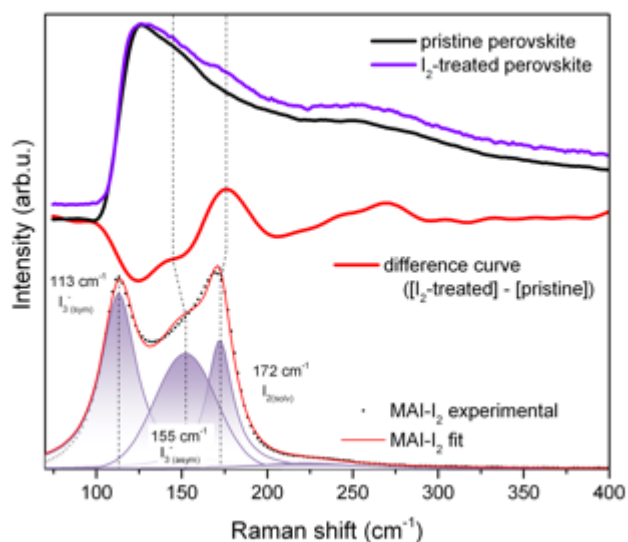


Рисунок П - 2. КР-спектры плёнок состава $\text{MAPb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$ до и во время обработки насыщенными парами I_2 (верхние кривые), соответствующая им разностная кривая (красная), а также КР-спектр ПР состава MAI-2I_2

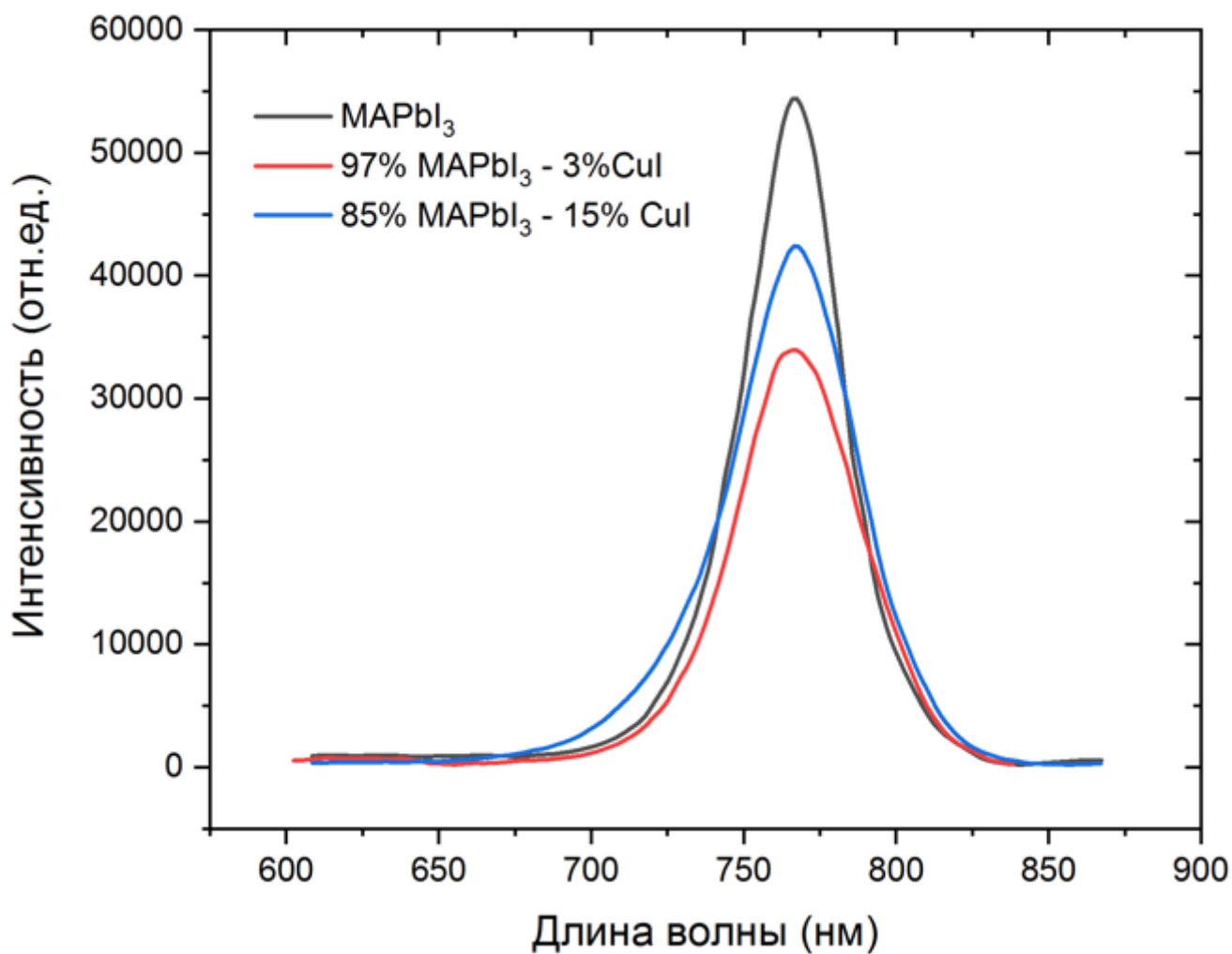


Рисунок П - 3. Спектры фотолюминесценции тонких плёнок галогеноплумбатов, полученных из растворов состава $(1-x)\text{MAPbI}_3-x\text{CuI}$, где $x = 0, 3, 15\%$ - мольная доля CuI в смеси полярных растворителей ДМФА:ДМСО

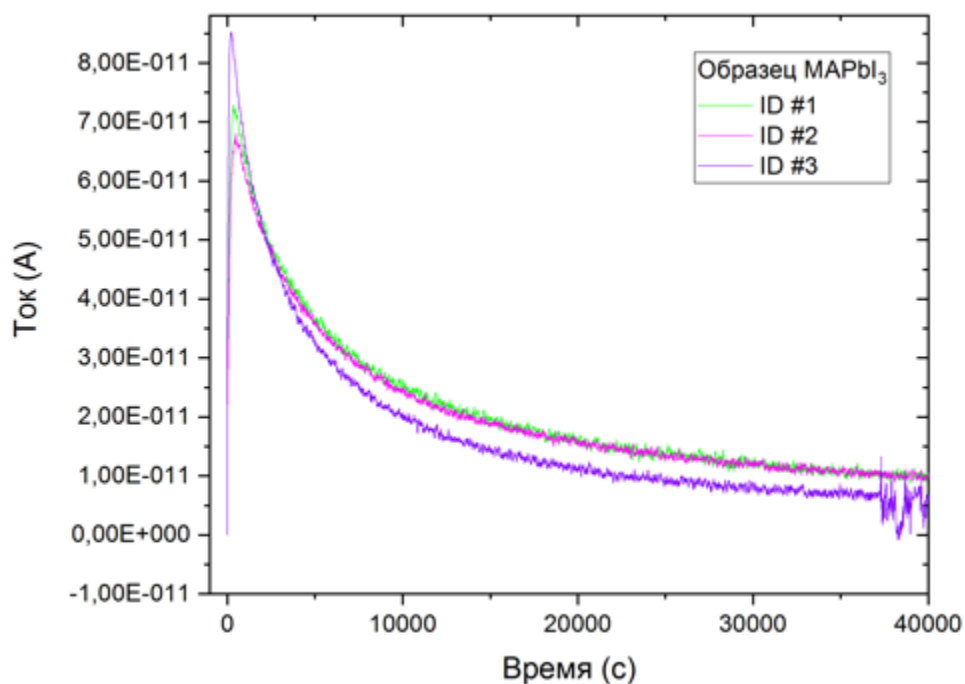


Рисунок П - 4. Транзиенты тока записанные в потенциостатическом режиме с плёнки MAPbI₃, нанесённой на контакты из ITO со встречно-гребёнчатой структурой и расстоянием между соседними контактами 50 мкм при приложении 1 В; разные кривые соответствуют измерениям на трёх соседних группах контактов, находящихся на одной подложке и иллюстрируют воспроизводимость измерений внутри одного образца

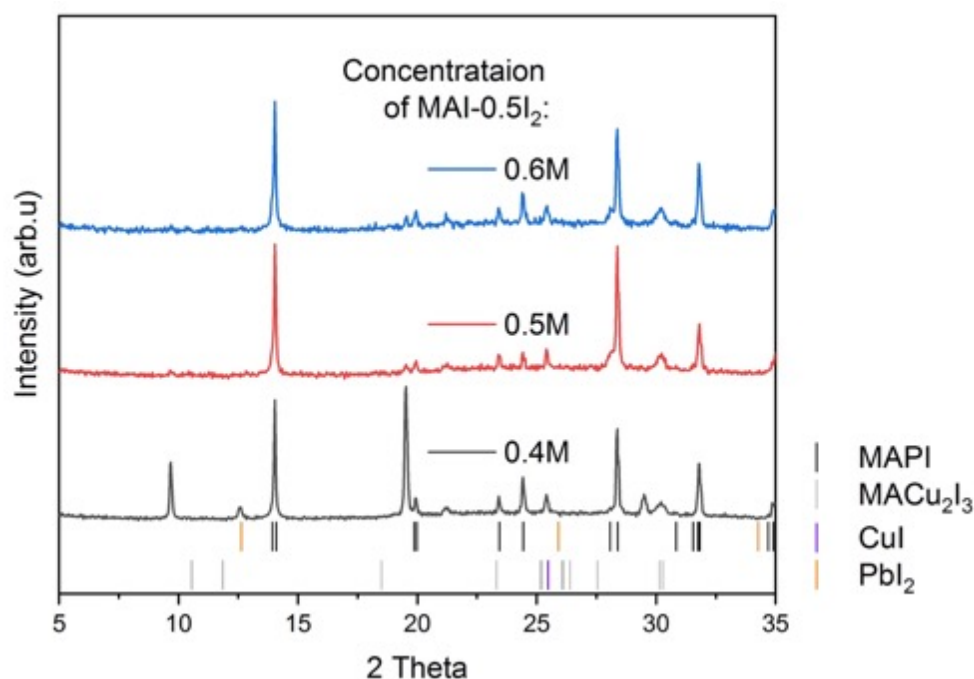


Рисунок П - 5. РФА плёнок MAPbI_3 , полученных из тонких плёнок металлического свинца (62 нм) с использованием раствора MAI-0.5I_2 в изопропанолe с концентрацией 0,4, 0,5, 0,6M

Таблица П - 3. Список фаз, использовавшийся для анализа данных GIWAXS. Коэффициенты Пирсона рассчитаны с использованием теоретических дифрактограмм соответствующих соединений и проинтегрированной картины дифракции, записанной с образца на подложке с ID контактами в условиях приложения 0.8В

№	Фаза	Пространственная группа	Параметры решётки, Å	Параметры решётки, °	Кэфф. Пирсона R
1	MA_2PbI_4 (100) [1]	<i>P1</i>	a=8.954 b=10.001 c=8.182	$\alpha=90.00$ $\beta=90.00$ $\gamma=81.64$	-0.07
2	MA_2PbI_4 (110) (hypothetical structure)	<i>P1</i>	a=12.667 b=8.924 c=26.925	$\alpha=90.00$ $\beta=90.00$ $\gamma=90.00$	0.05
3	$\delta\text{-MAPbI}_3$ (hypothetical structure)	<i>Pnma</i> (неорг.каркас)	a=10.6743 b=4.2824 c=17.4843	$\alpha=90.00$ $\beta=90.00$ $\gamma=90.00$	0.39
4	$\text{MA}_3\text{Pb}_2\text{I}_7$ “полый” перовскит (гипотетическая структура)	<i>P1</i>	a= 27.34940 b= 26.74940 c= 12.30000	$\alpha= 90.00$ $\beta= 90.00$ $\gamma= 90.00$	-0.13
5	$\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CCDC 1158889)	<i>P2₁/m</i>	a= 10.3939 b= 4.6419 c= 11.1181	$\alpha= 90.00$ $\beta= 101.161$ $\gamma= 90.00$	0.10
6	$\text{MA}_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CCDC 1158889)	<i>P2₁/n</i>	a= 10.421 b= 11.334 c= 10.668	$\alpha= 90.00$ $\beta= 91.73$ $\gamma= 90.00$	0.14
7	MA_3PbI_5	<i>P1</i>	a= 6.715	$\alpha= 90.00$	0.26

	[227]		b= 13.557 c= 10.318	β = 89.967 γ = 90.00	
8	MAPb ₂ I ₅ [227]	<i>P1</i>	a= 9.799 b= 6.413 c= 12.621	α = 90.79 β = 90.23 γ = 70.90	0.2
9	MAPbI ₃ (2H) [228]	<i>P1</i>	a= 8.6667 b= 8.6667 c= 7.9077	α = 90.00 β = 90.00 γ = 120.00	0.03
10	MAPbI ₃ (4H) [228]	<i>P1</i>	a= 8.8136 b= 8.8136 c= 15.2076	α = 90.00 β = 90.00 γ = 120.00	0.13
11	KAuI ₄ (ICSD 1725367)	<i>P2₁/c</i>	a= 10.346 b= 7.155 c= 14.255	α = 90.00 β = 101.62 γ = 90.00	0.01
12	PbI₂ (3H) (ICSD 24262)	<i>P$\bar{3}m$</i>	a= 4.557 b= 4.557 c= 6.979	α = 90.00 β = 90.00 γ = 120.00	0.32
13	PbI₂ (3H) (ICSD 24264)	<i>P3m</i>	a= 4.557 b= 4.557 c= 20.937	α = 90.00 β = 90.00 γ = 120.00	0.36
14	PbI₂ (4H) (ICSD 23762)	<i>P3m</i>	a= 4.557 b= 4.557 c= 34.895	α = 90.00 β = 90.00 γ = 120.00	0.38
15	PbI₂ (6H) (ICSD 108927)	<i>P3m</i>	a= 4.557 b= 4.557 c= 41.87	α = 90.00 β = 90.00 γ = 120.00	0.40

Кристаллографические данные модельной структуры δ -MAPbI₃

Таблица II - 4. Результаты уточнения параметров δ -MAPbI₃

<i>a</i>	9.929 Å
<i>b</i>	5.038 Å
<i>c</i>	18.273 Å
α	90°
β	90°
γ	90°
Пространственная группа	<i>Pnma</i> (№ 60)
wRp	16.12
Rp	6.24

Таблица П - 5. Структурные параметры δ -MABl₃

Атом	Позиция	Симметрия позиции	Заселённость	x	y	z
Pb	4c	.m.	1.0	0.66034	3/4	0.43800
I	4c	.m.	1.0	0.46809	1/4	0.38549
I	4c	.m.	1.0	0.79913	3/4	0.28721
I	4c	.m.	1.0	0.83673	1/4	0.50160