



ICChF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

ROZPRAWA DOKTORSKA

Opracowanie i rozwijanie metod wytwarzania stabilnych ogniw słonecznych na bazie perowskitów metalo-halogenkowych

mgr inż. Joanna Kruszyńska

Promotor: dr hab. inż. Daniel Prochowicz

Rozprawa doktorska została realizowana w ramach
Warszawskiej Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i BioMedycznych Warsaw-4-PhD
w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk
ul. Kasprzaka 44/52, 01-224, Warszawa, Polska.

Warszawa, wrzesień 2025

Składam serdeczne podziękowania

Mojemu Promotorowi

dr hab. inż. Danielowi Prochowiczowi

za wskazanie ciekawej tematyki pracy

za nieocenioną pomoc, cenne uwagi merytoryczne,

a także za okazane wsparcie podczas pisania tej pracy

Moim Rodzicom i Bratu

za całe okazane wsparcie

dr Seckin Akin

za pomoc w badaniach,

a także cenne uwagi merytoryczne

dr inż. Janowi Nawrockiemu

za życzliwość, wsparcie

oraz wszechstronną pomoc

Wszystkim Koleżankom oraz Kolegom

z Instytutu Chemii Fizycznej PAN

Finansowanie

1. **2021-2025** - projekt nr 2020/38/E/ST5/00267 pt. „Opracowanie i rozwijanie metod wytwarzania stabilnych ogniw perowskitowych” finansowany przez Narodowe Centrum Nauki. Kierownik projektu: dr hab. inż. Daniel Prochowicz



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Staże naukowe

1. **2024** - miesięczny staż w ramach programu: 1-Month Research Visits programme of the NAWA/STER iWARSAW4PhD project
Kierownik grupy goszczącej: prof. dr Michael Saliba
Instytut Fotowoltaiki, Uniwersytet w Stuttgarcie
2. **2023** - miesięczny staż w ramach programu: 1-Month Research Visits programme of the NAWA/STER iWARSAW4PhD project
Kierownik grupy goszczącej: prof. dr Wolfgang Tress
Uniwersytet Nauk Stosowanych w Zurychu (ZHAW)



NARODOWA AGENCJA
WYMIANY AKADEMICKIEJ



STER
NAWA

Wykaz stosowanych oznaczeń i skrótów

ALD - (ang. Atomic Layer Deposition) osadzanie warstw atomowych

AM - (ang. Air Mass) masa optyczna powietrza

a-Si - ogniwo słoneczne na bazie krzemu amorficznego

AZO - (ang. Aluminum-doped Zinc Oxide) tlenek cynku domieszkowany glinem

C₆₀ - fuleren

CB/CBM - (ang. Conduction Band/Conduction Band Minimum) pasmo przewodzenia/
maksimum pasma przewodzenia

CIGS - selenek miedziowo-indowo-galowy

DFT - (ang. Density Functional Theory) teoria funkcjonału gęstości

DMF - dimetyloformamid

DMSO - dimetylosulfotlenek

DSSC - (ang. Dye Sensitized Solar Cell) barwnikowe ogniwo słoneczne

EIS - spektroskopia impedancyjna

EQE - (ang. External Quantum Efficiency) zewnętrzna wydajność kwantowa

ETL - (ang. Electron Transport Layer) warstwa transportująca elektrony

FA⁺ - kation formamidyniowy

FF - (ang. Fill Factor) współczynnik wypełnienia

FTIR - spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

FTO - (ang. Fluorine-doped Tin Oxide) tlenek cyny domieszkowany fluorem

HI - wskaźnik histerezy

HTL - (ang. Hole Transport Layer) warstwa transportująca dziury

ITO - (ang. Indium-doped Tin Oxide) tlenek cyny domieszkowany indem

I-V/J-V - charakterystyka prądowo-napięciowa

MA⁺ - kation metyloamoniowy

MAI - jodek metyloamoniowy

MHP - (ang. Metal-Halide Perovskite) perowskit metalo-halogenkowy

m-Si - ogniwo słoneczne na bazie krzemu monokrystalicznego

OPV - (ang. Organic Photovoltaic) organiczne ogniwo słoneczne

P3HT - poli(3-heksylotiofen)

PCBM - ester metylowy kwasu [6,6]-fenylo-c61-masłowego

PCE - (ang. Power Conversion Efficiency) sprawność/wydajność konwersji energii

$PCE_{forward}/PCE_{reverse}$ - sprawność/wydajność konwersji energii uzyskana dla skanowania od J_{SC} do V_{OC} (ang. forward) i od V_{OC} do J_{SC} (ang. reverse)

PEDOT:PSS - poli(3,4-etylenodioksytyfen):poli(kwas styrenosulfonowy)

PL - stacjonarna spektroskopia luminescencyjna

PSC - (ang. Perovskite Solar Cell) perowskitowe ogniwo słoneczne

p-Si - ogniwo słoneczne na bazie krzemu polikrystalicznego

PTAA - poli[bis(4-fenyl)(2,4,6-trimetylofenyl)amina]

(P)XRD - (proszkowa) dyfraktometria rentgenowska

SAM - (ang. Self-Assembled Monolayers) samoorganizujące się monowarstwy organiczne

SCLC - (ang. Space Charge Limited Current) prądy ograniczone ładunkiem przestrzennym

SEM - elektronowa mikroskopia skaningowa

SpiroOMeTAD - 2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-metoksyfenyl)amino]-9,9'-spirobifluoren

SRH - rekombinacja Shockley-Read-Halla to rekombinacja wspomagana przez defekty

ss-NMR - spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego w ciele stałym

STC - (ang. Standard Test Conditions) standardowe warunki testowe

TCE - (ang. Transparent Conductive Electrode) przewodząca elektroda szklana

TCO - (ang. Transparent Conducting Oxide) przezroczysty tlenek przewodzący

TGA - analiza termogravimetryczna

TRPL - czasowo-rozdzielcza spektroskopia luminescencyjna

UPS - spektroskopia fotoelektronów w zakresie nadfioletu

UV-Vis - spektroskopia w ultrafiolecie i świetle widzialnym

VB/VBM - (ang. Valence Band/Valence Band Maximum) pasmo walencyjne/maksimum pasma walencyjnego

V_{TFL} - (ang. Traps-Filled Limit Voltage) wartość napięcia, przy którym następuje zapełnienie wszystkich dostępnych stanów pułpkowych

XPS - rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

Streszczenie

Perowskity metalo-halogenkowe (MHP; ang. Metal-Halide Perovskite) uznawane są obecnie za najbardziej obiecujące materiały do produkcji ogniw słonecznych ze względu na ich wyjątkowe właściwości takie jak przestrzalna przerwa energetyczna, wysoki współczynnik absorpcji oraz długi czas życia nośników ładunku. Urządzenia oparte na tych materiałach odnotowały istotny postęp w zwiększaniu sprawności konwersji energii (PCE; ang. Power Conversion Efficiency) przekraczając wartość 27%. Niemniej jednak, pomimo znacznego sukcesu w poprawie wydajności, osiągnięcie długotrwałej stabilności perowskitowych ogniw słonecznych (PSC; ang. Perovskite Solar Cell) wciąż pozostaje ogromnym wyzwaniem.

Przedmiotem prezentowanej rozprawy doktorskiej było opracowanie i optymalizacja procedur umożliwiających wytwarzanie wysoce stabilnych ogniw słonecznych opartych na perowskitach metalo-halogenkowych. W pierwszym etapie pracy skoncentrowano się na modyfikacji warstw transportujących elektrony (ETL; ang. Electron Transport Layer) na bazie tlenku cynku domieszkowanego jonami glinu (III) (AZO; ang. Aluminum-doped Zinc Oxide) wytworzonych metodą osadzania warstw atomowych (ALD; ang. Atomic Layer Deposition). Analizie poddano trzy warstwy, tj. niemodyfikowaną warstwę ZnO oraz dwie warstwy AZO, których proces ALD zakończono impulsem $\text{Et}_2\text{Zn}+\text{H}_2\text{O}$ (AZO-1) i $\text{Me}_3\text{Al}+\text{H}_2\text{O}$ (AZO-2). Przeprowadzone badania wykazały, że odpowiednie zakończenie procesu ALD (szczególnie $\text{Me}_3\text{Al}+\text{H}_2\text{O}$) korzystnie wpływa na jakość złącza ETL/perowskit, co przekłada się na poprawę zarówno stabilności termicznej warstwy perowskitu, jak i wydajności oraz stabilności PSC.

W drugim etapie pracy zbadano wpływ 1,3-dipodstawionych pochodnych mocznika, tj. 1,3-difenyłomocznika (Ph_2Ur) oraz 1,3-di(tert-butylo)mocznika (tBu_2Ur), jako nowych związków pasywujących defekty w postaci niewysyconych koordynacyjnie jonów Pb^{2+} w warstwie perowskitu o powszechnie stosowanej kompozycji $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.95}\text{MA}_{0.05})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$ (CsFAMA). Przeprowadzone badania wykazały, że odpowiednio zaprojektowane związki na bazie mocznika mogą skutecznie pasywować defekty i poprawiać właściwości fizykochemiczne warstw perowskitowych. W rezultacie, zastosowanie pochodnych przyczyniło się do zwiększenia wydajności ogniw oraz w przypadku Ph_2Ur miało istotny wpływ na poprawę ich stabilności.

W ostatnim etapie zbadano wpływ domieszkowania nieorganicznego perowskitu CsPbI₂Br jonami Pd²⁺ na właściwości powstałych warstw, tj. Cs(Pd)_x(Pb)_{1-x}I₂Br. Jako źródło jonów Pd²⁺ zastosowano PdBr₂ oraz jego solwatowane kompleksy, tj. PdBr₂(MeCN)₂ i PdBr₂(PhCN)₂, gdzie MeCN i PhCN oznacza kolejno acetonitryl i benzonitryl. Przeprowadzone badania wykazały, że jony Pd²⁺ ulegają inkorporacji do struktury perowskitu CsPbI₂Br. Jednocześnie wykazano, że zastosowanie solwatowanych kompleksów (szczególnie kompleksu PdBr₂(PhCN)₂) korzystniej wpływa na morfologię oraz stabilność fazową warstwy perowskitowej, co przełożyło się na poprawę wydajności oraz stabilności PSC.

Abstract

Metal-halide perovskites (MHP) are currently considered the most promising materials for solar cell production due to their unique properties, such as tunable bandgap, high absorption coefficient, and long charge carrier lifetime. Devices based on these materials have made significant progress in increasing power conversion efficiency (PCE), exceeding 27%. Nevertheless, despite considerable success in improving performance, achieving long-term stability of perovskite solar cells (PSC) remains challenging.

The primary focus of the dissertation was to develop and optimize procedures for fabricating stable solar cells based on metal-halide perovskites. In the first part of the dissertation, research was carried out on the modification of electron transport layers (ETL) composed of aluminum-doped zinc oxide (AZO), prepared using atomic layer deposition (ALD). Three electron transport layers were analysed, i.e. ZnO and two AZO layers terminated by $\text{Et}_2\text{Zn}+\text{H}_2\text{O}$ (AZO-1) and $\text{Me}_3\text{Al}+\text{H}_2\text{O}$ (AZO-2). The study showed that controlled termination of the ALD process (particularly with $\text{Me}_3\text{Al}+\text{H}_2\text{O}$) can significantly improve the thermal stability of the perovskite film, resulting in higher stability and efficiency of the PSC.

In the second part, the potential of 1,3-disubstituted urea derivatives, namely 1,3-diphenylurea (Ph_2Ur) and 1,3-di(tert-butyl)urea (tBu_2Ur), as novel passivating agents for defects within the triple-cation (CsFAMA) perovskite layer was investigated. The study showed that well-designed urea-based compounds can effectively passivate uncoordinated Pb^{2+} defects and improve the physicochemical properties of perovskite films. As a result, the use of these urea derivatives increased the efficiency and, in case of Ph_2Ur , also the stability of the PSC.

In the last part, the effect of doping the inorganic perovskite CsPbI_2Br with Pd^{2+} ions on the properties of the resulting layers, i.e., $\text{Cs}(\text{Pd})_x(\text{Pb})_{1-x}\text{I}_2\text{Br}$ was investigated. PdBr_2 and its solvated complexes, namely $\text{PdBr}_2(\text{MeCN})_2$ and $\text{PdBr}_2(\text{PhCN})_2$, where MeCN and PhCN denote acetonitrile and benzonitrile, respectively, were used as the source of Pd^{2+} ions. The study showed that Pd^{2+} ions are incorporated into the structure of the CsPbI_2Br perovskite. At the same time, it was demonstrated that using solvated complexes (especially complex $\text{PdBr}_2(\text{PhCN})_2$) has a more favorable effect on the morphology and

phase stability of the perovskite layer, which results into improved efficiency and stability of the PSC.

Spis treści

1. Wstęp i cel pracy	15
2. Część teoretyczna	19
2.1. Perowskitowe ogniwa słoneczne	19
2.1.1. Budowa i właściwości perowskitów metalo-halogenkowych	20
2.1.2. Budowa perowskitowych ogniw słonecznych	22
2.1.3. Zasada działania perowskitowych ogniw słonecznych	25
2.1.4. Rekombinacja nośników ładunku	27
2.1.5. Charakterystyka fotowoltaiczna ogniw słonecznych	29
2.1.6. Wyzwania związane z rozwojem stabilnych perowskitowych ogniw słonecznych	36
3. Część eksperymentalna	41
3.1. Materiały wyjściowe i odczynniki	41
3.2. Metody stosowane do osadzania cienkich filmów	41
3.3. Wytwarzanie ogniw słonecznych	44
3.4. Mechanochemiczna synteza materiałów perowskitowych	49
3.5. Stosowana aparatura	49
4. Badanie wpływu warstw ETL na bazie AZO wytworzonych metodą ALD na stabilność oraz wydajność perowskitowych ogniw słonecznych	51
4.1. Wprowadzenie	51
4.2. Charakterystyka warstw ZnO, AZO-1 oraz AZO-2	53
4.3. Badanie wpływu warstw ZnO, AZO-1 oraz AZO-2 na stabilność termiczną warstwy MAPbI ₃	58
4.4. Charakterystyka perowskitowych ogniw słonecznych opartych na warstwach ZnO, AZO-1 oraz AZO-2	60
4.5. Badanie dynamiki procesów transportu ładunku w obszarze złącza ETL/perowskit	64
4.6. Podsumowanie	67
5. Badanie wpływu 1,3-dipodstawionych pochodnych mocznika jako nowych związków pasywujących defekty w warstwie perowskitu na stabilność oraz wydajność perowskitowych ogniw słonecznych	69
5.1. Wprowadzenie	69
5.2. Badanie oddziaływań Ur, Ph ₂ Ur oraz tBu ₂ Ur z warstwą CsFAMA	70

5.3. Badanie wpływu Ur, Ph ₂ Ur oraz tBu ₂ Ur na właściwości warstwy CsFAMA	75
5.4. Charakterystyka perowskitowych ogniw słonecznych opartych na warstwach CsFAMA+(Ur/Ph ₂ Ur/tBu ₂ Ur)	77
5.5. Badanie wpływu Ur, Ph ₂ Ur oraz tBu ₂ Ur na stabilność warstwy CsFAMA oraz perowskitowych ogniw słonecznych	82
5.6. Podsumowanie.....	86
6. Badanie wpływu domieszkowania nieorganicznego perowskitu CsPbI₂Br jonami Pd²⁺ na stabilność oraz wydajność perowskitowych ogniw słonecznych	89
6.1. Wprowadzenie.....	89
6.2. Badanie wpływu jonów Pd ²⁺ na strukturę krystaliczną oraz właściwości optyczne perowskitu CsPbI ₂ Br	91
6.3. Badanie wpływu jonów Pd ²⁺ na właściwości fotowoltaiczne perowskitowych ogniw słonecznych oraz wybrane właściwości fizykochemiczne warstwy CsPbI ₂ Br	94
6.4. Badanie wpływu jonów Pd ²⁺ na stabilność warstwy CsPbI ₂ Br oraz perowskitowych ogniw słonecznych	104
6.5. Podsumowanie.....	106
7. Podsumowanie wyników własnych.....	107
8. Lista publikacji własnych oraz patentów	109
9. Literatura.....	111

1. Wstęp i cel pracy

Paliwa kopalne, takie jak węgiel, ropa naftowa oraz gaz ziemny, stanowią fundament światowego systemu energetycznego. Jednak nieustannie rosnące obawy związane z ich negatywnym wpływem na środowisko oraz stopniowym wyczerpywaniem się zasobów wymuszają konieczność poszukiwania i wdrażania bardziej zrównoważonych źródeł energii. W tym kontekście energia słoneczna, dzięki swojej nieograniczonej dostępności oraz neutralności pod względem emisji dwutlenku węgla, wyróżnia się jako jedna z najbardziej obiecujących alternatyw dla nieodnawialnych surowców energetycznych.^[1]

Energia słoneczna może być bezpośrednio przekształcana w energię elektryczną za pomocą ogniw słonecznych, które w zależności od zastosowanego materiału półprzewodnikowego i stopnia zaawansowania produkcji można podzielić na trzy grupy, tj. ogniwa I, II i III generacji.^[1] Obecnie rynek fotowoltaiczny zdominowany jest głównie przez ogniwa I generacji. Generacja ta bazuje na krzemie krystalicznym i obejmuje zarówno ogniwa monokrystaliczne (m-Si) wytwarzane z pojedynczego kryształu, jak i polikrystaliczne (p-Si), wytwarzane z wielu mniejszych kryształów krzemu. Główną zaletą ogniw I generacji jest ich dojrzałość technologiczna, wysoka wydajność oraz stabilność (okres eksploatacji wynosi średnio 25-30 lat). Podstawową wadą tej technologii jest natomiast wysoki koszt produkcji, wynikający z energochłonności procesu wytwarzania płytek krzemowych. Dodatkowo, z powodu skośnej przerwy energetycznej krzemu, niezbędne jest stosowanie dość grubych warstw tego półprzewodnika, co w rezultacie skutkuje większym zużyciem materiału, a gotowe moduły fotowoltaiczne stają się przez to ciężkie i sztywne.^[2-4]

Ogniwa II generacji, określane również mianem cienkowarstwowych, powstały w odpowiedzi na wysokie koszty produkcji ogniw I generacji. W tej grupie znajdują się ogniwa oparte na półprzewodnikach z prostą przerwą energetyczną, takich jak amorficzny krzem (a-Si), tellurek kadmu (CdTe) oraz selenek miedziowo-indowo-galowy (CIGS). Ich główną zaletą jest znacznie niższy koszt produkcji wynikający z minimalnego zużycia materiału aktywnego, który jest nanoszony w postaci cienkiej warstwy na niedrogie podłoża. Niemniej jednak, w porównaniu do ogniw na bazie krystalicznego krzemu, cienkowarstwowe ogniwa słoneczne charakteryzują się niższą wydajnością oraz ograniczoną stabilnością.^[3]

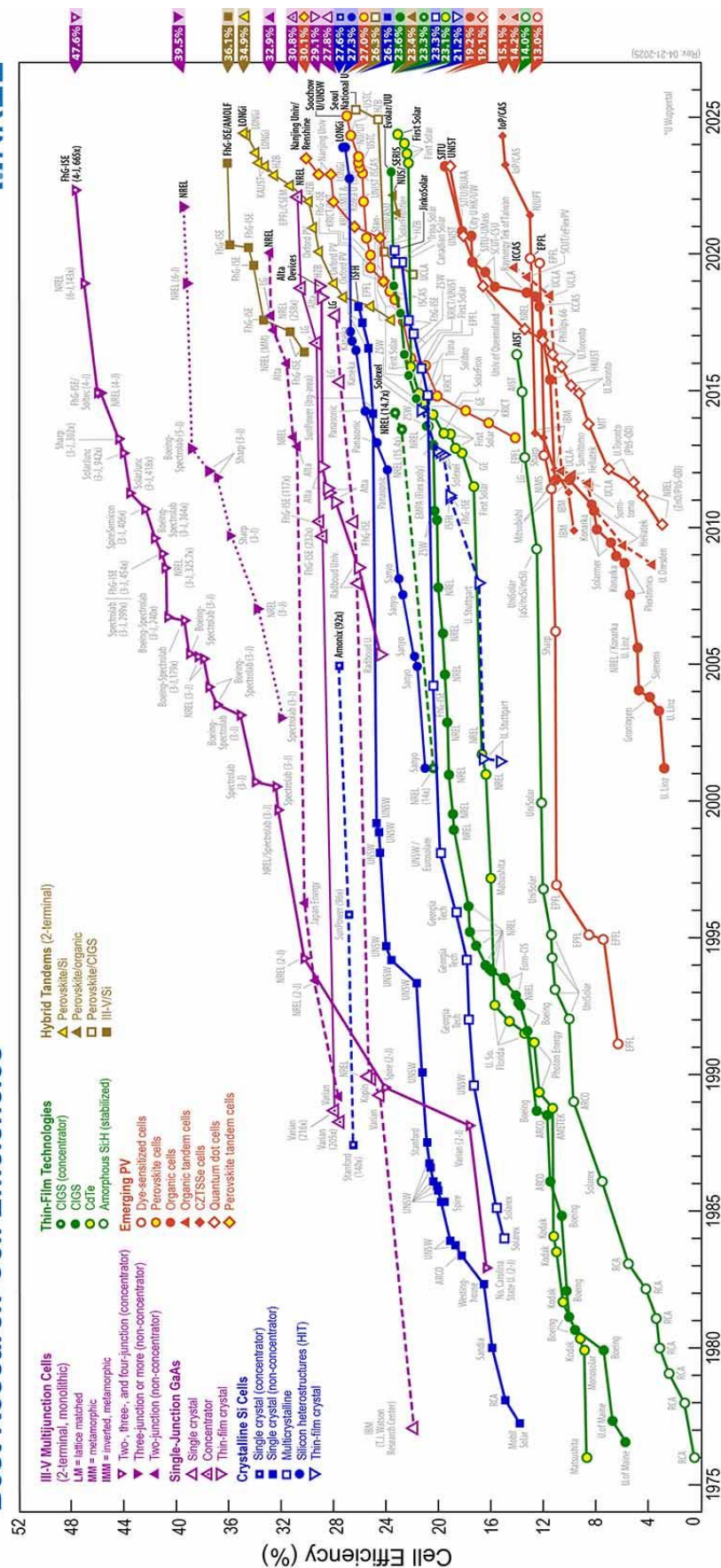
Ogniwa III generacji stanowią aktualnie najnowszy kierunek badań. Do tej grupy zalicza się m.in. organiczne ogniwa słoneczne (OPV; ang. Organic Photovoltaic), barwnikowe ogniwa słoneczne (DSSC; ang. Dye Sensitized Solar Cell) oraz perowskitowe ogniwa słoneczne (PSC), które w ostatnich latach cieszą się szczególnym zainteresowaniem wśród naukowców. Duże zainteresowanie PSC wynika głównie z wysokiej wydajności konwersji energii, której wartość według najnowszych danych opublikowanych przez NREL (National Renewable Energy Laboratory) wzrosła w niecałe dwie dekady z początkowych 3.8% do 27% (Rysunek 1.1).^[5] Tak szybki wzrost wydajności przypisuje się wyjątkowym właściwościom fizykochemicznym perowskitów, takim jak przestrajalna przerwa energetyczna, wysoki współczynnik absorpcji oraz długi czas życia nośników ładunku.^[6,7] Ponadto w porównaniu do konkurencyjnych technologii, PSC można wytwarzać przy użyciu prostych, niskotemperaturowych technik roztworowych, takich jak powlekanie wirowe (ang. spin coating), co sprawia, że są one tańsze i łatwiejsze w produkcji.^[8] Niemniej jednak, mimo wymienionych zalet, komercjalizacja tej technologii jest obecnie mocno ograniczona, co wynika głównie z niskiej stabilności PSC, szczególnie w warunkach wysokiej temperatury i wilgotności.^[9,10] Aby technologia ta mogła być szeroko wykorzystywana, niezbędne są dalsze badania nad poprawą stabilności i odporności PSC na czynniki degradacyjne.

Przedmiotem niniejszej rozprawy było opracowanie strategii zwiększenia stabilności ogniw słonecznych opartych na perowskitach metalo-halogenkowych poprzez chemiczną modyfikację wybranych warstw ogniwa. Badania obejmowały:

- modyfikację warstw ZnO domieszkowanych jonami glinu (III) (AZO) pełniących rolę warstw ETL w ogniwie o strukturze FTO/ETL/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au,
- pasywację defektów warstwy perowskitowej o powszechnie stosowanej trójkationowej kompozycji z wykorzystaniem pochodnych mocznika w ogniwie o strukturze FTO/SnO₂/CsFAMA/Spiro-OMeTAD/Au,
- wprowadzenie jonów Pd²⁺ do struktury całkowicie nieorganicznego perowskitu o kompozycji CsPbI₂Br w ogniwie o strukturze FTO/SnO₂/CsPbI₂Br/Spiro-OMeTAD/Au.

Integralnym elementem badań była analiza wpływu zastosowanych modyfikacji na właściwości poszczególnych warstw funkcyjnych oraz parametry fotowoltaiczne i stabilność otrzymanych ogniw.

Best Research-Cell Efficiencies



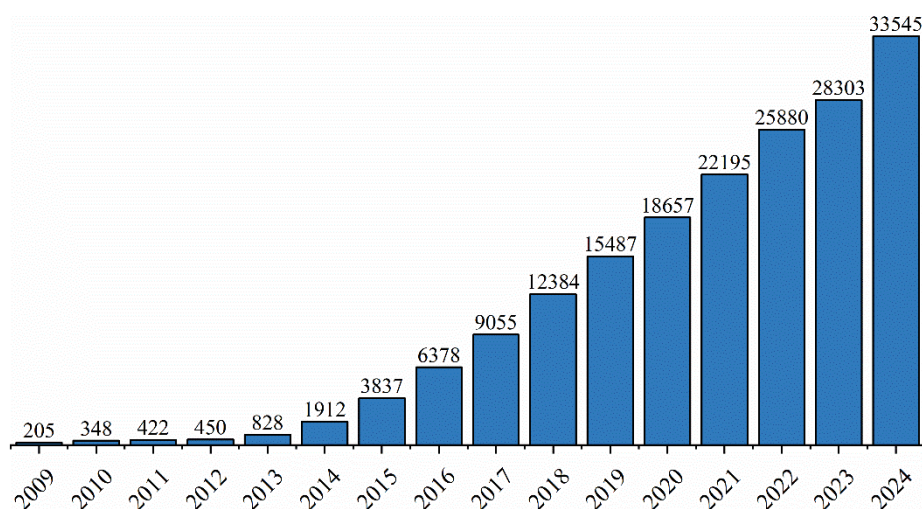
Rysunek 1.1. Wykres wzrostu wydajności ogniw słonecznych opartych na różnych materiałach półprzewodnikowych.^[5]

2. Część teoretyczna

Niniejszy rozdział stanowi teoretyczne wprowadzenie do dalszych rozważań przedstawionych w rozprawie. Na początku omówiono budowę oraz właściwości perowskitów metalo-halogenkowych. Następnie przedstawiono budowę perowskitowego ogniwa słonecznego, podstawy jego działania oraz charakterystykę fotowoltaiczną. Na koniec opisano wyzwania związane ze stabilnością perowskitowych ogniw słonecznych z uwzględnieniem stosowanych rozwiązań.

2.1. Perowskitowe ogniwa słoneczne

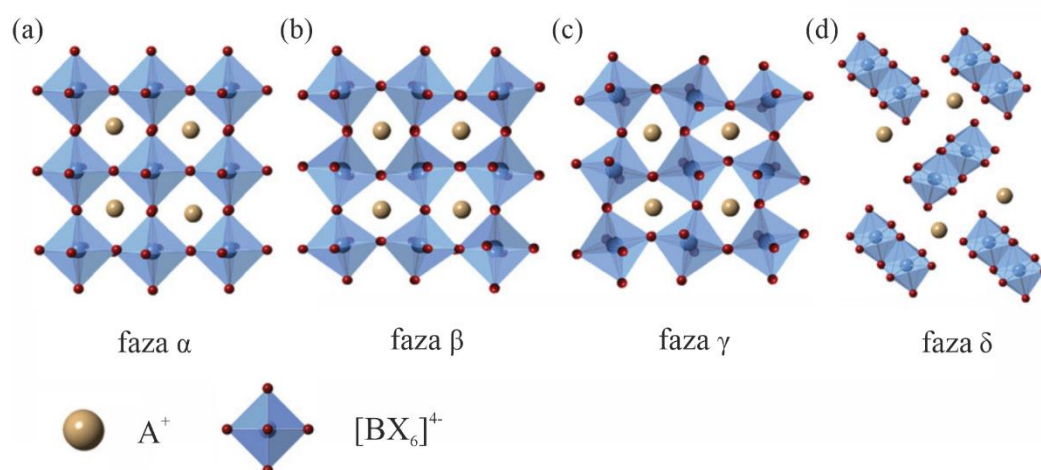
Za początek rozwoju perowskitowych ogniw słonecznych uznaje się rok 2009, kiedy grupa badawcza prof. T. Miyasaka po raz pierwszy zastosowała metalo-halogenkowy perowskit o kompozycji MAPbI_3 , jako sensybilizator w ogniwie barwnikowym, osiągając wówczas wydajność na poziomie 3.8%.^[11] Niestety ze względu na bardzo niską stabilność wytworzonych ogniw, spowodowaną szybką degradacją perowskitu w kontakcie z ciekłym elektrolitem, urządzenia te początkowo nie spotkały się z większym zainteresowaniem. Znaczący przełom w dziedzinie PSC nastąpił dopiero w 2012 roku, kiedy zamiast ciekłego elektrolitu zastosowano stały, organiczny półprzewodnik.^[12,13] Zmiana ta nie tylko poprawiła stabilność, ale również doprowadziła do znacznego wzrostu wydajności urządzeń. Od tego momentu zainteresowanie PSC gwałtownie wzrosło, co rozpoczęło intensywny okres badań na całym świecie, czego dowodem jest stale rosnąca liczba publikacji naukowych (Rysunek 2.1).



Rysunek 2.1. Liczba publikacji naukowych w bazie Scopus pod hasłem „Perovskite Solar Cells”.

2.1.1. Budowa i właściwości perowskitów metalo-halogenkowych

Perowskity metalo-halogenkowe to klasa materiałów półprzewodnikowych o ogólnym wzorze chemicznym ABX_3 , gdzie A jest jednowartościowym kationem organicznym (np. metyloamoniowym ($CH_3NH_3^+$; MA^+) i/lub formamidyniowym ($CH(NH_2)_2^+$; FA^+) i/lub kationem nieorganicznym (np. Cs^+), B jest dwuwartościowym kationem nieorganicznym (najczęściej Pb^{2+}), a X jest anionem halogenkowym (Cl^- , Br^- i/lub I^-). Struktura krystaliczna tego typu materiałów odpowiada układowi regularnemu (faza α perowskitu), gdzie trójwymiarowa sieć przestrzenna zbudowana jest z oktaedrów $[BX_6]^{4-}$ połączonych ze sobą wierzchołkami, a w wolnych przestrzeniach ułożone są kationy A^+ . Strukturę krystaliczną perowskitu fazy α przedstawiono schematycznie na Rysunku 2.2a.

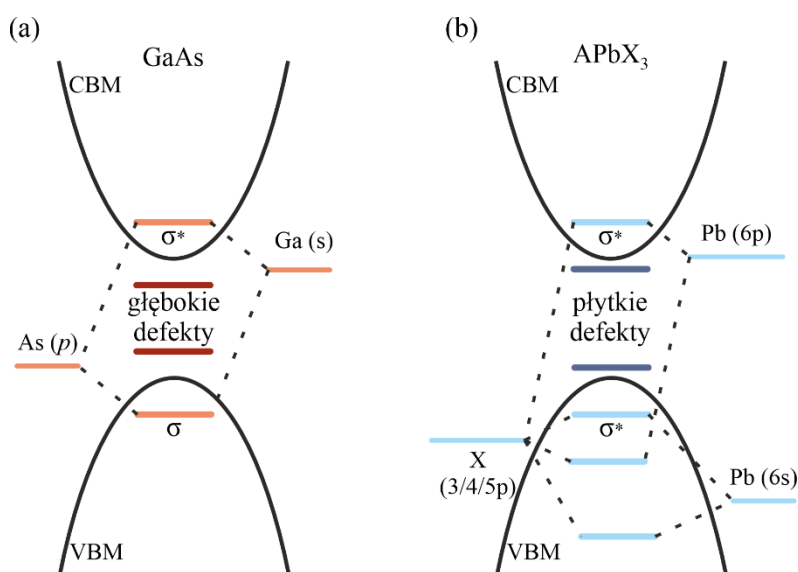


Rysunek 2.2. Schematyczne przedstawienie faz (a) α , (b) β , (c) γ oraz (d) δ perowskitu (opr. własne).^[14]

Ważną cechą materiałów perowskitowych jest duża elastyczność kompozycyjna, umożliwiającą modyfikowanie ich składu poprzez tworzenie złożonych układów multikationowych oraz multianionowych.^[15] Taka podatność na modyfikacje pozwala na precyzyjne dostrajanie właściwości fizykochemicznych, co znacząco poszerza ich zakres potencjalnych zastosowań. Należy jednak zaznaczyć, że nie każda kombinacja jonów prowadzi do powstania stabilnej struktury perowskitowej. Dlatego też, aby dokładniej przewidzieć jej stabilność zdefiniowano współczynnik tolerancji Goldschmidta (t), który można zapisać jako (1), gdzie r_A , r_B , r_X oznaczają kolejno promienie jonowe dla jonów w pozycji A, B i X.^[16]

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

Przyjęto, że trójwymiarowa struktura perowskitu jest stabilna, gdy wartość współczynnika Goldschmidta mieści się w przedziale $0.8 \leq t \leq 1$.^[17] Wartość t bliska jedności świadczy o idealnym dopasowaniu geometrycznym jonów, co prowadzi do utworzenia opisanej powyżej regularnej struktury krystalicznej. Dla niższych wartości t z tego zakresu, sieć krystaliczna ulega deformacji, co sprzyja stabilizacji struktur o niższej symetrii, takich jak tetragonalna (faza β perowskitu) (Rysunek 2.2b) czy ortorombowa (faza γ perowskitu) (Rysunek 2.2c). Z kolei, w przypadku gdy wartość t znacznie odbiega od tego zakresu, tj. $t < 0.8$ lub $t > 1$, nie dochodzi do utworzenia trójwymiarowej struktury perowskitowej (faza δ perowskitu) (Rysunek 2.2d). Należy jednak nadmienić, że stabilność struktury krystalicznej perowskitu zależy również m.in. od temperatury. Wiele MHP w wysokich temperaturach ma oczekiwaną strukturę regularną, która w niższych temperaturach ulega przejściu fazowemu do struktur o niższej symetrii.^[18,19]



Rysunek 2.3. Schematyczne przedstawienie struktur elektronowych dla półprzewodników (a) o niskiej (np. GaAs) oraz (b) MHP o wysokiej tolerancji na defekty (opr. własne).^[20]

Perowskity metalo-halogenkowe charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami, które wyróżniają je na tle innych materiałów półprzewodnikowych.^[21] Przykładowo, jedną z ich kluczowych cech jest przestrajalna przerwa energetyczna, której wielkość może być precyzyjnie modyfikowana głównie poprzez odpowiedni dobór jonów w pozycji B i/lub X.^[22–25] Możliwość ta wynika ze specyficznej struktury elektronowej MHP (Rysunek 2.3), w której maksimum pasma walencyjnego (VBM; ang. Valence Band

Maximum) zbudowane jest ze zhybrydizowanych stanów s jonów B oraz p jonów X, z kolei minimum pasma przewodzenia (CBM; ang. Conduction Band Minimum) tworzą stany p jonów B.^[21] Ponadto, MHP wyróżniają się wysoką tolerancją na defekty (większość defektów stanowią defekty płytkie (Rozdział 2.1.6)), która wynika z antywiążącego charakteru orbitali tworzących VBM oraz sprzężenia spin-orbita w obrębie struktury pasma przewodzenia.^[26,27] Jako półprzewodniki z prostą przerwą energetyczną, materiały te charakteryzują się również wysokim współczynnikiem absorpcji światła.^[28,29] Właściwość ta, w połączeniu z długą drogą dyfuzji nośników ładunku,^[7,30] wynikającą z ich wysokiej mobilności oraz długich czasów życia,^[31] pozwala na generowanie fotoprądów z wysoką wydajnością. Co istotne, MHP mogą być wytwarzane przy użyciu prostych, tanich i niskotemperaturowych metod, co stanowi dodatkową zaletę zarówno z punktu widzenia ekonomii, jak i potencjalnych zastosowań przemysłowych.^[8]

Tabela 2.1 przedstawia porównanie wybranych właściwości MHP i krzemu.

Tabela 2.1. Porównanie wybranych właściwości MHP i krzemu.

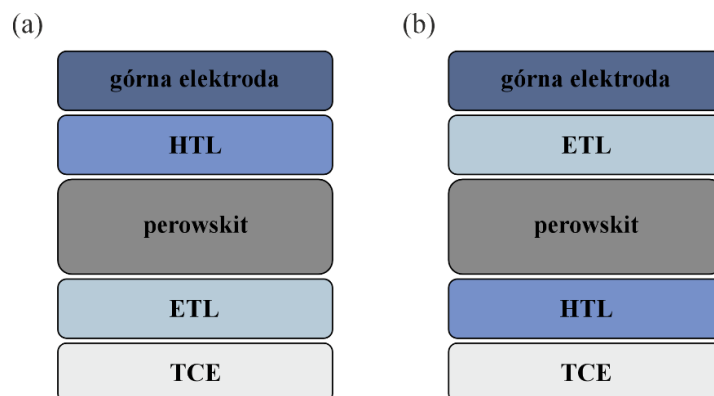
	Materiał półprzewodnikowy	
	MHP	Krzem
Przerwa energetyczna [eV]	1.5 – 3.2	1.1
Współczynnik absorpcji [cm⁻¹]	10 ⁴ -10 ⁵	10 ² -10 ³
Długość drogi dyfuzji nośników ładunku [μm]	>1	100 - 300
Tolerancja na defekty	wysoka	niska

2.1.2. Budowa perowskitowych ogniw słonecznych

Typowe perowskitowe ogniwa słoneczne składają się z:

- przewodzącej elektrody szklanej (TCE; ang. Transparent Conductive Electrode),
- warstwy transportującej elektrony (ETL),
- absorbującej światło warstwy perowskitowej,
- warstwy transportującej dodatnie nośniki ładunku, tzw. dziury (HTL; ang. Hole Transport Layer),
- górnej elektrody.

W zależności od kolejności ułożenia warstw ETL i HTL względem warstwy TCE, ogniwa perowskitowe można ogólnie podzielić na dwie grupy, tj. ogniwa standardowe typu n-i-p (Rysunek 2.4a) oraz odwrócone typu p-i-n (Rysunek 2.4b).^[32]



Rysunek 2.4. Schematyczne przedstawienie dwóch powszechnie stosowanych struktur perowskitowych ogniw słonecznych: (a) ogniwo typu n-i-p, (b) ogniwo typu p-i-n.

Przewodząca elektroda szklana (TCE)

Przewodząca elektroda szklana, będąca pierwszą warstwą w strukturze PSC, umożliwia przenikanie promieniowania słonecznego do kolejnych warstw funkcyjnych oraz odpowiada za transport nośników ładunku odpowiednio z warstwy ETL lub HTL do obwodu zewnętrznego. Zazwyczaj TCE stanowi szklane podłoże pokryte cienką warstwą przezroczystego tlenku przewodzącego (TCO; ang. Transparent Conducting Oxide). Ze względu na korzystne parametry elektryczne i optyczne, najpowszechniej wykorzystywanymi materiałami TCO są tlenek cyny domieszkowany fluorem (FTO; ang. Fluorine-doped Tin Oxide) (preferowany w urządzeniach o strukturze n-i-p) oraz tlenek cyny domieszkowany indem (ITO; ang. Indium-doped Tin Oxide) (preferowany w urządzeniach o strukturze p-i-n).^[33]

Warstwa transportująca elektrony (ETL)

Warstwa transportująca elektrony w perowskitowym ogniwie słonecznym odgrywa kluczową rolę, polegającą na selektywnym zbieraniu elektronów z warstwy absorbera oraz ich efektywnym transporcie w kierunku elektrody. Jednocześnie, istotną funkcją warstwy

ETL jest blokowanie transportu dziur. Aby skutecznie spełniać swoją funkcję, warstwa ETL powinna charakteryzować się:

- odpowiednim dopasowaniem poziomów energetycznych względem warstwy perowskitu (Rysunek 2.5) i wysoką ruchliwością elektronów, co umożliwi szybki oraz efektywny transport elektronów do elektrody,
- wysoką stabilnością chemiczną i termiczną, co zapewni długotrwałą stabilność ogniw perowskitowych,
- zwartą, pozbawioną defektów morfologią powierzchni filmu,
- wysoką przezroczystością oraz szeroką przerwą energetyczną, co umożliwi maksymalizację absorpcji promieniowania (w przypadku ogniw o strukturze n-i-p).^[34]

W standardowej strukturze n-i-p najczęściej stosowanymi materiałami ETL są nieorganiczne tlenki metali, takie jak dwutlenek tytanu (TiO_2), tlenek cyny (SnO_2) oraz tlenek cynku (ZnO). Natomiast w strukturze p-i-n typowymi materiałami są fulereny (np. fuleren C_{60}) lub ich pochodne (np. ester metylowy kwasu [6,6]-fenylo-c61-masłowego - PCBM).^[34]

Warstwa transportująca dziury (HTL)

Zadaniem warstwy transportującej dziury jest zbieranie dziur z warstwy perowskitu oraz ich efektywny transport w kierunku elektrody, przy jednoczesnym blokowaniu przepływu elektronów. Aby zapewnić optymalną wydajność i stabilność ogniwa, warstwa HTL, podobnie jak warstwa ETL, powinna spełniać kilka kryteriów, takich jak:

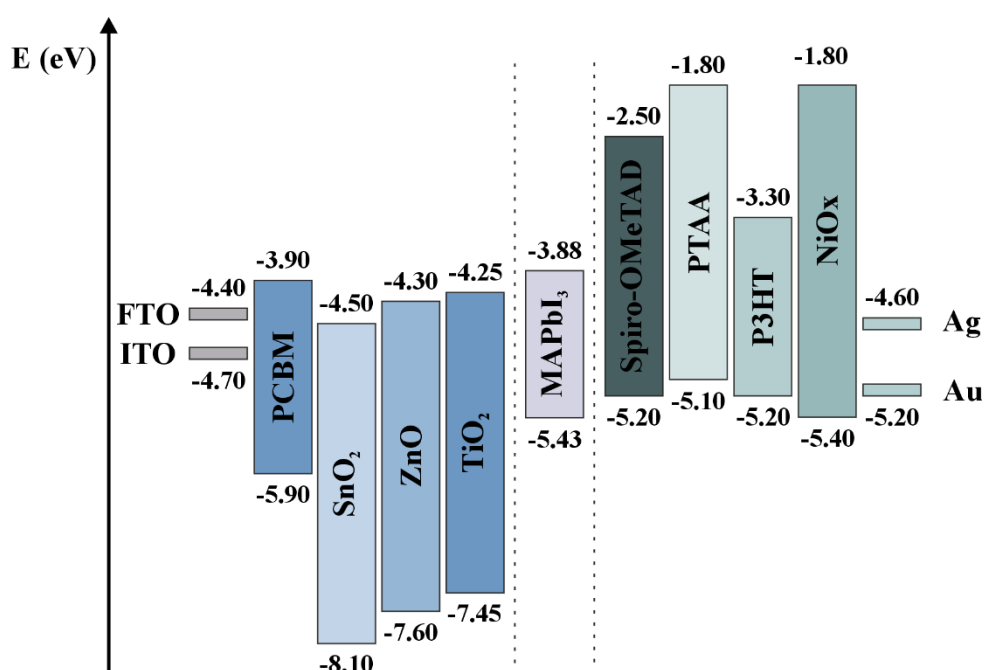
- odpowiednie dopasowanie poziomów energetycznych względem warstwy perowskitu (Rysunek 2.5),
- wysokie przewodnictwo dziurowe,
- wysoka stabilność chemiczna i termiczna,
- zwarta, pozbawiona defektów morfologia powierzchni filmu.^[35]

W ogniwach o strukturze n-i-p, jako warstwa HTL standardowo stosowany jest 2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-metoksyfenylo)amino]-9,9'-spirobifluoren (Spiro-OMeTAD). W przypadku ogniw o strukturze p-i-n jako warstwy HTL stosuje się szerszą gamę materiałów, np. polimery takie jak poli(3,4-etylenodioksytiofen):poli(kwas styrenosulfonowy) - PEDOT:PSS, poli(3-heksylotiofen) - P3HT i poli[bis(4-fenylo)(2,4,6-

trimetylofenylo)amina] - PTAA, nieorganiczne tlenki np. NiOx, a w najnowszych rozwiązaniach także samoorganizujące się monowarstwy organiczne typu SAM (ang. Self-Assembled Monolayers).^[32,35,36]

Górna elektroda

Górna elektroda stanowi ostatnią warstwę w perowskitowym ogniwie słonecznym odpowiadającą za transport nośników ładunku z warstwy ETL lub HTL do obwodu zewnętrznego. W tym celu najczęściej stosuje się nanoszone próżniowo metale takie jak złoto (Au) oraz srebro (Ag).^[33]



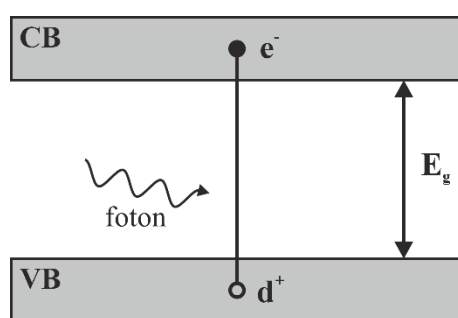
Rysunek 2.5. Schematyczne przedstawienie diagramu energetycznego dla materiałów powszechnie wykorzystywanych w PSC (opr. własne).^[37]

2.1.3. Zasada działania perowskitowych ogniw słonecznych

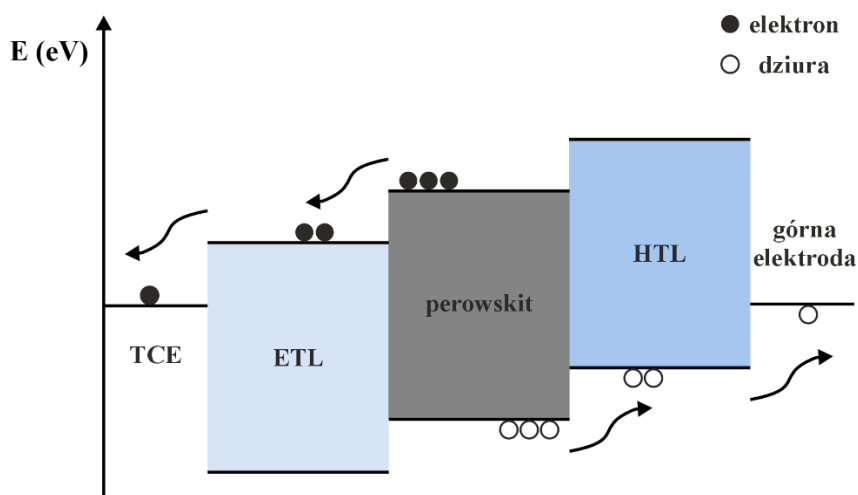
Ogniwa słoneczne to półprzewodnikowe urządzenia, które przekształcają energię słoneczną bezpośrednio na energię elektryczną. Podstawą ich działania jest zjawisko fotowoltaiczne, polegające na powstaniu siły elektromotorycznej w materiale półprzewodnikowym pod wpływem działania promieniowania słonecznego.^[38] W przypadku PSC przebieg takiego procesu można ująć w trzech następujących etapach:

- absorpcja promieniowania słonecznego i generacja par elektron-dziura (ekscytonów),
- przestrzenne rozdzielanie wygenerowanych nośników ładunku,
- transport nośników ładunku do obwodu zewnętrznego.

Pierwszy etap rozpoczyna się od absorpcji promieniowania słonecznego przez warstwę perowskitową. Jeżeli energia padającego fotonu jest większa od przerwy energetycznej (E_g) perowskitu, wówczas dochodzi do wzbudzenia elektronu z pasma walencyjnego (VB; ang. Valence Band) do pasma przewodnictwa (CB; ang. Conduction Band) (Rysunek 2.6). Każdy zaadsorbowany foton generuje parę nośników ładunku, tj. elektron w paśmie przewodnictwa oraz dziurę w paśmie walencyjnym.



Rysunek 2.6. Schematyczne przedstawienie procesu wzbudzenia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa.



Rysunek 2.7. Schematyczne przedstawienie mechanizmu działania perowskitowego ogniwa słonecznego.

Należy podkreślić, że ze względu na bardzo niską energię wiązania ekscytonów w materiałach perowskitowych, powstałe pary elektron–dziura ulegają szybkiemu rozdzielaniu, w wyniku czego powstają swobodne elektrony i dziury.^[39] Wygenerowane

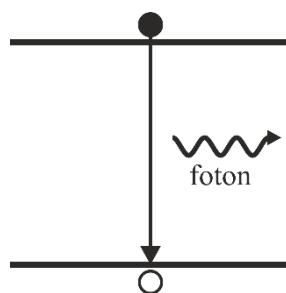
swobodne elektrony oraz dziury przemieszczają się następnie w kierunku selektywnych warstw transportujących ładunek, tj. elektrony przemieszczają się w kierunku warstwy ETL, natomiast dziury w stronę warstwy HTL. Proces ten możliwy jest dzięki obecności wewnętrznego pola elektrycznego oraz korzystnemu dopasowaniu poziomów energetycznych pomiędzy warstwą perowskitową a warstwami transportującymi ładunek. W wyniku rozdzielania nośników ładunków powstaje różnica potencjałów, która umożliwia przepływ prądu elektrycznego przez podłączony do obu elektrod obwód zewnętrzny. Mechanizm działania ogniwa PSC przedstawiono schematycznie na Rysunku 2.7.

2.1.4. Rekombinacja nośników ładunku

Rekombinacja nośników ładunku, będąca procesem odwrotnym do generacji par elektron–dziura, stanowi jeden z głównych czynników bezpośrednio ograniczających wydajność ogniw słonecznych. Proces rekombinacji może zachodzić zarówno w całej objętości warstwy półprzewodnika, na jego powierzchni, jak i w obszarach międzyfazowych struktury ogniwa. Wyróżnia się trzy podstawowe typy rekombinacji nośników ładunku, tj. rekombinację promienistą, rekombinację wspomaganą przez defekty oraz rekombinację Augera.^[40–42]

Rekombinacja promienista

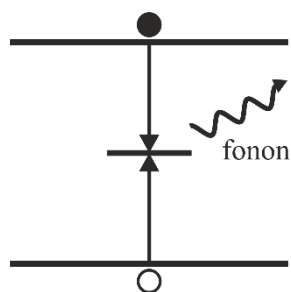
Rekombinacja promienista to proces w którym elektron z pasma przewodnictwa rekombinuje z dziurą w paśmie walencyjnym. W wyniku tego procesu emitowany jest foton, którego energia odpowiada szerokości przerwy energetycznej półprzewodnika. Proces rekombinacji promienistej schematycznie przedstawiono na Rysunku 2.8.



Rysunek 2.8. Schematyczne przedstawienie procesu rekombinacji promienistej.

Rekombinacja wspomagana przez defekty

Rekombinacja wspomagana przez defekty, znana również jako rekombinacja Shockley-Read-Halla (SRH), to proces w którym nośniki ładunku rekombinują za pośrednictwem stanów pułapkowych wynikających z obecności defektów sieci i powierzchni półprzewodnika oraz obszarów międzyfazowych ogniwa. Rekombinacja SRH jest procesem dwuetapowym, tj. najpierw jeden z nośników ładunku (elektron lub dziura) zostaje wychwycony przez pułpkę, a następnie pułпка ta wychwytuje nośnik o przeciwnym ładunku, co prowadzi do ich wzajemnej anihilacji. Ten typ rekombinacji jest uznawany za dominujący kanał strat bezpromienistych w PSC pracujących w warunkach standardowego oświetlenia.^[43] Proces rekombinacji SRH schematycznie przedstawiono na Rysunku 2.9.

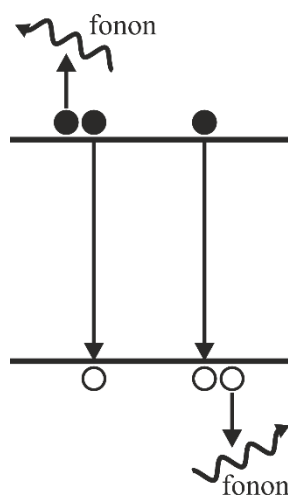


Rysunek 2.9. Schematyczne przedstawienie procesu rekombinacji SRH.

Rekombinacja Augera

Rekombinacja Augera to proces w którym elektron z pasma przewodnictwa rekombinuje z dziurą w paśmie walencyjnym. W wyniku tego procesu uwolniona energia przekazywana jest trzeciemu nośnikowi ładunku (elektronowi lub dziurze), który zostaje wzbudzony na wyższy poziom energetyczny. Następnie wzbudzony nośnik szybko relaksuje do stanu podstawowego, oddając nadmiar energii w postaci fononów. Proces rekombinacji Augera schematycznie przedstawiono na Rysunku 2.10.

Ze względu na konieczność jednoczesnego udziału trzech nośników ładunku, prawdopodobieństwo wystąpienia rekombinacji Augera wzrasta znacząco dopiero przy wysokich stężeniach nośników.^[44] Stąd też, w standardowych warunkach pracy PSC udział rekombinacji Augera jest zazwyczaj pomijalnie mały.

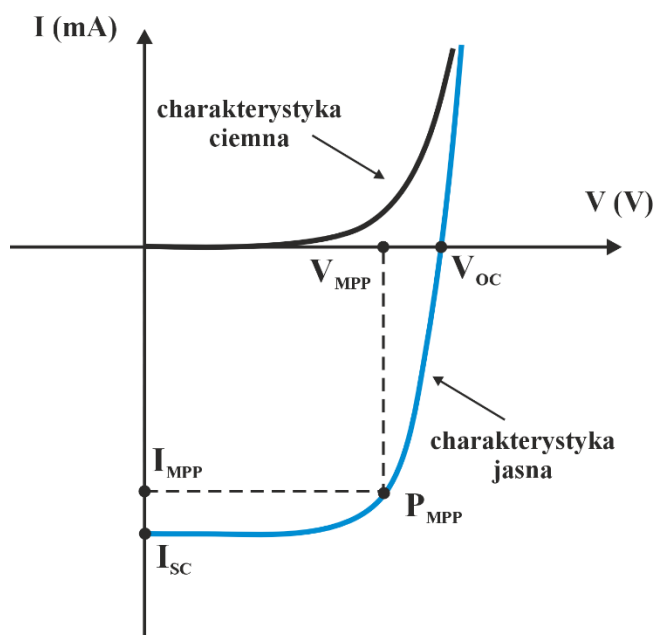


Rysunek 2.10. Schematyczne przedstawienie procesu rekombinacji Augera.

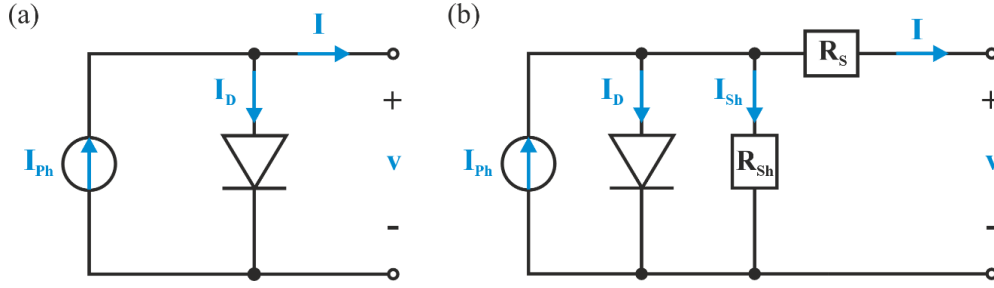
2.1.5. Charakterystyka fotowoltaiczna ogniw słonecznych

Charakterystyka prądowo-napięciowa i parametry fotowoltaiczne

Podstawowym badaniem służącym do oceny pracy ogniwa słonecznego jest pomiar jego charakterystyki prądowo-napięciowej (I - V), który polega na rejestrowaniu zmian prądu w funkcji przyłożonego napięcia. Charakterystykę prądowo-napięciową ogniwa słonecznego przedstawiono schematycznie na Rysunku 2.11.



Rysunek 2.11. Schematycznie przedstawienie charakterystyki I - V ogniwa słonecznego.



Rysunek 2.12. Schemat zastępczy (a) idealnego ogniwa, (b) rzeczywistego ogniwa.

W warunkach braku oświetlenia ogniwo słoneczne wykazuje charakterystykę I-V odpowiadającą charakterystyce diody półprzewodnikowej opisanej równaniem Shockleya (2):

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{n_{id} k_B T} \right) - 1 \right] \quad (2)$$

gdzie: I_0 , q , V , n_{id} , k_B i T oznaczają kolejno prąd nasycenia diody, ładunek elementarny, przyłożone napięcie, współczynnik idealności, stałą Boltzmanna oraz temperaturę bezwzględną.

Pod wpływem promieniowania słonecznego ogniwo staje się źródłem prądu elektrycznego, a charakterystyka prądowo-napięciowa oświetlonego ogniwa, zgodnie z zasadą superpozycji (Rysunek 2.12a), przyjmuje postać (3):

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{n_{id} k_B T} \right) - 1 \right] \quad (3)$$

gdzie: I_{ph} oznacza fotoprąd wygenerowany w ogniwie:

W przypadku rzeczywistych ogniw słonecznych należy dodatkowo uwzględnić obecność rezystancji szeregowej (R_s) oraz rezystancji równoległej (R_{sh}) (Rysunek 2.12b). Wówczas charakterystyka prądowo-napięciowa przyjmuje postać (4):

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V + IR_s)}{n_{id} k_B T} \right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (4)$$

Pomiar charakterystyki I-V oświetlonego ogniwa umożliwia wyznaczenie kluczowych parametrów fotowoltaicznych, takich jak prąd zwarcia (I_{SC}), napięcie obwodu otwartego (V_{OC}), punkt mocy maksymalnej (P_{MPP}), współczynnik wypełniania (FF; ang. Fill Factor) oraz wydajność konwersji energii (PCE).

Prąd zwarcia (I_{SC})

Prąd zwarcia (I_{SC}) jest to maksymalny prąd możliwy do wygenerowania przez ogniwo słoneczne przy napięciu równym zero. Ponieważ wartość I_{SC} zależy od rozmiaru powierzchni czynnej ogniwa, w celu umożliwienia porównywania wyników dla różnych ogniw stosuje się parametr gęstości prądu zwarcia (J_{SC}).^[42] J_{SC} definiuje się jako stosunek prądu zwarcia wygenerowanego przez ogniwo na jednostkę powierzchni czynnej urządzenia, dla napięcia równego zero.

Napięcie obwodu otwartego (V_{OC})

Napięcie obwodu otwartego (V_{OC}) jest to maksymalne napięcie możliwe do wygenerowania przez ogniwo słoneczne w warunkach braku przepływu prądu.

Przyjmując $I = 0$, V_{OC} (dla $R_{Sh} = \infty$ i $R_S = 0$) można zapisać jako (5):

$$V_{OC} = \frac{n_{id} k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad (5)$$

Punkt mocy maksymalnej (P_{MPP})

Punkt mocy maksymalnej (P_{MPP}) to punkt na charakterystyce prądowo-napięciowej ogniwa, który odpowiada maksymalnej mocy wytwarzanej przez ogniwo w danych warunkach. P_{MPP} można zapisać jako (6):

$$P_{MPP} = I_{MPP} V_{MPP} \quad (6)$$

gdzie: I_{MPP} i V_{MPP} oznaczają kolejno prąd i napięcie w punkcie mocy maksymalnej.

Współczynnik wypełnienia (FF)

Współczynnik wypełnienia (FF) definiuje się jako stosunek maksymalnej mocy wytworzonej przez ogniwo (P_{MPP}) do teoretycznej mocy ogniwa. FF można zapisać jako (7):

$$FF = \frac{I_{MPP} V_{MPP}}{I_{SC} V_{OC}} \cdot 100\% \quad (7)$$

W przypadku rzeczywistych ogniw wartość współczynnika wypełnienia nigdy nie osiąga 100%, co wynika z obecności strat rekombinacyjnych oraz rezystancyjnych.^[45,46] Współczynnik FF określa zatem jak bardzo charakterystyka prądowo-napięciowa rzeczywistego ogniwa zbliżona jest do charakterystyki I-V idealnego ogniwa.

Wydajność konwersji energii (PCE)

Wydajność konwersji energii (PCE) definiuje się jako stosunek maksymalnej mocy wytworzonej przez ogniwo (P_{MPP}) do mocy promieniowania słonecznego padającego na ogniwo (P_{In}). PCE można zapisać jako (8):

$$PCE = \frac{P_{MPP}}{P_{In}} = \frac{FF I_{SC} V_{OC}}{P_{In}} \cdot 100\% \quad (8)$$

Warunki pomiarowe ogniw słonecznych

Aby umożliwić porównywanie parametrów pracy ogniw słonecznych pomiary przeprowadza się w ściśle określonych, znormalizowanych warunkach, tzw. standardowych warunkach testowych (STC; ang. Standard Test Conditions). Warunki STC definiują następujące parametry:

- temperatura pomiaru: 25 °C,
- natężenie promieniowania: 1000 mW/m²,
- rozkład widmowy: AM1.5G.^[47]

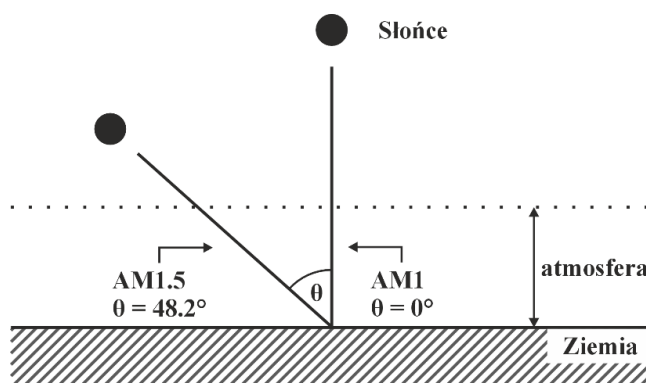
Współczynnik masy optycznej atmosfery (AM; ang. Air Mass) definiuje się jako stosunek długości drogi optycznej promieniowania słonecznego przechodzącego przez

atmosferę pod danym kątem do długości drogi promieniowania padającego prostopadłe do powierzchni Ziemi (Rysunek 2.13).^[48] AM można zapisać jako (9):

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (9)$$

gdzie θ oznacza kąt zenitalny.

Przyjęto, że widmo AM0 odnosi się do warunków panujących poza atmosferą ziemską, gdzie nie występuje żadne tłumienie promieniowania słonecznego. Widmo AM1 odpowiada sytuacji, w której Słońce znajduje się dokładnie w zenicie, a promieniowanie słoneczne pokonuje najkrótszą możliwą drogę przez atmosferę. Z kolei widmo AM1.5 odpowiada sytuacji, w której Słońce znajduje się pod kątem zenitalnym równym 48.2° . Litera G (ang. Global) w oznaczeniu AM1.5G określa, że widmo to uwzględnia zarówno promieniowanie bezpośrednie, jak i rozproszone przez atmosferę.^[48]



Rysunek 2.13. Schematyczne przedstawienie współczynnika AM (opr. własne).^[49]

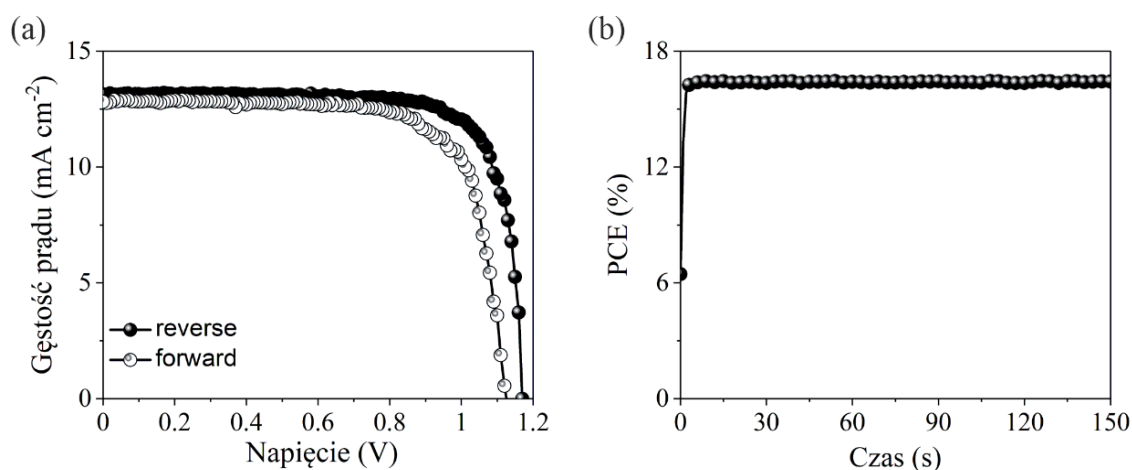
Histereza charakterystyki prądowo-napięciowej

Histereza charakterystyki prądowo-napięciowej jest jednym z kluczowych wyzwań w charakteryzacji perowskitowych ogniw słonecznych. Zjawisko histerezy polega na występowaniu znaczących rozbieżności pomiędzy charakterystykami J-V rejestrowanymi w dwóch kierunkach skanowania, tj. od J_{sc} do V_{oc} (ang. forward) i od V_{oc} do J_{sc} (ang. reverse) (Rysunek 2.14a). Różnice w przebiegu krzywych J-V mogą znacząco utrudniać precyzyjne oszacowanie wydajności konwersji energii, co prowadzi do niejednoznacznych wyników i błędów w interpretacji rzeczywistej wydajności urządzenia.^[50,51]

Histerezę charakterystyki J-V ogniwa można ilościowo określić korzystając z poniższego wzoru (10):

$$HI = \frac{PCE_{reverse} - PCE_{forward}}{PCE_{reverse}} \cdot 100 \% \quad (10)$$

gdzie: HI, $PCE_{reverse}$ i $PCE_{forward}$ oznaczają kolejno wskaźnik histerezy oraz wartości wydajności konwersji ogniwa uzyskane dla skanowania reverse i forward.^[52]



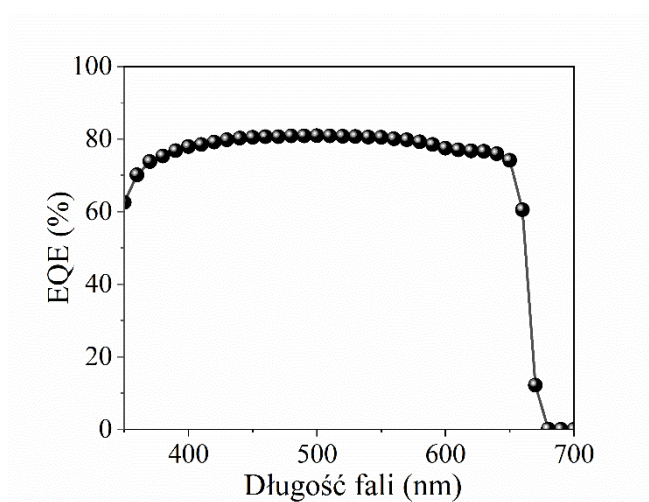
Rysunek 2.14. Schematyczne przedstawienie (a) histerezy charakterystyki J-V, (b) pomiaru ustabilizowanej wartości PCE poprzez śledzenie punktu mocy maksymalnej.

Zgodnie z literaturą przedmiotu,^[51,53] wielkość efektu histerezy charakterystyki J-V w PSC ściśle zależy od architektury ogniwa, jakości warstwy perowskitowej oraz właściwości złącz ETL/perowskit i perowskit/HTL. Stąd też powszechnie jako przyczyny histerezy wskazuje się migrację jonów, powiązaną głównie z obecnością defektów w warstwie perowskitu, a także niską selektywność warstw transportujących ładunek.^[54–56] Należy jednak podkreślić, że histereza jest dość złożonym zjawiskiem, a jej dokładna przyczyna występowania nie została dotąd w pełni opisana.

Aby uzyskać bardziej wiarygodną ocenę charakterystyk J-V analizowanych ogniw, otrzymane wartości PCE często weryfikuje się mierząc ustabilizowaną sprawność ogniwa poprzez śledzenie punktu mocy maksymalnej przy stałym oświetleniu (Rysunek 2.14b)^[57]

Zewnętrzna wydajność kwantowa

Istotnym badaniem uzupełniającym standardową charakterystykę prądowo-napięciową jest pomiar zewnętrznej wydajności kwantowej (EQE; ang. External Quantum Efficiency). Zewnętrzną wydajność kwantową definiuje się jako stosunek nośników ładunku zebranych przez elektrody do liczby fotonów o danej energii padających na powierzchnię czynną urządzenia. Pomiar EQE określa zatem efektywność pracy ogniwa w danym zakresie spektralnym.^[58] Charakterystykę EQE ogniwa słonecznego przedstawiono schematycznie na Rysunku 2.15.



Rysunek 2.15. Schematyczne przedstawienie typowej charakterystyki EQE.

Na podstawie pomiaru EQE możliwe jest oszacowanie wartości gęstości prądu zwarcia, jakie dane ogniwo powinno generować w standardowych warunkach oświetlenia (AM1.5G). Wartości J_{SC} wyznacza się zgodnie z równaniem (11):

$$J_{SC} = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} qEQE(\lambda)\Phi(\lambda)d(\lambda) \quad (11)$$

gdzie: Φ oznacza strumień fotonów.

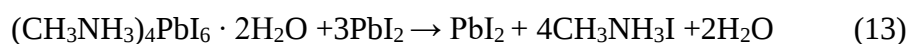
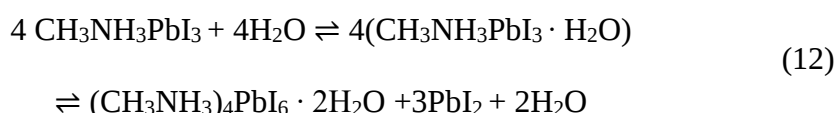
Otrzymana w ten sposób wartość J_{SC} powinna odpowiadać wartości J_{SC} wyznaczonej bezpośrednio z charakterystyki J-V. Zgodność obu wartości informuje o poprawności wykonanych pomiarów.^[58]

2.1.6. Wyzwania związane z rozwojem stabilnych perowskitowych ogniw słonecznych

Pomimo, że perowskitowe ogniwa słoneczne charakteryzują się wysoką sprawnością konwersji energii, osiągnięcie ich długotrwałej stabilności operacyjnej wciąż stanowi ogromne wyzwanie. Niska stabilność PSC wynika przede wszystkim z wysokiej wrażliwości materiałów perowskitowych na szereg nakładających się na siebie czynników zewnętrznych takich jak wilgoć, podwyższona temperatura, tlen oraz promieniowanie UV.^[9,59] Co więcej, ograniczona stabilność urządzeń jest ściśle związana z czynnikami wewnętrznymi, w szczególności z obecnością defektów w polikrystalicznych warstwach perowskitowych, które sprzyjają bezpromienistej rekombinacji ładunku oraz zwiększają podatność perowskitu na zewnętrzne czynniki degradacyjne.^[60]

Wpływ wilgoci

Kontrolowany poziom wilgoci podczas wytwarzania warstw perowskitowych może sprzyjać procesom krystalizacji i prowadzić do uzyskania cienkich filmów o wyższej jakości.^[61–63] Niemniej jednak, w warunkach operacyjnych, wilgoć jest uznawana za jeden z głównych czynników wywołujących rozkład struktury perowskitu.^[64,65] Proces degradacji perowskitu pod wpływem wilgoci (na przykładzie perowskitu MAPbI₃), można przedstawić za pomocą następujących reakcji:



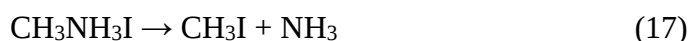
Jak wynika z powyższych reakcji, początkowo, gdy perowskit jest wystawiony na działanie wilgoci ulega on hydratacji w wyniku czego tworzą się uwodnione formy pośrednie (12). Chociaż proces ten jest odwracalny to dalsza ekspozycja perowskitu na wilgoć prowadzi do nieodwracalnej degradacji struktury z powodu tworzenia się stałego PbI₂ oraz MAI (13), który może ulec dalszemu rozkładowi do lotnych związków takich jak

CH₃NH₂ i HI (14).^[66] Warto nadmienić, że proces degradacji może zostać dodatkowo przyspieszony w obecności tlenu oraz światła UV.^[67,68]

W celu ograniczenia negatywnego wpływu wilgoci na stabilność PSC, dotychczas zaproponowano kilka strategii. Jednym ze skutecznych podejść jest inżynieria kompozycyjna sieci krystalicznej perowskitu, szczególnie w pozycji A i X, co pozwala na wzmocnienie oddziaływania między kationem a anionem i uzyskanie bardziej zwartej struktury.^[69] Innym podejściem jest optymalizacja morfologii warstwy perowskitowej. Liczne badania wykazały, że dzięki kontroli procesu krystalizacji warstwy możliwe jest uzyskanie cienkiego filmu charakteryzującego się większymi ziarnami oraz bardziej jednorodną powierzchnią, co w konsekwencji w istotny sposób ogranicza ilość miejsc, przez które cząsteczki wody mogłyby wnikać do wnętrza materiału.^[70–72] Skuteczną strategię zwiększania stabilności perowskitu względem wilgoci stanowi także modyfikacja obszarów międzyfazowych, którą realizują się poprzez wprowadzenie warstwy pasywacyjnej pomiędzy warstwą perowskitową a warstwą transportującą ładunek.^[67,73] Inne sposoby obejmują również stosowanie bardziej hydrofobowych warstw transportujących ładunek oraz enkapsulację całego ogniwa.^[74–77]

Wpływ temperatury

Ogniwa słoneczne oparte na perowskitach metalo-halogenkowych są szczególnie wrażliwe na podwyższoną temperaturę ze względu na obecność nietrwałych termicznie soli amoniowych.^[78–80] Wykazano, że proces degradacji termicznej dla perowskitu MAPbI₃ może zachodzić już w zakresie temperatur zbliżonym do typowych warunków pracy ogniwa słonecznego, w wyniku czego następuje rozpad MAPbI₃ do PbI₂ i MAI (15), gdzie MAI, w zależności od dalszych warunków procesu, może ulec kolejno rozkładowi do lotnych produktów takich jak CH₃NH₂ i HI (16) lub CH₃I i NH₃ (17)^[81]:

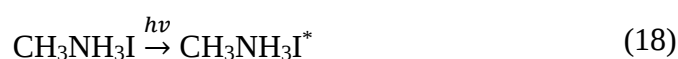


Jednym z kluczowych sposobów przeciwdziałania niskiej stabilności perowskitu MAPbI₃ jest zastąpienie kationów MA⁺ bardziej stabilnymi termicznie kationami, np. FA⁺ lub Cs⁺.^[82–84] Niemniej jednak należy podkreślić, że monokationowe perowskity takie jak FAPbI₃ i CsPbI₃ nie są stabilne termodynamicznie w temperaturze pokojowej.^[85–88] Z tego względu obecnie w wysoce stabilnych i wydajnych ogniwach perowskitowych dominują kompozycje o A- i/lub X-mieszanym składzie jonowym.^[82,89]

Należy również nadmienić, że na stabilność termiczną warstw perowskitowych może wpływać także rodzaj zastosowanych warstw ETL/HTL, co opisano w Rozdziale 4.

Wpływ tlenu i promieniowania UV

Perowskity metalo-halogenkowe mogą również ulegać degradacji z powodu synergistycznego działania tlenu oraz promieniowania UV.^[90] Wykazano, że cząsteczki tlenu zaadsorbowane na powierzchni warstwy perowskitu MAPbI₃ mogą reagować z wygenerowanymi światłem elektronami tworząc wysoce reaktywne anionorodniki ponadtlenkowe (O₂^{•-}). Powstałe rodniki mogą następnie katalizować reakcje rozkładu perowskitu, co prowadzi do powstania PbI₂, CH₃NH₂, I₂ oraz H₂O (20).^[91] Mechanizm degradacji perowskitu można przedstawić za pomocą następujących reakcji:

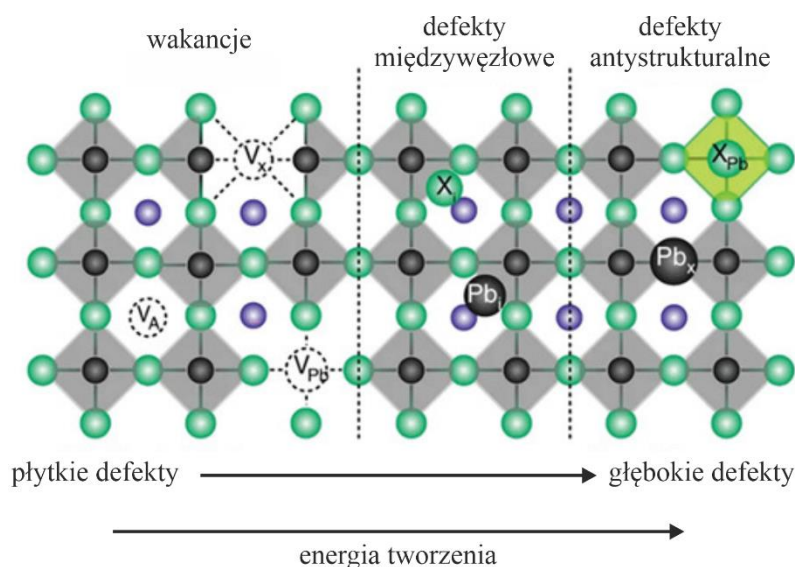


Ograniczenie degradacji pochodzącej z reaktywności anionorodników ponadtlenkowych można zrealizować np. poprzez enkapsulację urządzenia^[92], pasywację defektów jodkowych^[93] oraz stosowanie bardziej wydajnych warstw transportujących elektrony^[90].

Obecność defektów w polikrystalicznej warstwie perowskitowej

Powlekanie wirowe roztworów zawierających prekursory perowskitu jest uważane za jedną z najtańszych i najłatwiejszych do zastosowania metod wytwarzania cienkich

warstw perowskitowych. Niestety główną wadą takich warstw jest obecność licznych defektów, które mogą wprowadzać dodatkowe poziomy energetyczne w obszarze przerwy energetycznej perowskitu. W zależności od położenia takiego poziomu energetycznego względem krawędzi pasma, defekty można ogólnie podzielić na płytkie, o niskiej energii jonizacji (rzędu $k_B T$), których poziomy znajdują się blisko pasma walencyjnego lub przewodnictwa oraz głębokie, o znacznie wyższej energii jonizacji, których poziomy występują w pobliżu środka przerwy energetycznej.^[94] Typowe defekty występujące w polikrystalicznych warstwach perowskitowych przedstawiono schematycznie na Rysunku 2.16.



Rysunek 2.16. Schematycznie przedstawienie typowych defektów występujących w polikrystalicznych warstwach perowskitowych (opr. własne).^[27]

Ze względu na niską energię tworzenia większość defektów powstających w materiałach perowskitowych stanowią defekty płytkie. Z tego powodu polikrystaliczne warstwy perowskitowe, nawet przy stosunkowo dużej koncentracji defektów, nie cechują się wysoką wydajnością rekombinacji bezpromienistej.^[94,95] Należy jednak zaznaczyć, że ze względu na jonową budowę perowskitów, pod wpływem światła bądź temperatury, luźno związane jony mogą migrować w obrębie warstwy, co prowadzi do relokacji defektów i ich akumulacji, w szczególności w obszarach powierzchniowych materiału. Akumulacja defektów na powierzchni warstwy może wpływać na szybkość ekstrakcji nośników, co sprzyja występowaniu histerezy J-V PSC.^[53,96–100] Ponadto, nagromadzone w ten sposób defekty stanowią dodatkowe kanały wnikania cząsteczek wody oraz tlenu w głąb warstwy, co sprzyja jej szybszej degradacji.^[60,101]

W celu zmniejszenia liczby defektów w warstwach perowskitowych opracowano różne metody pasywacji.^[102] Na przykład szeroko stosowaną metodą jest powierzchniowa obróbka cienkich filmów, która może być realizowana podczas formowania warstwy perowskitowej poprzez dodanie związku pasywacyjnego do przeciwropuszczalnika.^[103,104] Alternatywnie, proces ten może być przeprowadzony po zakończeniu procesu krystalizacji warstwy poprzez naniesienie na powierzchnię perowskitu warstwy pasywacyjnej.^[105] Inną równie często stosowaną metodą jest dodawanie związków pasywacyjnych bezpośrednio do roztworu perowskitowego.^[106,107]

3. Część eksperymentalna

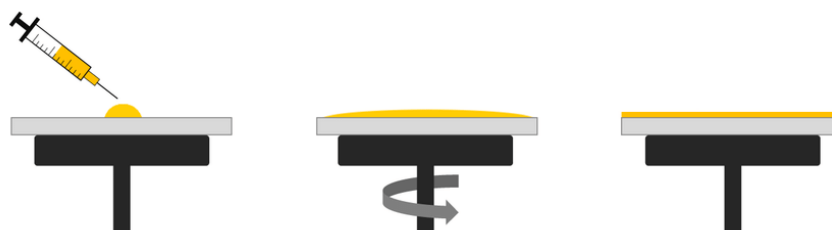
3.1. Materiały wyjściowe i odczynniki

Podłoża szklane FTO (rezystancja 10 Ω /sq; Biotain Crystal), PbI_2 (99.999%; Sigma-Aldrich), Et_2Zn ($\geq 99.5\%$; Lanxess), Me_3Al ($\geq 99.8\%$; Lanxess), roztwór koloidalny SnO_2 (15%; ABCR), PCBM (99.5%; Lumtec), MAI (Greatcell Solar Materials), MABr (Greatcell Solar Materials), CsI (99.999%; Thermo Fisher Scientific), PbBr_2 (99.999%; Sigma-Aldrich), PdB_2 (99%; Sigma-Aldrich), FAI (Greatcell Solar Materials), CsBr (99.999%; Sigma-Aldrich), Ur (Sigma-Aldrich); Ph_2Ur (98%, Sigma-Aldrich), tBu_2Ur (Apollo Scientific), Li-TFSI (99.99%; Sigma-Aldrich), tBP (98%; Sigma-Aldrich), Spiro-OMeTAD ($\geq 99\%$; Sigma-Aldrich), Hellmanex, izopropanol (cz.d.a), aceton (cz.d.a), DMF (bezwodny; 99.8% ;Sigma-Aldrich), DMSO (bezwodny; $\geq 99.9\%$; Sigma-Aldrich), chlorobenzen (bezwodny, 99.8%; Sigma-Aldrich), acetonitryl (bezwodny; 99.8%; Sigma-Aldrich), benzonitryl (bezwodny; 99.8%; Sigma-Aldrich), Ag (99.99%), Au (99.99%)

3.2. Metody stosowane do osadzania cienkich filmów

Powlekanie wirowe.

Powlekanie wirowe jest szeroko stosowaną metodą osadzania cienkich warstw na płaskich podłożach. Typowy proces powlekania wirowego polega na naniesieniu niewielkiej ilości roztworu prekursora na powierzchnię podłoża, które następnie wiruje z określoną prędkością w celu rozprowadzenia cieczy za pomocą siły odśrodkowej. Proces powlekania wirowego schematycznie przedstawiono na Rysunku 3.1.



Rysunek 3.1. Schematyczne przedstawienie procesu powlekania wirowego.^[108]

Metoda powlekania wirowego odznacza się prostotą, szybkością wykonania oraz możliwością uzyskania jednorodnych warstw o względnie kontrolowanej grubości. Końcowa grubość wytwarzanych warstw zależy m.in. od stężenia roztworu, rodzaju stosowanych rozpuszczalników oraz parametrów wybranych do procesu wirowania.

Należy jednak podkreślić, że metoda ta ma zastosowanie głównie w przypadku płaskich podłoży o niewielkich rozmiarach.

Powlekanie wirowe było główną techniką stosowaną do osadzania cienkich warstw w niniejszej pracy. Do realizacji tego procesu wykorzystano powlekacz wirowy POLOS SPIN150i.

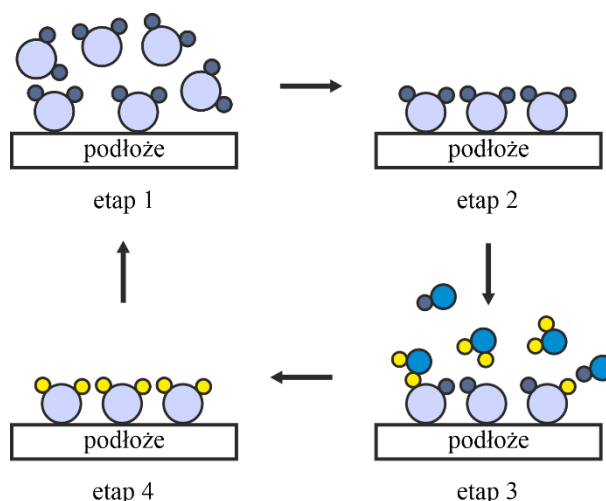
Osadzanie warstw atomowych.

Osadzanie warstw atomowych ALD to zaawansowana metoda chemicznego osadzania wysokiej jakości cienkich warstw z fazy gazowej na różnego rodzaju podłożach. Zasada działania metody ALD opiera się na naprzemiennym wprowadzaniu substancji chemicznych (tzw. prekursorów) do komory reaktora, które reagują z powierzchnią podłoża w sposób samoograniczający się. Oznacza to, że cząsteczki prekursora oddziałują z powierzchnią do momentu, gdy wszystkie miejsca aktywne na powierzchni zostaną wypełnione. Dlatego też adsorpcji ulega tylko taka ilość molekuł, jaka prowadzi do powstania warstwy jednocząsteczkowej.

Proces osadzania warstw atomowych składa się z cykli, z których każdy obejmuje następujące etapy: (i) wprowadzenie pierwszego prekursora i jego reakcję z powierzchnią podłoża, (ii) czyszczenie komory reaktora strumieniem obojętnego gazu (np. azotem), mające na celu usunięcie pozostałości prekursorów i produktów ubocznych reakcji, (iii) wprowadzenie drugiego prekursora i jego reakcję z warstwą pierwszego reagenta, (iv) ponowne czyszczenie komory reaktora strumieniem obojętnego gazu. Proces ALD schematycznie przedstawiono na Rysunku 3.2.

Główną zaletą metody ALD jest możliwość równomiernego pokrywania powierzchni warstwą materiału, niezależnie od kształtu podłoża, dzięki czemu, powłoki uzyskane tą metodą cechują się wyjątkową jednorodnością. Ponadto dzięki precyzyjnemu kontrolowaniu liczby cykli ALD, możliwe jest uzyskanie warstw o pożądanej grubości na poziomie atomowym.

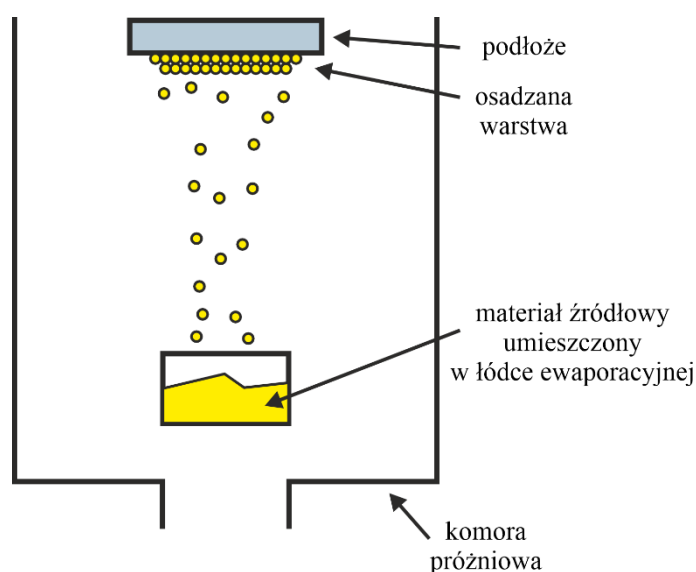
W niniejszej pracy metodę ALD wykorzystano do otrzymania cienkich warstw tlenku cynku (ZnO) oraz tlenku cynku domieszkowanego glinem (AZO). Do realizacji tego procesu wykorzystano reaktor Beneq P400A. Warstwy wytworzono we współpracy z Centrum Badań i Rozwoju Technologii dla Przemysłu (CBRTP).



Rysunek 3.2. Schematyczne przedstawienie procesu ALD.

Ewaporacja termiczna.

Ewaporacja termiczna to zaawansowana metoda fizycznego osadzania cienkich warstw z fazy gazowej. Metoda ta polega na odparowaniu materiału źródłowego, umieszczonego w łódce ewaporacyjnej, a następnie skondensowaniu jego oparów na powierzchni docelowego podłoża. W celu odparowania materiału źródłowego stosuje się ogrzewanie rezystancyjne. Aby zapewnić wysoką jakość nanoszonej warstwy, proces przeprowadzany jest w warunkach wysokiej próżni ($\sim 10^{-6}$ mbar). Proces ewaporacji termicznej schematycznie przedstawiono na Rysunku 3.3.



Rysunek 3.3. Schematyczne przedstawienie procesu ewaporacji termicznej (opr. własne).^[109]

Zasadniczą zaletą ewaporacji termicznej jest możliwość uzyskania warstw o wysokiej czystości oraz możliwość precyzyjnej kontroli ich grubości.

W niniejszej pracy metodę ewaporacji termicznej wykorzystano do otrzymania cienkich warstw złota oraz srebra. Do realizacji tego procesu wykorzystano napyłarkę próżniową MiniLab-026.

3.3. Wytwarzanie ogniw słonecznych

- *Przygotowanie oraz czyszczenie podłoża szklanego.*

FTO. W celu uzyskania preferowanego wzoru elektrody, podłoża FTO poddano procesowi trawienia chemicznego przy użyciu mieszaniny proszku cynkowego i rozcieńczonego kwasu chlorowodorowego ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:4$, v/v). Następnie podłoża oczyszczono w łaźni ultradźwiękowej, stosując kolejno 2% roztwór Hellmanexu, wodę dejonizowaną, aceton i izopropanol, po czym osuszono je w strumieniu powietrza. Przed naniesieniem kolejnej warstwy, w celu usunięcia zanieczyszczeń organicznych z powierzchni, podłoża FTO poddano działaniu ozonatora z lampą UV (ang. UV ozone cleaner) przez 30 min.

- *Otrzymywanie warstwy transportującej elektrony.*

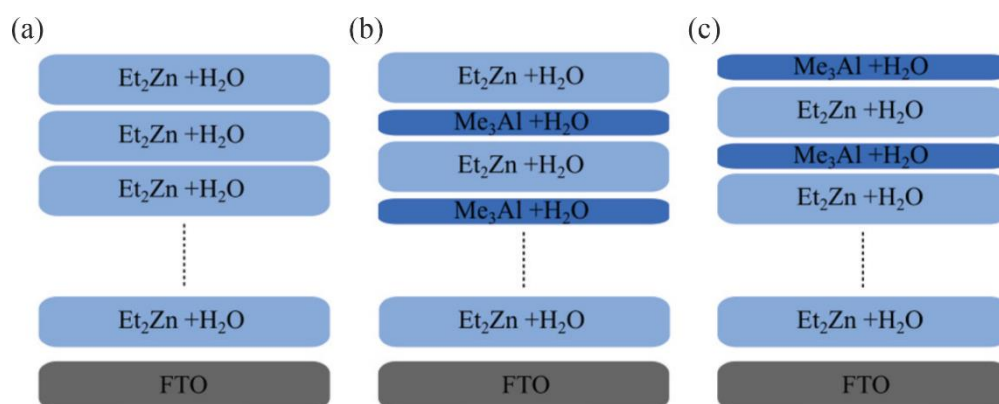
ZnO, AZO-1, AZO-2. Warstwy ZnO oraz AZO wytworzono z wykorzystaniem metody ALD. Proces ten przeprowadzono w temperaturze 200 °C. Jako prekursor cynku i glinu zastosowano dietylocynk (Et_2Zn) oraz trimetyloglin (Me_3Al), jako źródło tlenu zastosowano wodę dejonizowaną. Gazem nośnym oraz oczyszczającym był azot o wysokiej czystości.

Warstwę ZnO otrzymano w procesie sekwencyjnego dozowania prekursorów Et_2Zn i H_2O . Cykl ten powtórzono 125 razy (Rysunek 3.4a). Warstwy AZO osadzano przy użyciu zoptymalizowanego wcześniej stosunku impulsów odpowiadającego minimalnej rezystywności warstwy $[\text{Et}_2\text{Zn}+\text{H}_2\text{O}]/[\text{Me}_3\text{Al}+\text{H}_2\text{O}] = 19$, zgodnie ze schematem (21):

$$n \times (19 \times [\text{Et}_2\text{Zn}+\text{H}_2\text{O}] + 1 \times [\text{Me}_3\text{Al}+\text{H}_2\text{O}]) \quad (21)$$

gdzie: n oznacza całkowitą liczbą supercykli.

Warstwę AZO-1 otrzymano przez powtórzenie supercyklu 5 razy, a następnie osadzenie 19 cykli $[\text{Et}_2\text{Zn}+\text{H}_2\text{O}]$ (Rysunek 3.4b). Warstwę AZO-2 otrzymano przez powtórzenie supercyklu 5 razy (Rysunek 3.4c).



Rysunek 3.4. Schematyczne przedstawienie procesu wzrostu warstw (a) ZnO, (b) AZO-1 oraz (c) AZO-2 metodą ALD.

SnO₂. Roztwór SnO₂ otrzymano przez rozcieńczenie koloidalnego roztworu SnO₂ wodą dejonizowaną ($\text{SnO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:5.5$, v/v). Tak przygotowany roztwór naniesiono na odpowiednio przygotowane podłoże metodą powlekania wirowego. Proces powlekania wirowego przeprowadzono stosując jednoetapowy program (4000 obr./min., 30 s.). Kolejną otrzymaną warstwę wygrzano w temperaturze 180 °C przez 30 min. na powietrzu. Przed naniesieniem kolejnej warstwy, podłoża poddano działaniu ozonatora z lampą UV przez 10 minut.

PCBM. Roztwór PCBM przygotowano przez rozpuszczenie 20 mg PCBM w 1 mL chlorobenzenu. Tak przygotowany roztwór naniesiono na odpowiednio przygotowane podłoże metodą powlekania wirowego. Proces powlekania wirowego przeprowadzono stosując jednoetapowy program (4000 obr./min., 30 s.). Wszystkie etapy przygotowania warstwy zrealizowano w komorze rękawicowej MBraun UniLab pro ($\text{O}_2 < 0.1$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 0.1$ ppm).

- *Otrzymywanie warstwy perowskitowej.*

Uwagi ogólne.

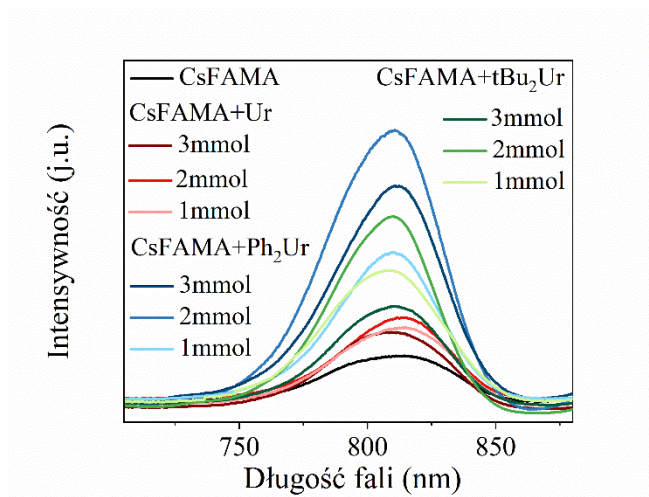
Wszystkie etapy przygotowania warstw perowskitowych zrealizowano w komorze rękawicowej MBraun UniLab pro ($\text{O}_2 < 0.1$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 0.1$ ppm).

MAPbI₃. Roztwór perowskitu MAPbI₃ przygotowano przez rozpuszczenie PbI₂ (0.645 g, 1.4 mmol) i MAI (0.222 g, 1.4 mmol) w 1 mL DMSO w temperaturze 60 - 70 °C. Następnie, schłodzony do temperatury pokojowej, roztwór przesączono przez filtr PTFE o średnicy porów 0.45 μm i naniesiono na odpowiednio przygotowane podłoże metodą powlekania wirowego. Proces powlekania wirowego przeprowadzono stosując dwuetapowy program (1000 i 6000 obr./min., 10 i 20 s.). W celu przyspieszenia procesu krystalizacji warstwy perowskitowej, 10 s przed końcem ostatniego etapu, na wirujące podłoże nastrzyknięto 200 uL chlorobenzenu. Tak otrzymaną warstwę wygrzano w temperaturze 100 °C przez 10 min.

Cs_{0.05}(FA_{0.95}MA_{0.05})_{0.95}Pb(I_{0.95}Br_{0.05})₃ (CsFAMA). Roztwór perowskitu CsFAMA przygotowano przez rozpuszczenie PbI₂ (0.634 g, 1.375 mmol), PbBr₂ (0.031 g, 0.084 mmol), MABr (0.09 g, 0.084) i FAI (0.215 g, 1.25 mmol) w 1 mL mieszaniny DMF/DMSO (DMF:DMSO = 4:1, v/v) oraz kolejne dodanie 50 μL 1.5 M roztworu CsI w DMSO. Tak przygotowany roztwór przesączono przez filtr PTFE o średnicy porów 0.45 μm i naniesiono na odpowiednio przygotowane podłoże metodą powlekania wirowego. Proces powlekania wirowego przeprowadzono stosując dwuetapowy program (1000 i 4000 obr./min., 10 i 20 s.). W celu przyspieszenia procesu krystalizacji warstwy perowskitowej, 10 s przed końcem ostatniego etapu, na wirujące podłoże nastrzyknięto 200 uL chlorobenzenu. Otrzymaną warstwę wygrzano w temperaturze 100 °C przez 60 min.

CsFAMA+(Ur/Ph₂Ur/tBu₂Ur). Roztwory perowskitu CsFAMA+(Ur/Ph₂Ur/tBu₂Ur) otrzymano przez rozpuszczenie Ur, Ph₂Ur oraz tBu₂Ur w postaci stałej w przygotowanym uprzednio roztworze perowskitu CsFAMA. Warstwy CsFAMA+(Ur/Ph₂Ur/tBu₂Ur) otrzymano w analogiczny sposób jak warstwę CsFAMA, przy zachowaniu tych samych parametrów procesu powlekania.

Optymalne stężenie związków określono na podstawie analizy widm luminescencji (PL). Jak pokazano na Rysunku 3.5, warstwy perowskitowe zawierające 2 mmol związku względem końcowego stężenia roztworu perowskitu (1.4 M) wykazują najwyższą intensywność emisji PL, co zgodnie z doniesieniami literaturowymi można przypisać zmniejszonej rekombinacji bezpromienistej w warstwie perowskitowej.^[110]



Rysunek 3.5. Widma PL warstwy CsFAMA oraz warstw CsFAMA+(Ur/Ph₂Ur/tBu₂Ur) zawierających 1, 2 i 3 mmol związku.

CsPbI₂Br. Roztwór perowskitu CsPbI₂Br przygotowano przez rozpuszczenie CsI (0.259 g, 1 mmol), PbI₂ (0.230 g, 0.5 mmol) oraz PbBr₂ (0.183 g, 0.5 mmol) w 1 mL DMSO w temperaturze 60 - 70 °C. Następnie, schłodzony do temperatury pokojowej, roztwór przesączono przez filtr PTFE o średnicy porów 0.45 μm i naniesiono na odpowiednio przygotowane podłoże metodą powlekania wirowego. Proces powlekania wirowego przeprowadzono stosując dwuetapowy program (1000 i 3000 obr./min., 10 i 30 s.). Otrzymaną warstwę pozostawiono w komorze rękawicowej na 20 min., a następnie wygrzano w temperaturze 280 °C przez 10 min.

CsPb_{1-x}Pd_xI₂Br (x = 0.01, 0.02, 0.03 i 0.1). Roztwory perowskitu CsPb_{1-x}Pd_xI₂Br (x = 0.01, 0.02, 0.03 i 0.1) otrzymano przez rozpuszczenie CsI (0.259 g, 1 mmol), PbI₂ (0.230 g, 0.5 mmol) oraz dla x = 0.01: PbBr₂ (0.179 g, 0.49 mmol) i PdBr₂ (0.002 g, 0.01 mmol), dla x = 0.02: PbBr₂ (0.176 g, 0.48 mmol) i PdBr₂ (0.005 g, 0.02 mmol), dla x = 0.03: PbBr₂ (0.172 g, 0.47 mmol) i PdBr₂ (0.008 g, 0.03 mmol) oraz dla x = 0.1: PbBr₂ (0.146 g, 0.4 mmol) i PdBr₂ (0.026 g, 0.1 mmol) w 1 mL DMSO w temperaturze 60 - 70 °C. Warstwy CsPb_{1-x}Pd_xI₂Br (x = 0.01, 0.02, 0.03 i 0.1) otrzymano w analogiczny sposób jak warstwę CsPbI₂Br, przy zachowaniu tych samych parametrów procesu powlekania.

CsPb_{1-x}Pd_xI₂Br (1) (x = 0.01, 0.02 i 0.03). Roztwory perowskitu CsPb_{1-x}Pd_xI₂Br (1) (x = 0.01, 0.02 i 0.03) otrzymano przez rozpuszczenie CsI (0.259 g, 1 mmol), PbI₂ (0.230 g, 0.5 mmol) oraz dla x = 0.01: PbBr₂ (0.179 g, 0.49 mmol) i kompleksu 1 (0.003 g, 0.01 mmol), dla x = 0.02: PbBr₂ (0.176 g, 0.48 mmol) i kompleksu PdBr₂(MeCN)₂ (1) (0.007 g, 0.02 mmol) oraz dla x = 0.03: PbBr₂ (0.172 g, 0.47 mmol) i kompleksu 1 (0.01 g,

0.03 mmol) w 1 mL DMSO w temperaturze 60 - 70 °C. Warstwy $\text{CsPb}_{1-x}\text{Pd}_x\text{I}_2\text{Br}$ (1) ($x = 0.01, 0.02$ i 0.03) otrzymano w analogiczny sposób jak warstwę CsPbI_2Br , przy zachowaniu tych samych parametrów procesu powlekania.

CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (2). Roztwór perowskitu $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) otrzymano przez rozpuszczenie CsI (0.259 g, 1 mmol), PbI_2 (0.230 g, 0,5 mmol), PbBr_2 (0.176 g, 0.48 mmol) oraz kompleksu $\text{PdBr}_2(\text{PhCN})_2$ (2) (0.009 g, 0.02 mmol) w 1 mL DMSO w temperaturze 60 - 70 °C. Warstwę $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) otrzymano w analogiczny sposób jak warstwę CsPbI_2Br , przy zachowaniu tych samych parametrów procesu powlekania.

CsPbI₂Br+MeCN. Roztwór perowskitu $\text{CsPbI}_2\text{Br}+\text{MeCN}$ otrzymano przez dodanie 2.4 μL bezwodnego acetonitrylu do 1 mL przygotowanego uprzednio roztworu perowskitu CsPbI_2Br . Warstwę $\text{CsPbI}_2\text{Br}+\text{MeCN}$ otrzymano w analogiczny sposób jak warstwę CsPbI_2Br , przy zachowaniu tych samych parametrów procesu powlekania.

CsPbI₂Br+PhCN. Roztwór perowskitu $\text{CsPbI}_2\text{Br}+\text{PhCN}$ otrzymano przez dodanie 3.5 μL bezwodnego benzonitrylu do 1 mL przygotowanego uprzednio roztworu perowskitu CsPbI_2Br . Warstwę $\text{CsPbI}_2\text{Br}+\text{PhCN}$ otrzymano w analogiczny sposób jak warstwę CsPbI_2Br , przy zachowaniu tych samych parametrów procesu powlekania.

- *Otrzymywanie warstwy transportującej dziury.*

Spiro-OMeTAD. Roztwór Spiro-OMeTAD przygotowano przez rozpuszczenie 90 mg Spiro-OMeTAD w 1 mL chlorobenzenu, a następnie dodanie 18 μL Li-TFSI (520 mg Li-TFSI w 1 mL acetonitrylu) i 36 μL tBP. Tak przygotowany roztwór naniesiono na odpowiednio przygotowane podłoże metodą powlekania wirowego. Proces powlekania wirowego przeprowadzono stosując jednoetapowy program (4000 obr./min., 20 s.). Wszystkie etapy przygotowania warstwy zrealizowano w komorze rękawicowej MBraun UniLab pro ($\text{O}_2 < 0.1$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 0.1$ ppm).

- *Otrzymywanie górnej elektrody.*

Au i Ag. Warstwy złota o grubości ~80 nm oraz warstwy srebra o grubości ~100 nm naniesiono w warunkach wysokiej próżni metodą ewaporacji termicznej.

- *Synteza kompleksów $\text{PdBr}_2(\text{MeCN})_2$ (1) i $\text{PdBr}_2(\text{PhCN})_2$ (2).*

1 i 2. W fiolkach rozpuszczono na gorąco 200 mg PdBr_2 w 20 mL bezwodnego rozpuszczalnika (acetonitrylu dla 1 oraz benzonitrylu dla 2). Klarowne roztwory

pozostawiono następnie do powolnego ochłodzenia do temperatury pokojowej, co zainicjowało proces krystalizacji. Produkty końcowe otrzymane w postaci pomarańczowego osadu odsączono i osuszono pod próżnią. Obecność cząsteczek solwacyjnych potwierdzono za pomocą analizy termograwimetrycznej (TGA). Wszystkie etapy syntezy oraz analizy kompleksów zrealizowano w atmosferze gazu obojętnego.

3.4. Mechanochemiczna synteza materiałów perowskitowych

Mechanochemiczne reakcje syntezy perowskitów zrealizowano w naczyniach cyrkonowych (15 mL) z 3 kulami cyrkonowymi ($\varnothing = 10$ mm) z wykorzystaniem młyna miksującego (RETSCH MM400). Proces ucierania prowadzono 60 min. z częstotliwością 30 Hz. Do przeprowadzenia reakcji użyto następujących ilości substratów: dla CsPbBr₃: CsBr (0.212 g; 1 mmol) i PbBr₂ (0.367 g; 1 mmol), dla CsPdBr₃: CsBr (0.212 g; 1 mmol) i PdBr₂ (0.266 g; 1 mmol), dla Cs₂PdBr₄: CsBr (0.424 g; 2 mmol) and PdBr₂ (0.266 g; 1 mmol), dla CsPb_{0.9}Pd_{0.1}Br₃: CsBr (0.212 g; 1 mmol), PbBr₂ (0.330 g; 0.9 mmol) i PdBr₂ (0.026 g; 0.1 mmol), dla CsPb_{0.98}Pd_{0.02}Br₃: CsBr (0.212 g; 1 mmol), PbBr₂ (0.359 g; 0.98 mmol) i PdBr₂ (0.005 g; 0.02 mmol). Tożsamość materiałów perowskitowych potwierdzono za pomocą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXRD).

3.5. Stosowana aparatura

Badania (proszkowej) dyfraktometrii rentgenowskiej ((P)XRD) przeprowadzono z wykorzystaniem dyfraktometru firmy PANalytical Empyrean wyposażonego w lampę miedziową (Cu K α).

Obrazowanie SEM wykonano we współpracy dr Marcinem Hołdyńskim z Instytutu Chemii Fizycznej PAN.

Badania ¹³³Cs NMR w ciele stałym wykonano we współpracy z dr Benjamin Gallant oraz dr Dominikiem Kubickim z Uniwersytetu w Birmingham.

Badania spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) przeprowadzono z wykorzystaniem spektrometru Vertex.

Badania spektroskopii w ultrafiolecie i świetle widzialnym (UV-Vis) przeprowadzono z wykorzystaniem spektrometru Thermo Scientific Evolution 220 oraz Perkin Elmer.

Badania spektroskopii fotoelektronów w zakresie nadfioletu (UPS) wykonano we współpracy z dr Małgorzatą Kot z Brandenburgskiego Uniwersytetu Technicznego Cottbus-Senftenberg (BTU).

Badania spektroskopii fotoelektronowej (XPS) wykonano we współpracy z dr inż. Kostiantyn Nikiforow z Instytutu Chemii Fizycznej PAN oraz dr Seckin Akin z Uniwersytetu Necmettin Erbakan.

Pomiary termograwimetryczne (TGA) wykonano na aparacie Mettler Toledo TGA/DSC 3+.

Pomiary kąta zwilżania przeprowadzono z wykorzystaniem goniometru KRÜSS.

Pomiary spektroskopii luminescencji stacjonarnej (PL) oraz czasowo-rozdzielczej (TRPL) wykonano we współpracy z dr Seckin Akin z Uniwersytetu Necmettin Erbakan.

Pomiar efektu Halla wykonano we współpracy z Centrum Badań i Rozwoju Technologii dla Przemysłu (CBRTP).

Pomiary ogniw słonecznych tj. charakterystyki prądowo-napięciowe (J-V), stabilność, prądy ograniczone ładunkiem przestrzennym (SCLC; ang. Space Charge Limited Current), śledzenie punktu mocy maksymalnej oraz wyznaczenie współczynnika idealności (n_{id}) przeprowadzono z wykorzystaniem symulatora światła Wavelabs Sinus LS2 (Fluxim Litos Lite) oraz symulatora światła klasy AAA (Keithley 2400).

Pomiary zewnętrznej wydajności kwantowej (EQE) przeprowadzono z wykorzystaniem spektrometru EnliTech.

Pomiary spektroskopii impedancyjnej (EIS) wykonano z wykorzystaniem potencjostatu Ivium

Do obliczeń kwantowo-chemicznych zastosowano teorię funkcjonału gęstości (DFT; ang. Density Functional Theory) z funkcjonalem vdW-DFT. Obliczenia przeprowadzone zostały przez grupę badawczą prof. P. N. Gajjar z Wydziału Fizyki Uniwersytetu w Gudżaracie z wykorzystaniem programu SIESTA.

4. Badanie wpływu warstw ETL na bazie AZO wytworzonych metodą ALD na stabilność oraz wydajność perowskitowych ogniw słonecznych

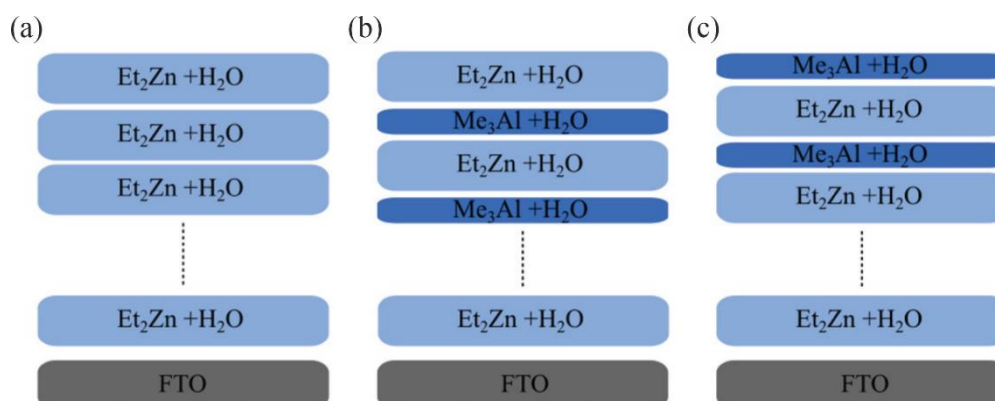
4.1. Wprowadzenie

Obecnie najczęściej stosowanym materiałem transportującym elektrony w ogniwach perowskitowych o strukturze n-i-p jest TiO_2 . Jednakże proces wytwarzania wysokiej jakości warstw ETL na bazie TiO_2 jest wieloetapowy i wymaga wysokiej temperatury ($>450^\circ\text{C}$). Ponadto warstwy TiO_2 zwykle cechują się niską ruchliwością elektronów ($0.1 - 4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), a ich wysoka aktywność fotokatalityczna może skutkować zwiększoną liczbą defektów powierzchniowych, w konsekwencji prowadząc do obniżenia sprawności ogniwa.^[111–113] W tym kontekście potencjalnie interesującą alternatywę stanowi zastąpienie TiO_2 przez tlenek cynku (ZnO),^[114,115] charakteryzujący się szerszą przerwą energetyczną oraz znacznie wyższą ruchliwością elektronów ($\sim 300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$).^[34] Co więcej, warstwy ZnO można stosunkowo łatwo wytwarzać w niskich temperaturach, stosując np. powlekanie wirowe lub napylanie w polu magnetycznym.^[116–118] Niemniej jednak, rozwój wysokowydajnych ogniw perowskitowych opartych na ZnO jest w dużym stopniu ograniczony, głównie z powodu niskiej stabilności chemicznej złącza ZnO /perowskit. Wczesniejsze badania literaturowe wykazały, że wygrzewanie warstwy perowskitowej naniesionej na ZnO powoduje degradację perowskitu poprzez deprotonację kationów metyloamoniowych, co ostatecznie prowadzi do uwolnienia lotnej metyloaminy z warstwy perowskitu i utworzenia jodku ołowiu.^[119–125]

Aby zwiększyć stabilność złącza ZnO /perowskit dotychczas zaproponowano szereg metod takich jak chemiczna pasywacja powierzchni ZnO ^[122,126–128] oraz domieszkowanie ZnO innymi jonami metali^[129–132]. W szczególności dowiedziono, że domieszkowanie warstwy ZnO jonami glinu (III) nie tylko zwiększa stabilność złącza ETL/perowskit poprzez obniżenie zasadowości ZnO ^[133], ale także znacznie poprawia stężenie i ruchliwość elektronów w warstwie^[134]. Przykładowo, Dong i współpracownicy wykazali, że warstwy AZO otrzymane przez naniesienie etanolowego roztworu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ i $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ na przygotowane wcześniej nanoprety ZnO , skutecznie zmniejszyły zjawisko rekombinacji ładunku na granicy ETL/perowskit, co przełożyło się na wzrost wydajności o ponad 20% względem ogniwa referencyjnego.^[135] Z kolei Mahmood i współpracownicy, nanosząc warstwę AZO metodą elektrozpylania w kontrolowanych warunkach temperatury, poprawili wydajność modyfikowanego ogniwa z 10.8% dla ogniwa referencyjnego do

12%.^[136] Należy jednak zaznaczyć, że opisane dotychczas metody wytwarzania warstw AZO były niewystarczające do uzyskania cienkich, jednorodnych filmów o precyzyjnie kontrolowanej grubości, co skutkowało wytworzeniem urządzeń o relatywnie niskiej wydajności.

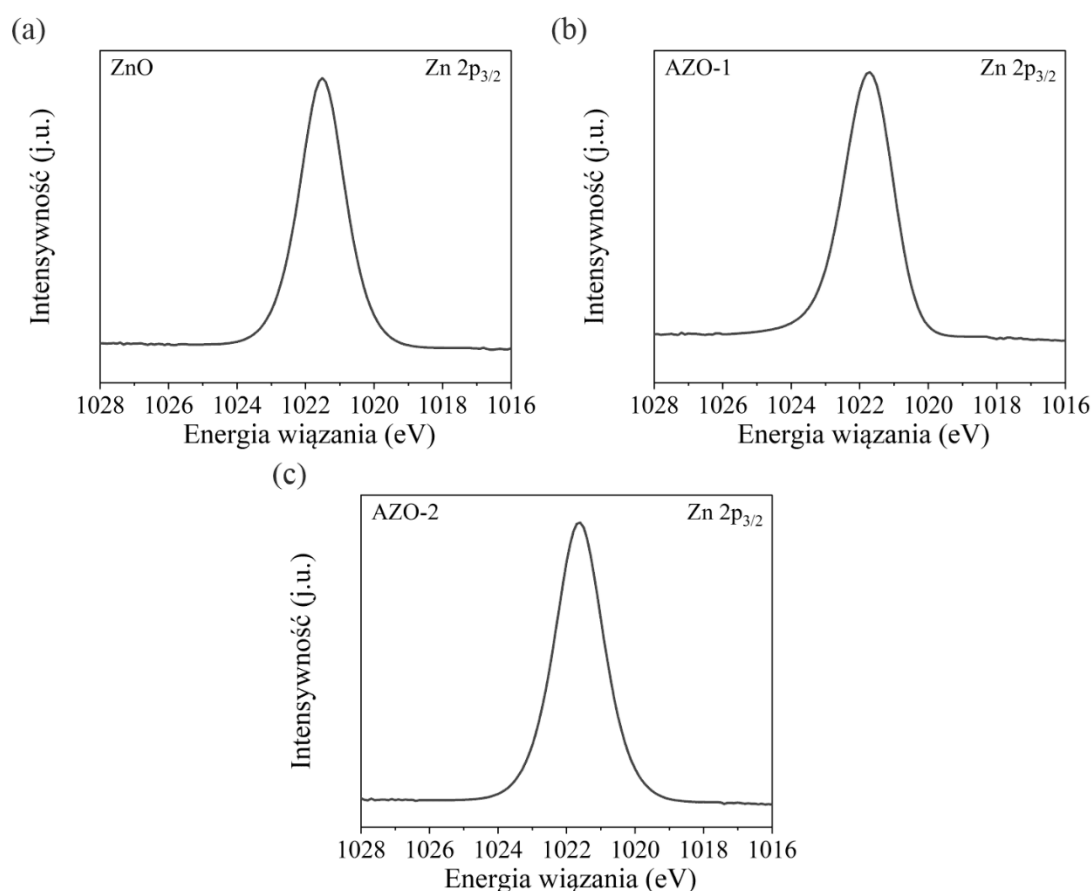
W niniejszym Rozdziale zaproponowano wykorzystanie techniki osadzania warstw atomowych ALD do wytworzenia warstw AZO. Podstawy działania techniki ALD opisano w Rozdziale 3.2. Metoda ta pozwala na otrzymywanie warstw o wyjątkowej jednorodności oraz precyzyjnie kontrolowanej grubości na poziomie atomowym. W badaniach skupiono się na trzech warstwach ETL, tj. niedomieszkowanej referencyjnej warstwie ZnO oraz dwóch warstwach AZO, zakończonych odpowiednio pulsem $\text{Et}_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ (AZO-1) oraz pulsem $\text{Me}_3\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$ (AZO-2) (Rysunek 4.1). Głównym celem badań było określenie wpływu poszczególnych warstw ETL na stabilność oraz wydajność ogniw słonecznych opartych na kompozycji perowskitowej MAPbI_3 . W pierwszym etapie badań przeprowadzono ogólną charakterystykę warstw ZnO, AZO-1 oraz AZO-2. Następnie określono wpływ analizowanych warstw ETL na stabilność termiczną perowskitu MAPbI_3 . W kolejnym etapie przeprowadzono charakterystykę ogniw o architekturze $\text{FTO}/(\text{ZnO}/\text{AZO-1}/\text{AZO-2})/\text{MAPbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$. W ostatnim etapie zbadano dynamikę procesów transportu ładunku w obszarze złącza ETL/perowskit.



Rysunek 4.1. Schematyczne przedstawienie warstw (a) ZnO, (b) AZO-1 oraz (c) AZO-2.

4.2. Charakterystyka warstw ZnO, AZO-1 oraz AZO-2

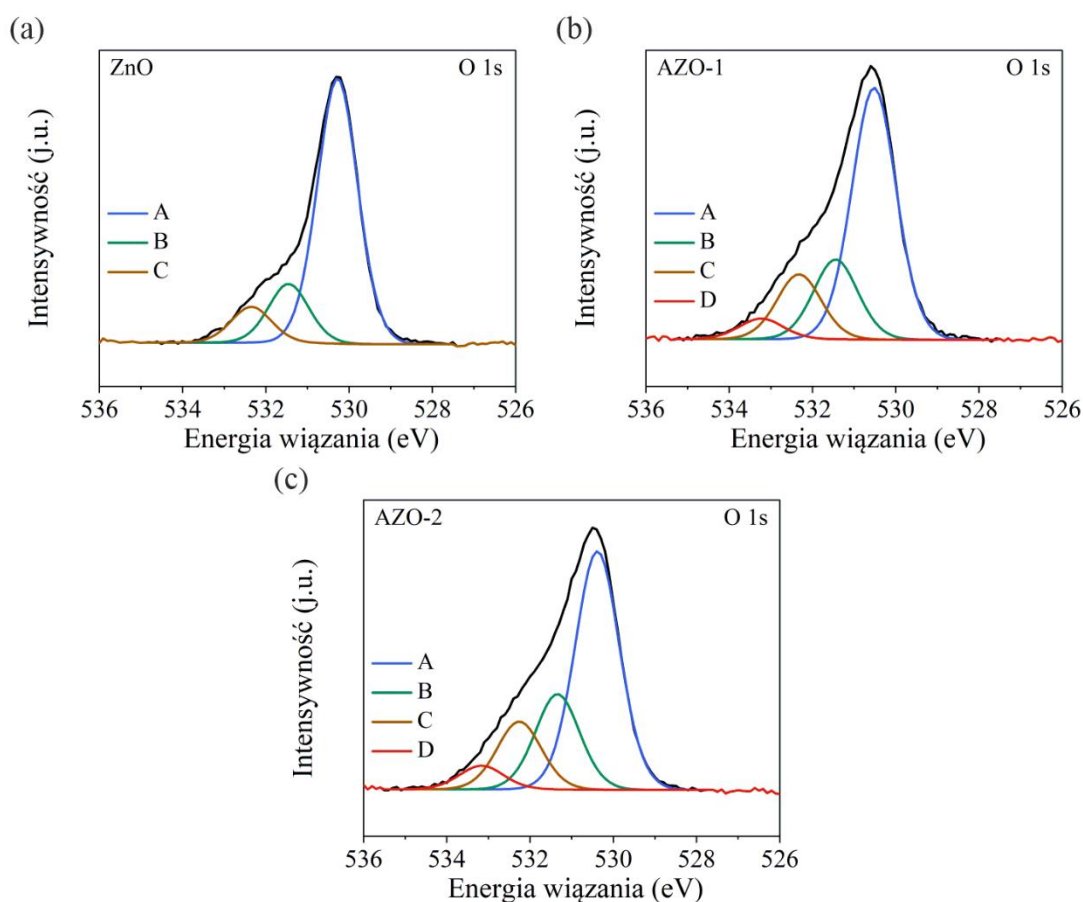
W celu poznania składu chemicznego powierzchni warstw ZnO, AZO-1 oraz AZO-2 przeprowadzono pomiary z wykorzystaniem spektroskopii XPS. Analiza widma Zn $2p_{3/2}$ dla warstwy ZnO (Rysunek 4.2a) ujawniła obecność pojedynczego sygnału przy energii wiązania 1021.51 eV, co potwierdza obecność jonów Zn^{2+} w sieci krystalicznej ZnO.^[137] W przypadku warstw AZO położenie tego sygnału odnotowano przy energiach wiązania 1021.7 eV (AZO-1) i 1021.6 eV (AZO-2) (Rysunek 4.2b-c), co jest zbliżone do wartości obserwowanej dla niedomieszkowanego ZnO.



Rysunek 4.2. Wysokorozdzielcze widma XPS linii Zn $2p_{3/2}$ dla warstw (a) ZnO, (b) AZO-1 oraz (c) AZO-2 naniesionych na podłoża FTO.

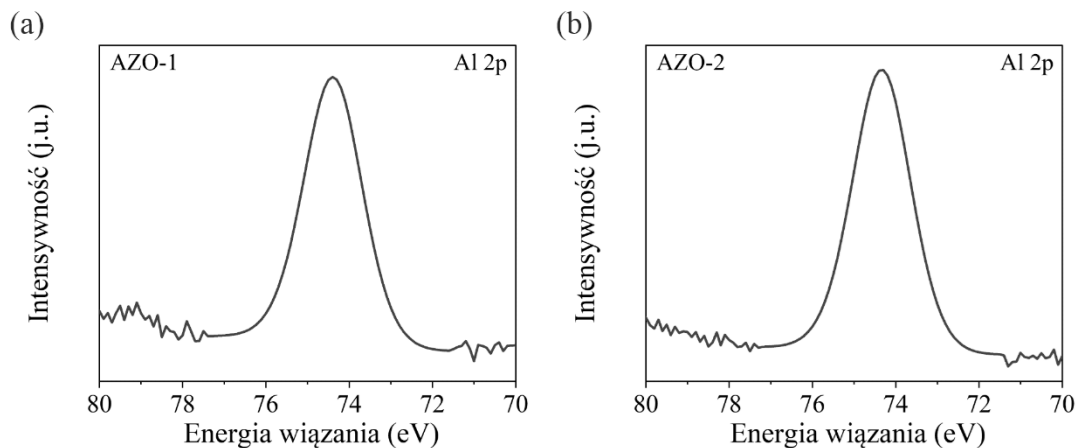
Na Rysunku 4.3a przedstawiono widmo XPS linii O 1s otrzymane dla warstwy ZnO. Poddanie widma dekonwolucji (rozdzieleniu) pozwoliło na wyróżnienie trzech składowych, przy energiach wiązania 530.2 eV (A), 531.4 eV (B) oraz 532.3 eV (C). Sygnały te przypisano kolejno jonom tlenkowym O^{2-} pochodzącym od ZnO, defektom strukturalnym związanym z wakancjami tlenowymi oraz grupom hydroksylowym ($-OH$)

zaadsorbowanym na powierzchni warstwy.^[138] Po rozdzieleniu widm O 1s zarejestrowanych dla warstw AZO-1 i AZO-2, oprócz wymienionych składowych, zidentyfikowano dodatkowy sygnał przy energii wiązania 533.2 eV (D) (Rysunek 4.3b-c), który przypisano obecności grup powierzchniowych C–O.^[139] Co istotne, zaobserwowano także wzrost intensywności składowej B z 7.92% dla warstwy ZnO do 11.05% i 13.96% odpowiednio dla warstw AZO-1 oraz AZO-2. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi sygnał ten może odpowiadać także obecności jonów O^{2-} związanych z jonami Al^{3+} .^[140,141]



Rysunek 4.3. Wysokorozdzielcze widma XPS linii O 1s dla warstw (a) ZnO, (b) AZO-1 oraz (c) AZO-2 naniesionych na podłoża FTO.

Dla analizowanych warstw AZO-1 oraz AZO-2 zarejestrowano również widma XPS linii Al 2p. Jak przedstawiono na Rysunku 4.4 w obu przypadkach odnotowano sygnał przy energii około 74.3 eV, co jest charakterystyczne dla wiązań Al–O.^[142,143] Wynik ten potwierdza zatem skuteczne podstawienie kationów cynku kationami glinu w strukturze ZnO.

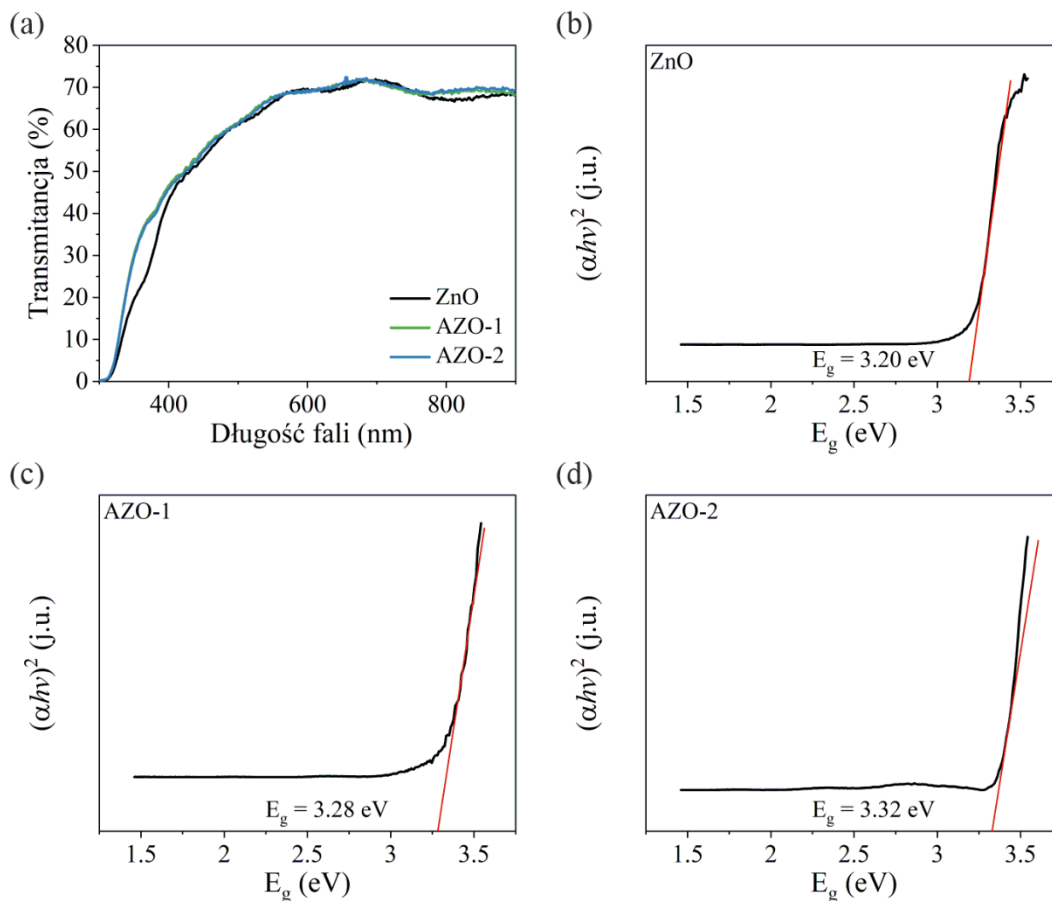


Rysunek 4.4. Wysokorozdzielcze widma XPS linii Al 2p dla warstw (a) AZO-1 oraz (b) AZO-2 naniesionych na podłoża FTO.

Właściwości optyczne analizowanych warstw ZnO, AZO-1 oraz AZO-2 określono z wykorzystaniem pomiarów spektroskopii UV-Vis. Jak zestawiono na Rysunku 4.5a wszystkie analizowane warstwy w podobnym stopniu transmitowały światło w zakresie od 400 nm do 900 nm. Jednocześnie zaobserwowano, że warstwy AZO wykazywały niewielkie przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku niższych długości fal, co jak określono z wykresów Tauca (Rysunek 4.5b-d) skutkowało nieznacznym zwiększeniem szerokości przerwy energetycznej z 3.20 eV dla ZnO do 3.28 eV i 3.32 eV odpowiednio dla AZO-1 i AZO-2. Następnie wykorzystując zjawisko Halla wykonano pomiary właściwości elektrycznych badanych warstw. W Tabeli 4.1 zestawiono wartości koncentracji (n) i ruchliwości (μ) elektronów oraz rezystywności (ρ) zarówno dla ZnO niedomieszkowanego, jak i domieszkowanego jonami glinu. Analiza danych wykazała znaczną poprawę parametrów elektrycznych dla warstw AZO-1 i AZO-2 w porównaniu do ZnO, co potwierdza korzystną rolę procesu domieszkowania.

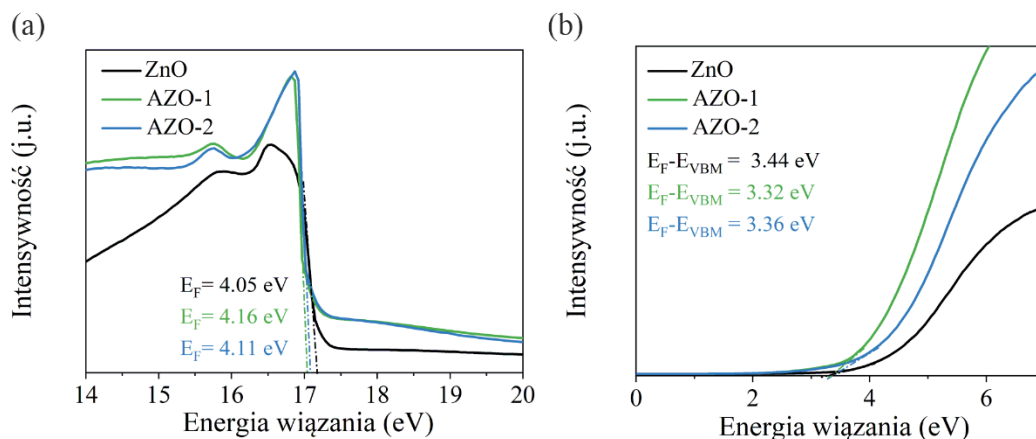
Tabela 4.1. Zestawienie parametrów elektrycznych dla warstw ZnO, AZO-1 oraz AZO-2.

ETL	n [cm ⁻³]	μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	ρ [Ω cm]
ZnO	$-(2.87 \pm 0.11) \times 10^{18}$	1.25 ± 0.05	1.74
AZO-1	$-(7.85 \pm 0.41) \times 10^{19}$	2.26 ± 0.11	3.5×10^{-2}
AZO-2	$-(1.40 \pm 0.10) \times 10^{20}$	6.56 ± 0.39	6.8×10^{-3}



Rysunek 4.5. (a) Widma transmitancji, (b-d) wykresy Tauca warstw ZnO, AZO-1 oraz AZO-2 naniesionych na podłoża FTO.

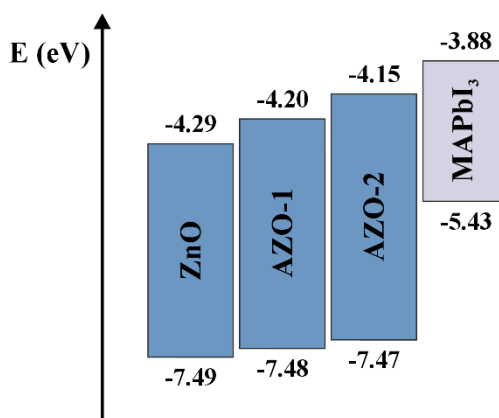
W celu określenia struktury pasmowej analizowanych warstw ZnO, AZO-1 i AZO-2 przeprowadzono pomiary z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów w zakresie nadfioletu (UPS) (Rysunek 4.6). Położenie maksimum pasma walencyjnego VBM określono na podstawie analizy widm UPS, a następnie, w oparciu o tę wartość oraz zmierzoną przerwę energetyczną, obliczono położenie minimum pasma przewodnictwa CBM. Wartości wyznaczonych parametrów dla każdej z badanych warstw przedstawiono w Tabeli 4.2. W oparciu o zebrane wyniki oraz dane literaturowe^[144] skonstruowano schematyczny diagram energetyczny (Rysunek 4.7). Analiza diagramu ujawniła, że warstwy AZO, w szczególności AZO-2, wykazywały korzystniejsze dopasowanie poziomów energetycznych względem perowskitu MAPbI₃ niż warstwa ZnO. Można więc wnioskować, że zastosowanie warstw AZO może poprawić transfer ładunku i zmniejszyć proces rekombinacji w obszarze złącza ETL/perowskit, co będzie skutkowało wyższym napięciem obwodu otwartego, a tym samym wyższą wydajnością i stabilnością ogniwa.



Rysunek 4.6. Widma UPS warstw ZnO, AZO-1 oraz AZO-2 z zaznaczeniem regionu (a) odcięcia elektronów wtórnych, (b) pasma walencyjnego. Widma UPS uzyskano za pomocą źródła He I o energii 21.22 eV. (E_F - poziom Fermiego)

Tabela 4.2. Zestawienie parametrów z analizy UPS dla warstw ZnO, AZO-1 oraz AZO-2.

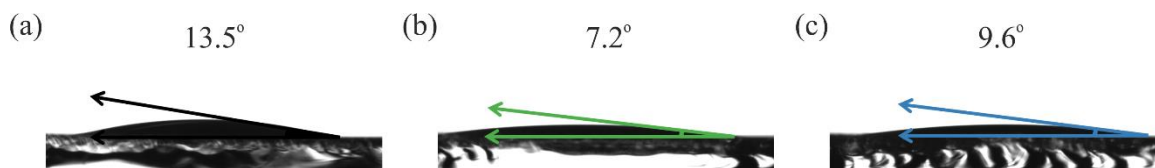
ETL	$E_F - E_{VBM}$ [eV]	E_F [eV]	E_{VBM} [eV]	E_{CBM} [eV]
ZnO	3.44	-4.05	-7.49	-4.29
AZO-1	3.32	-4.16	-7.48	-4.20
AZO-2	3.36	-4.11	-7.47	-4.15



Rysunek 4.7. Schemat energetyczny dla badanych warstw ETL oraz warstwy MAPbI₃.

Zbadano również zwilżalność przygotowanych warstw ETL poprzez pomiar kąta zwilżania statycznej kropli wody. Jak przedstawiono na Rysunku 4.8 warstwy AZO-1 oraz AZO-2 wykazywały niższą wartość kąta zwilżania w porównaniu do referencyjnej warstwy ZnO. Zaobserwowana zwiększona hydrofilowość (tj. lepsza zwilżalność) powierzchni

w przypadku warstw AZO może sprzyjać bardziej jednolitemu rozprowadzaniu roztworów prekursorów perowskitu, co jest korzystne dla wytwarzania wysokiej jakości cienkich filmów perowskitowych.



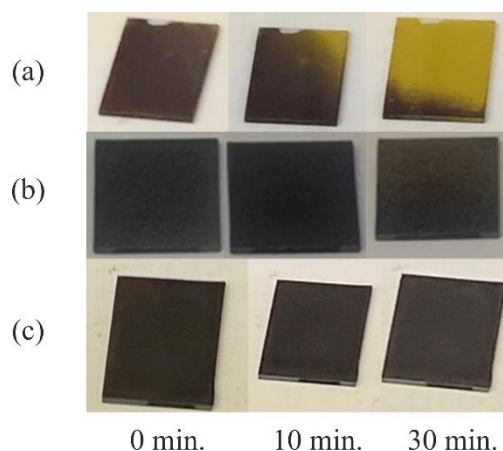
Rysunek 4.8. Wartości kątów zwilżania otrzymane dla warstw (a) ZnO, (b) AZO-1 oraz (c) AZO-2 naniesionych na podłoże FTO.

4.3. Badanie wpływu warstw ZnO, AZO-1 oraz AZO-2 na stabilność termiczną warstwy MAPbI₃

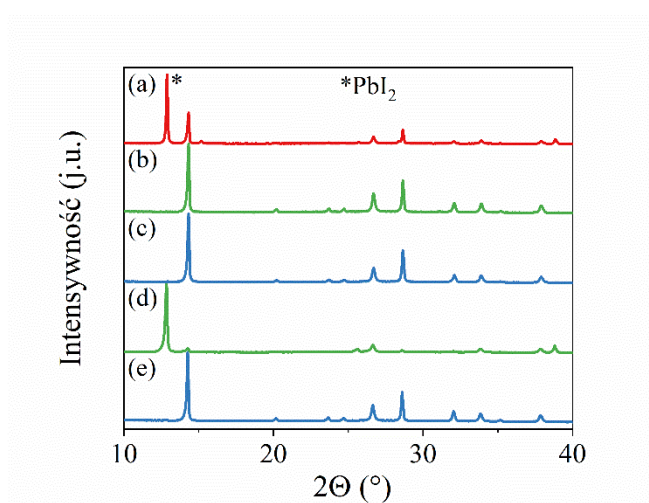
W celu określenia wpływu badanych warstw ETL na stabilność termiczną perowskitu MAPbI₃, roztwór zawierający mieszaninę prekursorów MAI i PbI₂ o odpowiednim stosunku molowym naniesiono metodą powlekania wirowego na powierzchnię podłoży FTO/ZnO, FTO/AZO-1 oraz FTO/AZO-2. Następnie tak przygotowane próbki poddano wygrzewaniu w temperaturze 100 °C w atmosferze gazu obojętnego i monitorowano zmianę koloru warstw MAPbI₃ w czasie. Jak przedstawiono na Rysunku 4.9, w przypadku struktury FTO/ZnO/MAPbI₃ zaobserwowano, że początkowo czarna/ciemnobrązowa warstwa MAPbI₃ w ciągu około 30 minut całkowicie zmieniła barwę na żółtą. Odmienne rezultaty otrzymano natomiast w przypadku struktur FTO/AZO-1/MAPbI₃ oraz FTO/AZO-2/MAPbI₃, gdzie warstwy MAPbI₃ pozostały czarne przez cały czas wygrzewania, co sugeruje zwiększoną stabilność termiczną cienkich filmów perowskitowych.

Poczynione obserwacje zweryfikowano za pomocą badań XRD. Na rysunku 4.10a-c przedstawiono zestawienie dyfraktogramów dla struktur FTO/ZnO/MAPbI₃, FTO/AZO-1/MAPbI₃ oraz FTO/AZO-2/MAPbI₃ po 10 minutach wygrzewania. Na podstawie analizy porównawczej stwierdzono, że warstwy MAPbI₃ naniesione na warstwę AZO-1 oraz AZO-2 wykazują wyższą stabilność termiczną. Świadczy o tym brak refleksu przy kącie 2θ wynoszącym 12.5°, który jest charakterystyczny dla PbI₂. Niemniej jednak, jak pokazano na Rysunku 4.10d-e wydłużenie czasu wygrzewania do 30 minut doprowadziło do rozpoczęcia procesu degradacji warstwy MAPbI₃ w strukturze

FTO/AZO-1/MAPbI₃, co wskazuje na ograniczoną stabilność termiczną tego układu przy dłuższym czasie ekspozycji na podwyższoną temperaturę.

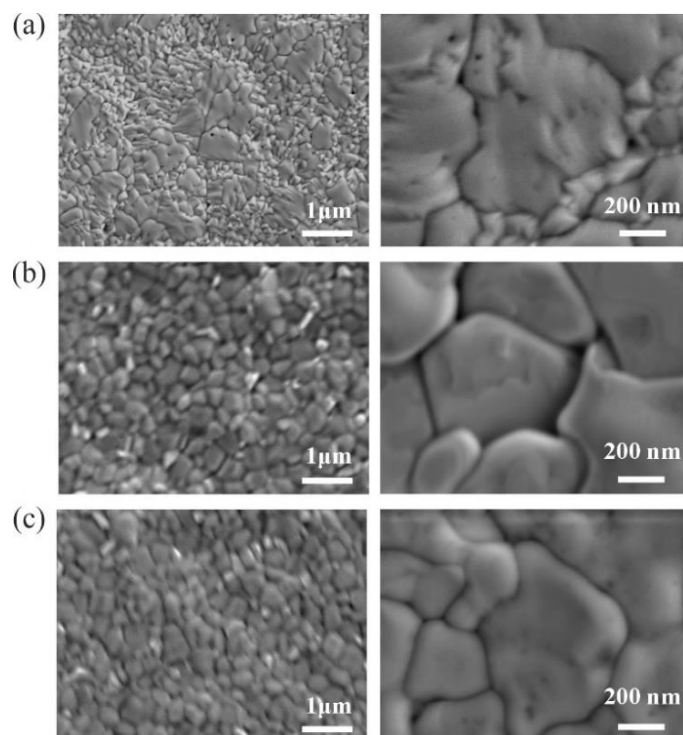


Rysunek 4.9. Zdjęcia struktur (a) FTO/ZnO/MAPbI₃, (b) FTO/AZO-1/MAPbI₃ oraz (c) FTO/AZO-2/MAPbI₃.



Rysunek 4.10. Dyfraktogramy struktur (a) FTO/ZnO/MAPbI₃, (b) FTO/AZO-1/MAPbI₃ i (c) FTO/AZO-2/MAPbI₃ po 10 min. wygrzewania oraz (d) FTO/AZO-1/MAPbI₃ i (e) FTO/AZO-2/MAPbI₃ po 30 min. wygrzewania.

Dla struktur FTO/ZnO/MAPbI₃, FTO/AZO-1/MAPbI₃ oraz FTO/AZO-2/MAPbI₃ poddanych wygrzewaniu przez 10 minut wykonano również obrazowanie SEM. Jak pokazano na Rysunku 4.11 wszystkie warstwy perowskitowe charakteryzowały się zwartą morfologią powierzchni bez istotnych różnic w wielkości ziaren. Niemniej jednak, brak wyraźnych granic ziaren w warstwie MAPbI₃ osadzonej na ZnO wskazuje na degradację struktury perowskitu, co jest zgodne z danymi uzyskanymi z analizy XRD.



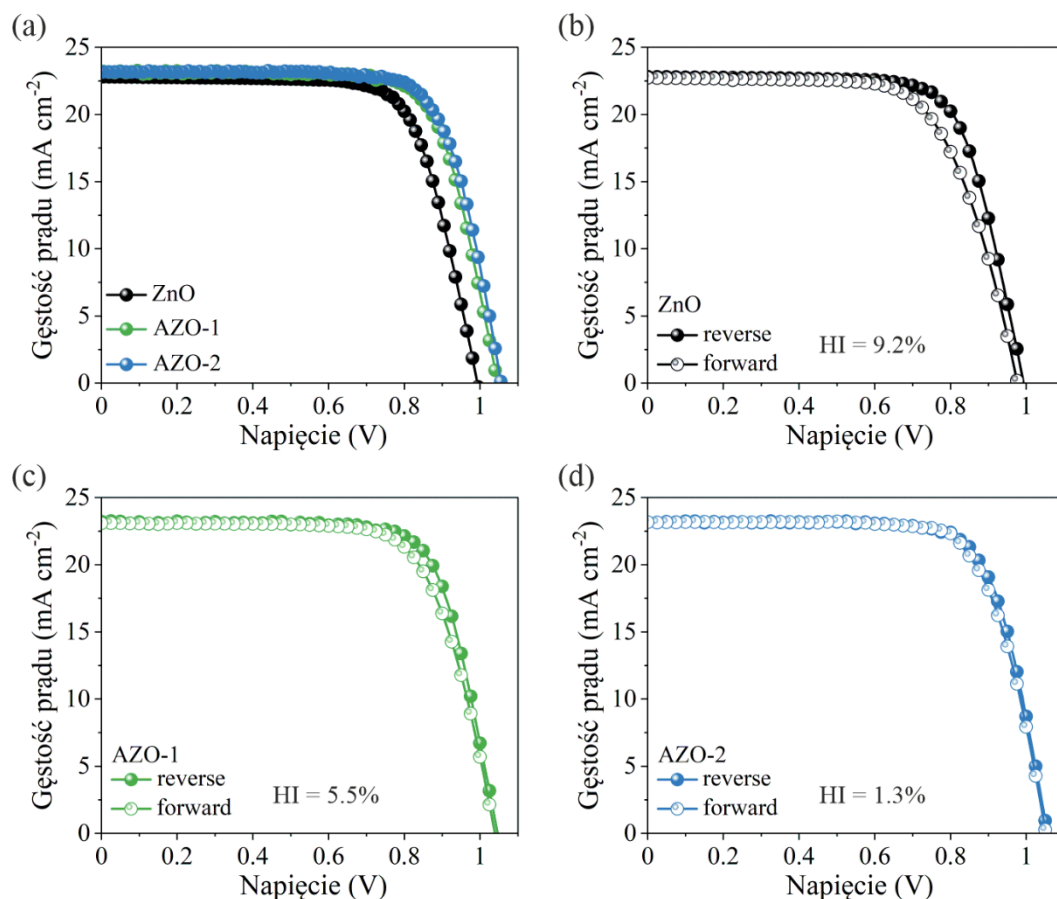
Rysunek 4.11. Mikrografie SEM struktur (a) FTO/ZnO/MAPbI₃, (b) FTO/AZO-1/MAPbI₃ oraz (c) FTO/AZO-2/MAPbI₃.

4.4. Charakterystyka perowskitowych ogniw słonecznych opartych na warstwach ZnO, AZO-1 i AZO-2

Aby ocenić potencjał warstw ZnO, AZO-1 oraz AZO-2 w kontekście zastosowania ich jako materiałów ETL w ogniwach słonecznych, w kolejnym etapie pracy wytworzono ogniwa perowskitowe o architekturze FTO/(ZnO/AZO-1/AZO-2)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au. W oparciu o opisane wyżej wyniki stabilności termicznej warstwy perowskitu, cienkie filmy MAPbI₃ wygrzano w temperaturze 100 °C przez 10 min. Pomiar charakterystyk prądowo-napięciowych (J-V) ogniw wykonano w standardowych warunkach testowych (STC). Otrzymane charakterystyki J-V dla przygotowanych PSC przedstawiono na Rysunku 4.12a, a odpowiadające im parametry fotowoltaiczne umieszczono w Tabeli 4.3.

Na podstawie analizy otrzymanych charakterystyk J-V stwierdzono, że ogniwa oparte na warstwach AZO wykazały wyraźną poprawę wszystkich zmierzonych parametrów fotowoltaicznych, przy jednoczesnym zmniejszeniu zjawiska histerezy (Rysunek 4.12b-d). Zarejestrowana sprawność ogniw opartych na AZO wyniosła odpowiednio 17.99% i 18.09% dla AZO-1 oraz AZO-2. Dla porównania, wartość PCE

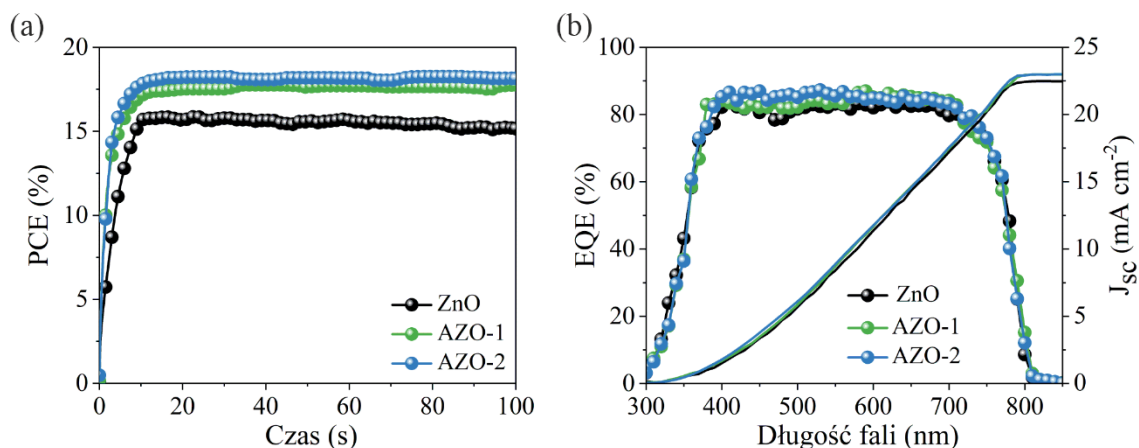
uzyskana dla ogniwa referencyjnego (ZnO) wyniosła 16.23%. Dane te były zgodne z wynikami uzyskanymi podczas śledzenia punktu mocy wyjściowej ogniw. Jak pokazano na Rysunku 4.13a, po 100 s ciągłego naświetlania ustabilizowane wartości PCE wyniosły 15.16%, 17.77% i 18.14% odpowiednio dla ogniwa na bazie ZnO, AZO-1 i AZO-2.



Rysunek 4.12. Charakterystyki J-V ogniw opartych na ZnO, AZO-1 oraz AZO-2 (a) porównanie krzywych J-V dla skanowania reverse, (b-d) porównanie histerezy krzywych J-V. (zakres skanowania : 0 V $\rightarrow$ 1.2 V (forward), 1.2 V $\rightarrow$ 0 V (reverse); szybkość skanowania: 20 mV/s).

Tabela 4.3. Zestawienie wartości parametrów fotowoltaicznych dla PSC opartych na ZnO, AZO-1 oraz AZO-2.

ETL	Voc [V]	Jsc [mA cm ⁻²]	FF [%]	PCE [%]
ZnO	0.99	22.82	72	16.23
AZO-1	1.04	23.20	74	17.99
AZO-2	1.05	23.16	74	18.09



Rysunek 4.13. (a) Pomiar ustabilizowanych wartości PCE poprzez śledzenie punktu mocy maksymalnej, (b) charakterystyki EQE ogniw opartych na ZnO, AZO-1 oraz AZO-2.

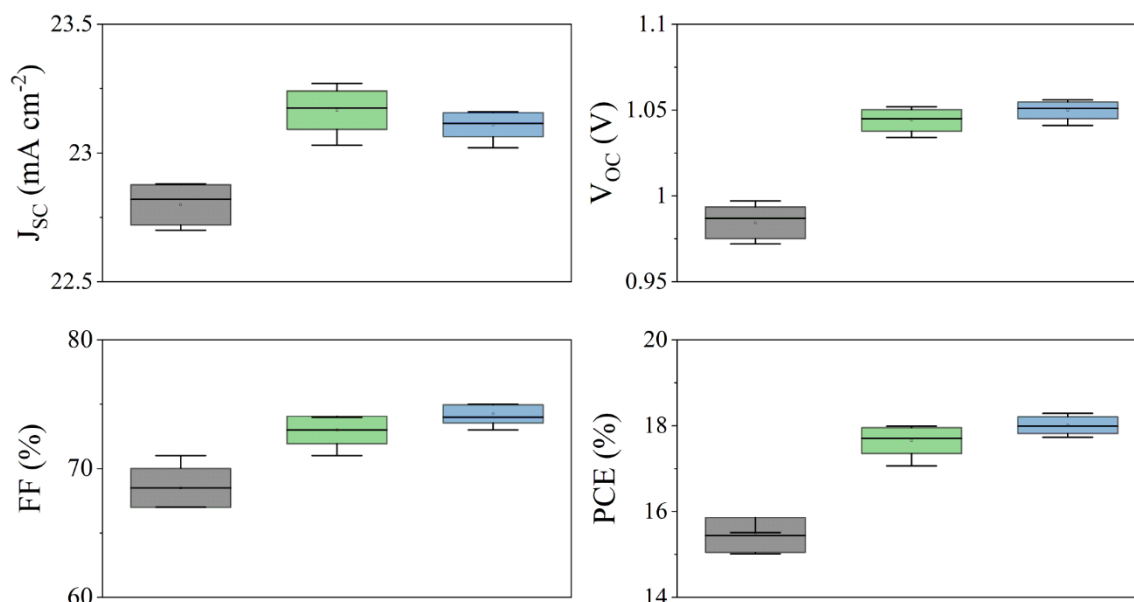
Omawiane urządzenia poddano dodatkowo pomiarom zewnętrznej wydajności kwantowej (EQE). Jak zestawiono na Rysunku 4.13b, krzywe EQE wszystkich analizowanych ogniw charakteryzowały się podobnym kształtem, przy czym, w porównaniu do ogniwa referencyjnego, urządzenia oparte na AZO wykazywały niewielkie wzmocnienie wydajności kwantowej w obszarze światła widzialnego, co można przypisać lepszym właściwościom optycznym tych ogniw. Wartości J_{sc} (Tabela 4.4) uzyskane poprzez scałkowanie charakterystyk EQE w całym zakresie pomiarowym były zgodne z wartościami J_{sc} uzyskanymi z charakterystyk prądowo-napięciowych, co potwierdza dokładność przeprowadzonych pomiarów krzywych J-V.

Tabela 4.4. Zestawienie wartości J_{sc} dla PSC opartych na ZnO, AZO-1 oraz AZO-2 uzyskanych poprzez scałkowanie charakterystyk EQE.

ETL	J_{sc} [mA cm^{-2}]
ZnO	22.46
AZO-1	22.97
AZO-2	22.99

W celu oceny powtarzalności uzyskanych parametrów fotowoltaicznych przeprowadzono analizę statystyczną na próbie obejmującej 8 ogniw każdego typu. Wyniki analizy przedstawiono graficznie w postaci wykresów pudełkowych (Rysunek 4.14), a wyliczone średnie wartości poszczególnych parametrów zaprezentowano w Tabeli 4.5. Wąski rozkład wartości PCE, ze średnią wynoszącą odpowiednio $15.45 \pm 0.41\%$,

17.65 ± 0.30% i 18.01 ± 0.20% dla ogniw opartych na ZnO, AZO-1 oraz AZO-2, wskazuje na wysoki poziom powtarzalności w produkcji urządzeń. Zaobserwowany wzrost wydajności dla ogniw z warstwą AZO-2 wynikał przede wszystkim z poprawy parametrów V_{OC} i FF, co można powiązać z bardziej efektywnym transportem ładunku na granicy ETL/perowskit (Rozdział 4.5).



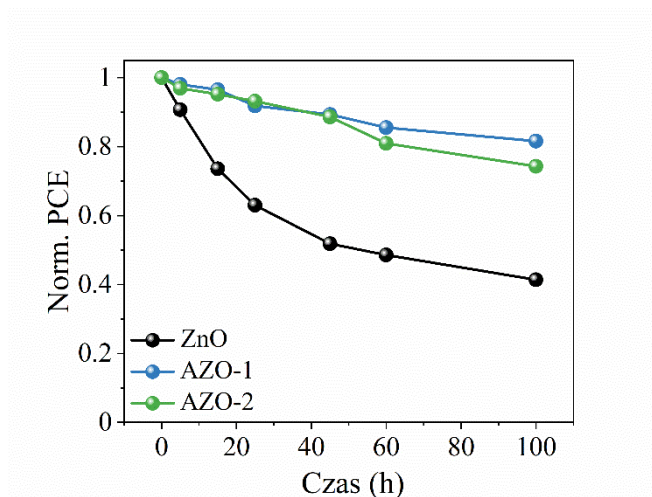
Rysunek 4.14. Wykresy pudełkowe parametrów fotowoltaicznych (J_{SC} , V_{OC} , FF oraz PCE) dla ogniw opartych na ZnO ■, AZO-1 ■ oraz AZO-2 ■.

Tabela 4.5. Zestawienie średnich wartości parametrów fotowoltaicznych z analizy statystycznej dla PSC opartych na warstwach ZnO, AZO-1 oraz AZO-2.

ETL	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	PCE [%]
ZnO	0.98 ± 0.01	22.80 ± 0.08	69 ± 1.5	15.45 ± 0.41
AZO-1	1.04 ± 0.01	23.17 ± 0.07	73 ± 1.1	17.65 ± 0.30
AZO-2	1.05 ± 0.01	23.11 ± 0.05	74 ± 0.7	18.01 ± 0.20

Następnie określono stabilność wytworzonych ogniw perowskitowych. Ogniw (FTO/(ZnO/AZO-1/AZO-2)/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au) poddano ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego (temperatura: 25 °C, wilgotność względna: 40%) na 100 godzin. Stabilność urządzeń monitorowano poprzez pomiary wydajności w różnych odstępach czasu (Rysunek 4.15). Uzyskane wyniki wykazały, że urządzenia wykorzystujące warstwy AZO jako ETL charakteryzowały się znacznie lepszą stabilnością

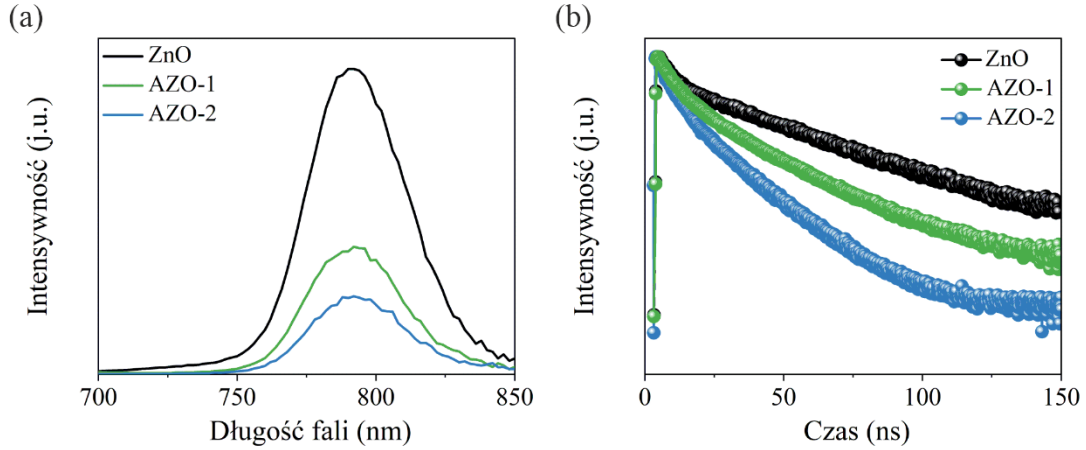
w porównaniu do urządzenia referencyjnego. W szczególności, ogniwo oparte na AZO-2 zachowało 82% swojej początkowej wydajności po 100 godzinach starzenia, podczas gdy wydajność ogniwa z warstwą ZnO zmalała w tym samym czasie do 41% wartości początkowej. Poprawę stabilności w przypadku ogniwa z warstwą AZO-2 przypisano zwiększonej stabilności złącza ETL/perowskit.



Rysunek 4.15. Pomiar stabilności ogniw opartych na ZnO, AZO-1 oraz AZO-2.

4.5. Badanie dynamiki procesów transportu ładunku w obszarze złącza ETL/perowskit

Wpływ warstw ZnO, AZO-1 oraz AZO-2 na dynamikę transferu ładunku w obszarze złącza ETL/perowskit określono na podstawie pomiarów luminescencji stacjonarnej (PL) oraz czasowo-rozdzielczej (TRPL) wykonanych dla struktur FTO/ZnO/MAPbI₃, FTO/AZO-1/MAPbI₃ oraz FTO/AZO-2/MAPbI₃. Struktury FTO/(ZnO/AZO-1/AZO-2)/MAPbI₃ wytworzono zgodnie z procedurą opisaną w części eksperymentalnej (Rozdział 3.3). Analiza otrzymanych widm PL (Rysunek 4.16a) ujawniła, że warstwa MAPbI₃ naniesiona na AZO-2 charakteryzowała się znacząco zmniejszoną intensywnością PL w porównaniu do pozostałych warstw. Co więcej, dalsze badania metodą TRPL wykazały, że warstwa perowskitu naniesiona na podłoże AZO-2 cechowała się również krótszym czasem życia luminescencji (27.3 ns), niż te naniesione na AZO-1 (35.5 ns) oraz ZnO (57.9 ns) (Rysunek 4.16b). Skrócony czas życia luminescencji koreluje ze zmniejszoną intensywnością emisji PL, co wskazuje na bardziej wydajny transport ładunku na złączu ETL/perowskit.^[145]



Rysunek 4.16. (a) Widma PL oraz (b) widma TRPL struktur FTO/ZnO/MAPbI₃, FTO/AZO-1/MAPbI₃ oraz FTO/AZO-2/MAPbI₃.

Dynamikę procesów transferu ładunku w obszarze złącza ETL/perowskit w skonstruowanych ogniwach zbadano poprzez wyznaczanie współczynnika idealności (n_{id}). Współczynnik n_{id} określa dominujący mechanizm rekombinacji w ogniwie słonecznym.^[146–149] Współczynnik ten wyznaczono z nachylenia dopasowanej prostej zależności napięcia obwodu otwartego od natężenia światła (Rysunek 4.17a), zgodnie z równaniem (22):

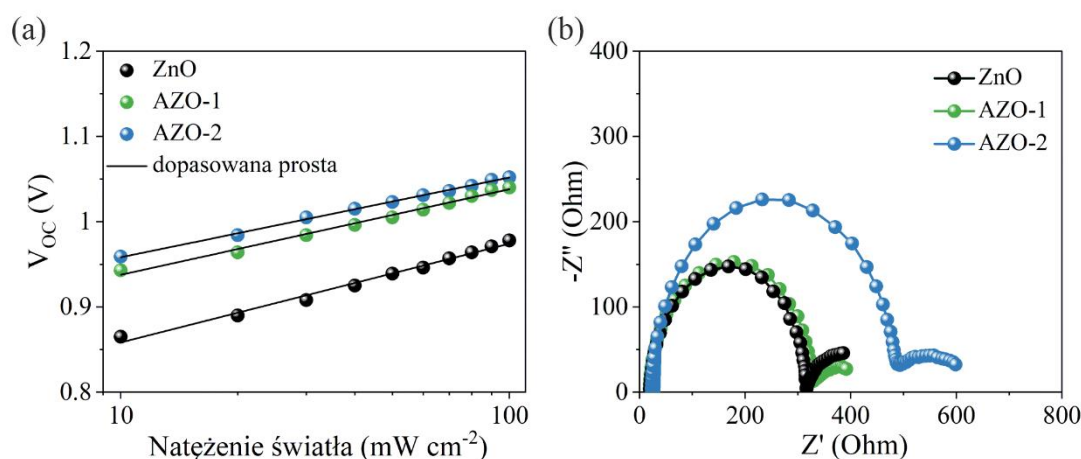
$$n_{id}(I) = \frac{q}{k_B T} \frac{dV_{oc}}{d(\ln(I))} \quad (22)$$

gdzie I oznacza natężenie światła.^[148]

Dla rzeczywistych ogniw współczynnik idealności przyjmuje wartości $1 < n_{id} < 2$, gdzie $n_{id} \approx 1$ informuje o dominującej rekombinacji promienistej, z kolei $n_{id} \approx 2$ o rekombinacji wspomaganej przez defekty.^[150] Wartości współczynnika idealności wyznaczone przez rozwiązanie zależności (22) wyniosły 1.94, 1.67 i 1.56 odpowiednio dla PSC z warstwą ZnO, AZO-1 oraz AZO-2. Niższe wartości n_{id} uzyskane dla ogniw z warstwą AZO, wskazują na zmniejszony udział rekombinacji wspomaganej defektami. Można więc wnioskować, że zastosowanie warstw AZO, prowadzi do bardziej efektywnego transferu ładunku na granicy faz ETL/perowskit i ograniczenia strat rekombinacyjnych, co jest zgodne z obserwowanymi wyższymi wartościami V_{oc} .

Aby lepiej zrozumieć procesy przenoszenia ładunku i rekombinacji w skonstruowanych ogniwach w dalszym etapie pracy wykonano pomiary elektrochemicznej impedancji (EIS). Pomiar EIS przeprowadzono w ciemności przy

napięciu polaryzującym równoważnym wartości V_{OC} w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 1 MHz. Wyniki przedstawiono w postaci wykresów Nyquista (Rysunek 4.17b), na których zidentyfikowano dwa półkola w obszarach niskich i wysokich częstotliwości, oznaczające kolejno rezystancję związaną z procesami rekombinacji ładunku (R_{rec}) oraz transferu nośników ładunku (R_{ct}). Wartości rezystancji wyznaczone poprzez dopasowanie odpowiedniego obwodu zastępczego zestawiono w Tabeli 4.6. Analiza danych wykazała, że wartość rezystancji R_{ct} dla ogniw zawierających warstwy AZO-1 i AZO-2 jest niższa niż ta uzyskana dla ogniwa referencyjnego, co potwierdza zwiększoną przewodność elektryczną warstw AZO. Co więcej, w porównaniu do ogniwa referencyjnego, urządzenia zawierające warstwy AZO charakteryzowały się wyższą wartością rezystancji R_{rec} . Wyższa wartość rezystancji R_{rec} wskazuje na skuteczniejsze obniżenie niepożądanych procesów rekombinacji nośników ładunku w obrębie złącza ETL/perowskit. Warto zaznaczyć, że najwyższą wartość parametru R_{rec} odnotowano dla ogniwa opartego na AZO-2.



Rysunek 4.17. (a) Wykresy zależności V_{OC} od natężenia światła w skali półlogarytmicznej, (b) wykresy Nyquista PSC opartych na warstwach ZnO, AZO-1 oraz AZO-2.

Tabela 4.6. Zestawienie wartości R_{ct} oraz R_{rec} dla PSC opartych na warstwach ZnO, AZO-1 oraz AZO-2.

ETL	R_{ct} [Ω]	R_{rec} [Ω]
ZnO	471.29	111.44
AZO-1	311.71	123.15
AZO-2	295.14	163.20

4.6. Podsumowanie

Wykazano, że modyfikacja sekwencji osadzania warstw tlenku cynku domieszkowanego glinem (AZO) metodą ALD ma kluczowy wpływ na stabilność filmów perowskitowych. W szczególności, zakończenie procesu sekwencją impulsów $\text{Me}_3\text{Al}+\text{H}_2\text{O}$ (AZO-2) nie tylko znacząco poprawiło stabilność złącza ETL/perowskit poprzez redukcję procesu deprotonacji kationów metyloamoniowych, ale również zapewniło korzystniejsze dopasowanie poziomów energetycznych, co przełożyło się na bardziej efektywny transport nośników ładunku. W rezultacie zoptymalizowane ogniwa perowskitowe na bazie AZO-2 charakteryzowały się najwyższą wydajnością fotowoltaiczną wynoszącą 18.09%. Dla porównania maksymalna wartość PCE dla urządzenia referencyjnego (ZnO) wyniosła 16.23%. Dodatkowo, urządzenia na bazie AZO-2 wykazywały wyższą stabilność, zachowując 82% początkowej wartości PCE po 100 godzinach przechowywania w warunkach otoczenia. W tym samym czasie ogniwo referencyjne zachowało zaledwie 41% swojej początkowej wartości PCE. Przedstawione wyniki zostały opublikowane w czasopiśmie *Advanced Materials Interfaces*.^[151]

5. Badanie wpływu 1,3-dipodstawionych pochodnych mocznika jako nowych związków pasywujących defekty w warstwie perowskitu na stabilność oraz wydajność perowskitowych ogniw słonecznych

5.1. Wprowadzenie

Otrzymywanie wysokiej jakości cienkich warstw perowskitowych stanowi istotny element w procesie zapewnienia reprodukowalności wysoce stabilnych i wydajnych ogniw perowskitowych. Niestety jednak, jak wspomniano w Rozdziale 2.1.6 części teoretycznej pracy, cienkie filmy perowskitowe otrzymywane metodą rozpuszczalnikową charakteryzują się zwykle dużą gęstością defektów punktowych, takich jak wakancje i niewysyczone koordynacyjnie jony metali. Defekty te mogą nie tylko stanowić miejsca niekorzystnych procesów rekombinacji nośników ładunku czy prowadzić do pogłębienia zjawiska histerezy charakterystyki prądowo-napięciowej, ale także zwiększać podatność półprzewodnika na działanie czynników środowiskowych.^[60,101] W związku z tym, pasywacja takich defektów stanowi kluczowy krok w optymalizacji wydajności oraz stabilności ogniw.

Jonowa budowa perowskitów umożliwia efektywną pasywację defektów punktowych poprzez stosowanie odpowiednio dobranych związków chemicznych.^[152,153] Przykładowo, związki pełniące rolę zasad Lewisa mogą nie tylko utworzyć addukt kwasowo-zasadowy Lewisa z niewysyconymi koordynacyjnie jonami Pb^{2+} , uważanymi za główne źródło pułapek elektronowych w perowskicie^[154–156], ale także wpływać na krystaliczność i morfologię warstwy.^[105,157–166] W tym kontekście mocznik będący tanią oraz łatwo dostępną O-donorową zasadą Lewisa, został ostatnio zaproponowany jako środek promujący wzrost ziaren oraz pasywujący defekty na granicach ziaren perowskitu MAPbI_3 .^[106] Jednakże dalsze badania wykazały, że mocznik nie jest podatny na tworzenie stabilnych wiązań koordynacyjnych pomiędzy grupą karbonylową -C=O a niewysyconymi koordynacyjnie jonami Pb^{2+} i raczej występuje jako nieskoordynowany ligand w warstwie.^[167] W związku z tym, Fu^[168] i współpracownicy zaproponowali zastąpienie atomu wodoru przy grupie aminowej -NH_2 cząsteczki mocznika grupą metylową -CH_3 . Przeprowadzone przez grupę obliczenia teoretyczne, zgodnie z wynikami eksperymentalnymi potwierdziły, że wprowadzenie grupy metylowej zwiększyło gęstość elektronową grupy karbonylowej cząsteczki, zwiększając tym samym jej powinowactwo wobec niewysyczonego centrum koordynacyjnego. W rezultacie zoptymalizowane ogniwa

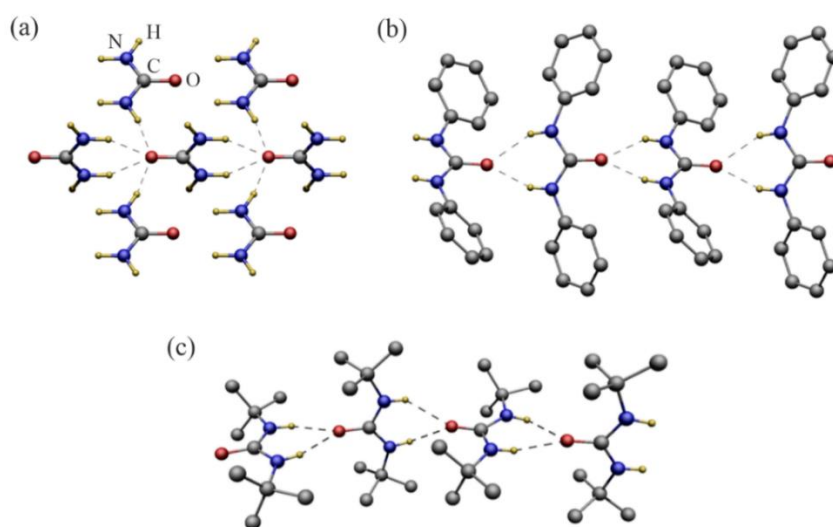
z dodatkiem monopodstawionej pochodnej mocznika charakteryzowały się wyższą wydajnością oraz stabilnością w porównaniu do analogicznych ogniw z dodatkiem niepodstawionego mocznika. Można zatem założyć, że zastosowanie dipodstawionych pochodnych mocznika mogłoby jeszcze skuteczniej zwiększyć gęstość elektronową w kierunku grupy -C=O , co w konsekwencji wzmocniłoby efekt pasywacji defektów w warstwie perowskitu. Dotychczas brak było doniesień literaturowych na temat dipodstawionych pochodnych mocznika w kontekście wpływu różnych podstawników przy ugrupowaniu -NH na jakość oraz stabilność układów perowskitowych.

Celem badań opisanych w niniejszym Rozdziale było określenie oraz porównanie wpływu mocznika (Ur) i jego 1,3-dipodstawionych pochodnych, tj 1,3-difenyłomocznika (Ph_2Ur) oraz 1,3-di(tert-butylo)mocznika (tBu_2Ur), jako związków pasywujących defekty w perowskicie o powszechnie stosowanej kompozycji $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.95}\text{MA}_{0.05})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$ (CsFAMA). W pierwszym etapie pracy przeanalizowano oddziaływania Ur, Ph_2Ur oraz tBu_2Ur z warstwą CsFAMA. W tym celu warstwy CsFAMA z dodatkiem Ur, Ph_2Ur i tBu_2Ur (oznaczane dalej jako CsFAMA+Ur, CsFAMA+ Ph_2Ur oraz CsFAMA+ tBu_2Ur) poddano badaniom metodami spektroskopowymi FTIR i XPS. Analizę oddziaływań moczników z warstwą perowskitu wsparto dodatkowo obliczeniami kwantowo-chemicznymi z wykorzystaniem teorii funkcyjności gęstości (DFT). Następnie zbadano wybrane właściwości modyfikowanych warstw i porównano je z właściwościami warstwy niemodyfikowanej (czystej) CsFAMA. W kolejnej części badań skoncentrowano się na charakterystyce perowskitowych ogniw słonecznych opartych na warstwach CsFAMA oraz CsFAMA+(Ur/ Ph_2Ur / tBu_2Ur). W ramach ostatniego etapu badań określono stabilność wytworzonych warstw oraz ogniw perowskitowych.

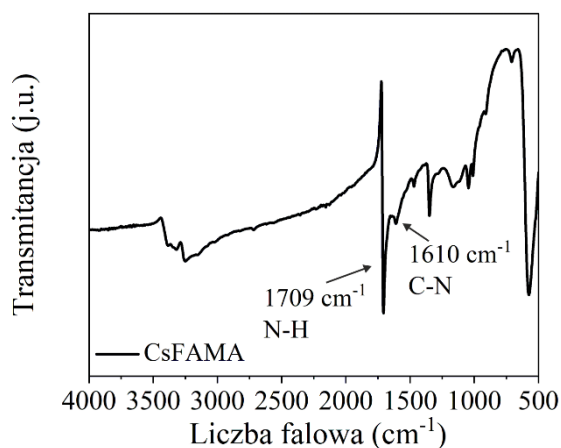
5.2. Badanie oddziaływań Ur, Ph_2Ur i tBu_2Ur z warstwą CsFAMA

Niskie powinowactwo Ur wobec defektów strukturalnych perowskitu w postaci niewysyconych koordynacyjnie jonów Pb^{2+} , można przypisać silnej samoorganizacji monomerów Ur za pomocą wiązań wodorowych.^[169] Jak pokazano na Rysunku 5.1a, atom tlenu grupy karbonylowej Ur zaangażowany jest w tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych typu $\text{N-H}\cdots\text{O}$ z czterema grupami aminowymi pochodzącymi od trzech różnych cząsteczek Ur. Natomiast w przypadku struktury krystalicznej Ph_2Ur oraz tBu_2Ur , które różnią się od Ur obecnością podstawników fenyłowych oraz tert-butyłowych

przy grupie funkcyjnej $-NH$, obserwuje się zredukowaną liczbę oddziaływań międzycząsteczkowych (Rysunek 5.1b-c). Grupa karbonylowa 1,3-dipodstawionych pochodnych bierze udział w tworzeniu tylko dwóch wiązań wodorowych, co sugeruje, że może ona silniej oddziaływać z warstwą perowskitu.



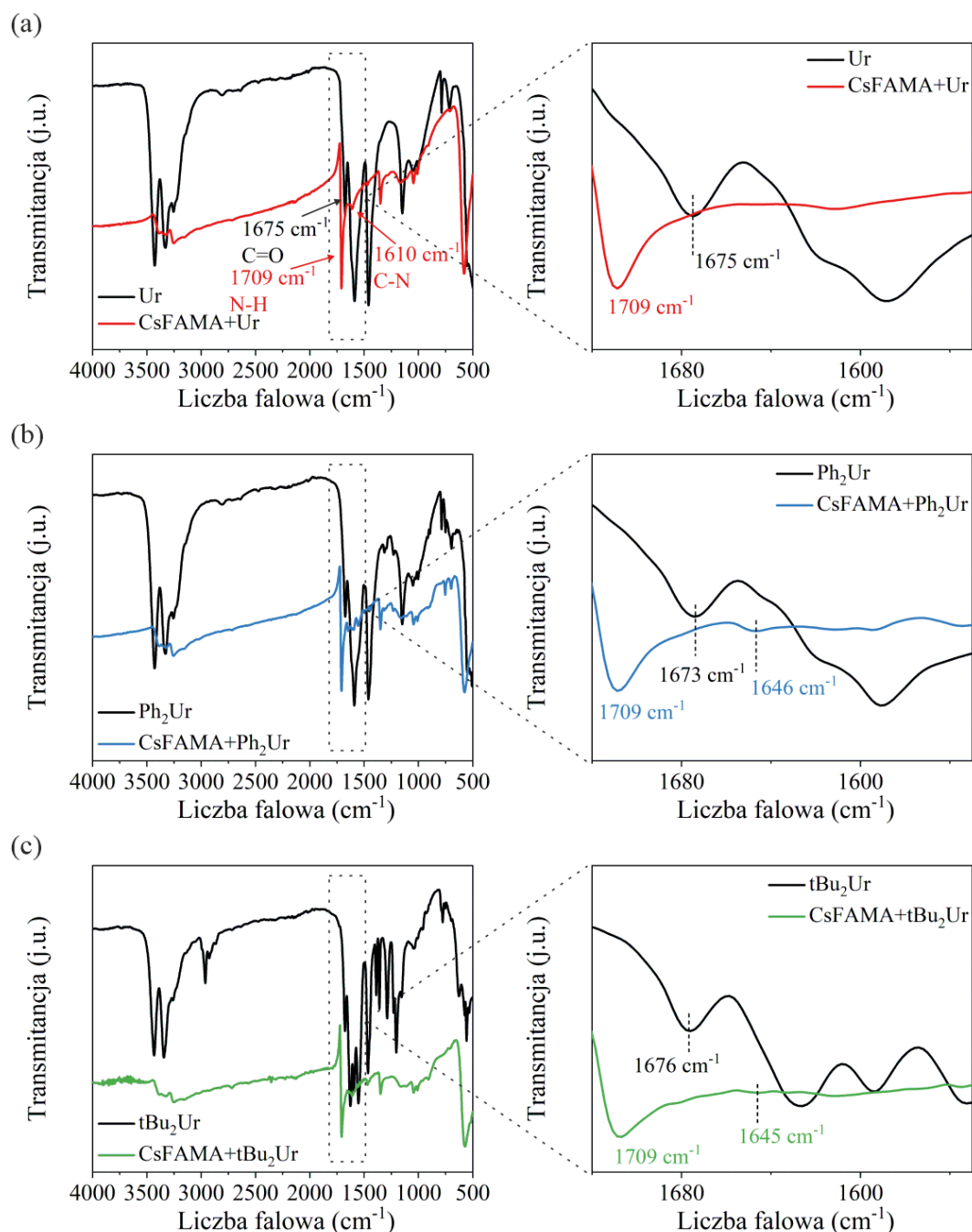
Rysunek 5.1. Struktura krystaliczna (a) Ur, (b) Ph_2Ur oraz (c) tBu_2Ur z uwzględnieniem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych (linia przerywana).



Rysunek 5.2. Widmo FTIR dla warstwy CsFAMA naniesionej na podłoże FTO/ SnO_2 .

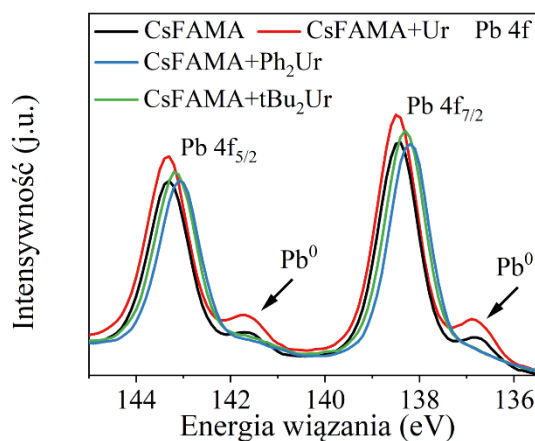
Na Rysunku 5.2 przedstawiono widmo FTIR czystej warstwy CsFAMA. Z kolei na Rysunku 5.3 przedstawiono widma dla warstw $CsFAMA+(Ur/Ph_2Ur/tBu_2Ur)$ oraz dodatków na bazie mocznika. Analiza otrzymanych widm wykazała, że charakterystyczne pasma drgań rozciągających $C=O$ pochodzące od cząsteczki Ph_2Ur ($\nu_{C=O} = 1673\text{ cm}^{-1}$) oraz cząsteczki tBu_2Ur ($\nu_{C=O} = 1678\text{ cm}^{-1}$) uległy przesunięciu odpowiednio do $\nu_{C=O} = 1646\text{ cm}^{-1}$ w widmie warstwy $CsFAMA+Ph_2Ur$ i $\nu_{C=O} = 1645\text{ cm}^{-1}$ w widmie

warstwy CsFAMA+tBu₂Ur. Zaobserwowane przesunięcie linii w kierunku dłuższych fal można wyjaśnić zmniejszeniem energii wiązania C=O w Ph₂Ur i tBu₂Ur, co skutkuje zwiększoną skłonnością grupy karbonylowej do oddziaływania z grupami lub jonami elektrono-akceptorowymi.^[168] Podobnego przesunięcia nie zaobserwowano w widmie FTIR warstwy CsFAMA+Ur.



Rysunek 5.3. Widma FTIR dla (a) warstwy CsFAMA+Ur i Ur, (b) warstwy CsFAMA+Ph₂Ur i Ph₂Ur oraz (c) warstwy CsFAMA+tBu₂Ur oraz tBu₂Ur. Warstwy naniesiono na podłoża FTO/SnO₂.

Spostrzeżenia dokonane na podstawie widm FTIR badanych cienkich filmów znalazły potwierdzenie w widmach XPS. Jak pokazano na Rysunku 5.4, w przypadku warstw CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur, położenie dwóch charakterystycznych pików Pb 4f_{7/2} i Pb 4f_{5/2} przy 138.4 eV i 143.3 eV czystej warstwy CsFAMA uległo przesunięciu w kierunku niższych energii odpowiednio do 138.2 eV i 143.1 eV w widmie warstwy CsFAMA+Ph₂Ur oraz do 138.3 eV i 143.2 eV w widmie warstwy CsFAMA+tBu₂Ur. Zaobserwowane przesunięcie było prawdopodobnie spowodowane oddziaływaniem wolnej pary elektronowej atomu tlenu grupy karbonylowej Ph₂Ur oraz tBu₂Ur z niezapełnionym orbitalem 6p kationu Pb²⁺.^[170] Zgodnie z przewidywaniami, zmiany położenia pików Pb 4f nie zaobserwowano w przypadku filmu CsFAMA+Ur. Co więcej, w widmie XPS czystej warstwy CsFAMA oraz warstwy CsFAMA+Ur zarejestrowano sygnał pochodzący od metalicznego ołowiu (Pb⁰), który według doniesień literaturowych zwykle powstaje w wyniku redukcji niewysyconych koordynacyjnie jonów Pb²⁺.^[171] Można więc postulować, że cząsteczki dipodstawionych pochodnych mocznika wykazują znacznie wyższe powinowactwo do tworzenia silniejszego wiązania z jonami Pb²⁺ niż mocznik niepodstawiony.



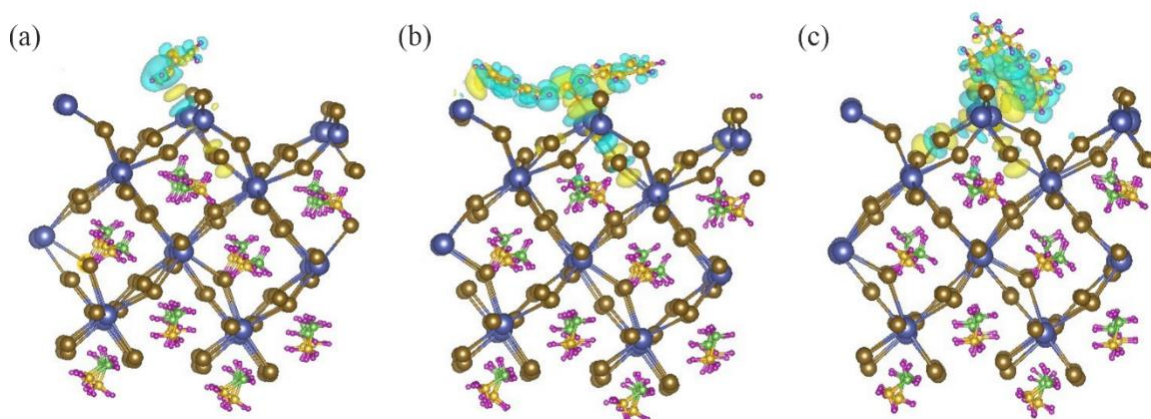
Rysunek 5.4. Wysokorozdzielcze widma XPS linii Pb 4f warstw CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur naniesionych na podłoża FTO/SnO₂.

Informacje uzyskane z analizy FTIR oraz XPS potwierdzono dodatkowo obliczeniami DFT. Szczegóły dotyczące metodologii obliczeniowej opisano w Rozdziale 3.5. W oparciu o zoptymalizowane heterostruktury perowskit/mocznik przeanalizowano możliwość tworzenia się wiązań koordynacyjnych pomiędzy atomem tlenu grupy karbonylowej a niewysyconymi koordynacyjnie jonami Pb²⁺. Obliczone wartości energii

adsorpcji (E_{ads}) dla heterostruktur perowskit/Ur, perowskit/Ph₂Ur oraz perowskit/tBu₂Ur zestawiono w Tabeli 5.1. Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, że heterostruktury perowskit/Ph₂Ur i perowskit/tBu₂Ur charakteryzowały się bardziej ujemnymi wartościami E_{ads} , co sugeruje, że kompleksy te są energetycznie korzystniejsze. Ponadto, w celu zobrazowania obszarów koncentracji elektronów pomiędzy mocznikami a warstwą perowskitu w obrębie wiązania Pb-O wyznaczono mapę różnicowej gęstości elektronowej (Rysunek 5.5). Mapa ta ukazała znaczną redystrybucję gęstości elektronowej po adsorpcji Ph₂Ur oraz tBu₂Ur, co potwierdzono dalej analizując wartości ładunku przeniesionego z cząsteczek moczników na powierzchnię perowskitu, które wyniosły odpowiednio 0.09 e dla Ur oraz 0.15 e zarówno dla Ph₂Ur jak i tBu₂Ur.

Tabela 5.1. Zestawienie obliczonych wartości energii adsorpcji dla heterostruktur perowskit/Ur, perowskit/Ph₂Ur oraz perowskit/tBu₂Ur.

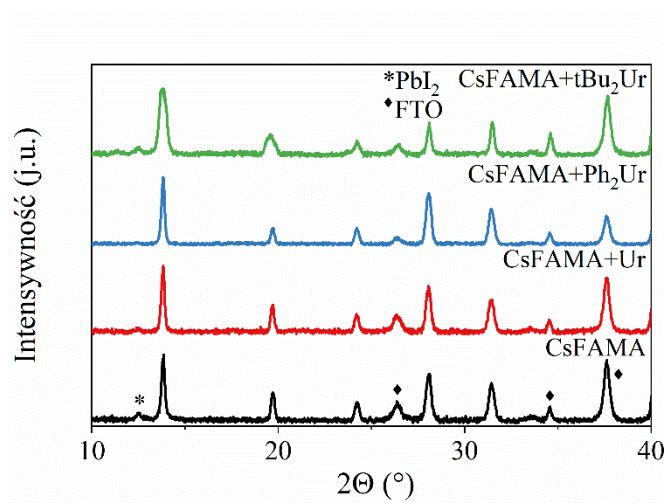
Heterostruktura	E_{ads} [eV]
perowskit/Ur	-1.22
perowskit/Ph ₂ Ur	-1.56
perowskit/tBu ₂ Ur	- 2.25



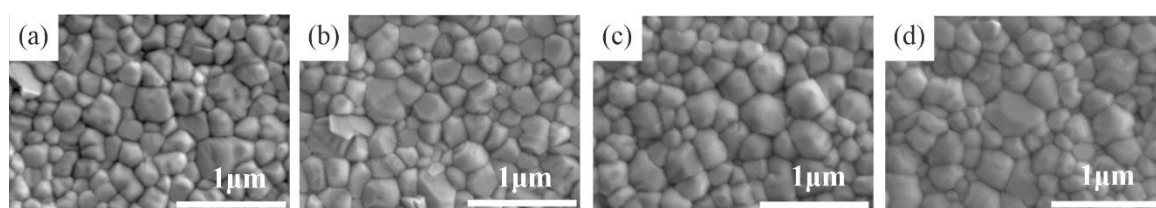
Rysunek 5.5. Mapa różnicowej gęstości elektronowej heterostruktur (a) perowskit/Ur, (b) perowskit/Ph₂Ur oraz (c) perowskit/tBu₂Ur.

5.3. Badanie wpływu Ur, Ph₂Ur oraz tBu₂Ur na właściwości warstwy CsFAMA

W celu potwierdzenia czystości faz krystalicznych uzyskanych cienkich filmów przeprowadzono badania techniką dyfrakcji rentgenowskiej XRD, a otrzymane dyfraktogramy zestawiono na Rysunku 5.6. Analiza dyfraktogramów ukazała krystaliczną naturę wszystkich otrzymanych cienkich filmów. Brak wyraźnych zmian w położeniu refleksów faz krystalicznych cienkich warstw perowskitów modyfikowanych mocznikami w stosunku do próbki kontrolnej CsMAFA wskazuje na brak wpływu związków pasywacyjnych na strukturę krystaliczną perowskitu.



Rysunek 5.6. Dyfraktogramy warstw CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur naniesionych na podłoża FTO/SnO₂.



Rysunek 5.7. Mikrografie SEM warstw (a) CsFAMA, (b) CsFAMA+Ur, (c) CsFAMA+Ph₂Ur, (d) CsFAMA+tBu₂Ur naniesionych na podłoża FTO/SnO₂.

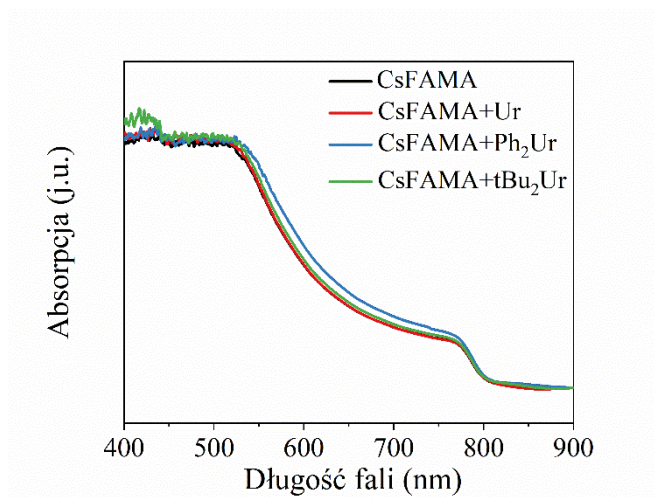
Aby zbadać morfologię otrzymanych cienkich filmów oraz określić wielkość krystalitów wykonano obrazowanie SEM. Obrazy SEM badanych warstw perowskitowych zaprezentowano na Rysunku 5.7. Analiza zdjęć wykazała, że Ur nie wpłynął na morfologię cienkiej warstwy. Natomiast w wyniku zastosowania Ph₂Ur i tBu₂Ur zaobserwowano, że warstwy charakteryzowały się nieco większą wielkością ziaren. Średni rozmiar ziaren określony na podstawie obrazów SEM zestawiono w Tabeli 5.2. Brak znaczących zmian

w morfologii powierzchni warstwy CsFAMA+Ur w stosunku do warstw CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur można zatem przypisać opisanym wcześniej słabym oddziaływaniom Ur z perowskitem.

Tabela 5.2. Zestawienie średnich wartości rozmiarów ziarna warstw CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur osadzonych na podłożach FTO/SnO₂.

Perowskit	Rozmiar ziaren [nm]
CsFAMA	274 ± 68
CsFAMA+Ur	281 ± 82
CsFAMA+Ph ₂ Ur	317 ± 86
CsFAMA+tBu ₂ Ur	307 ± 98

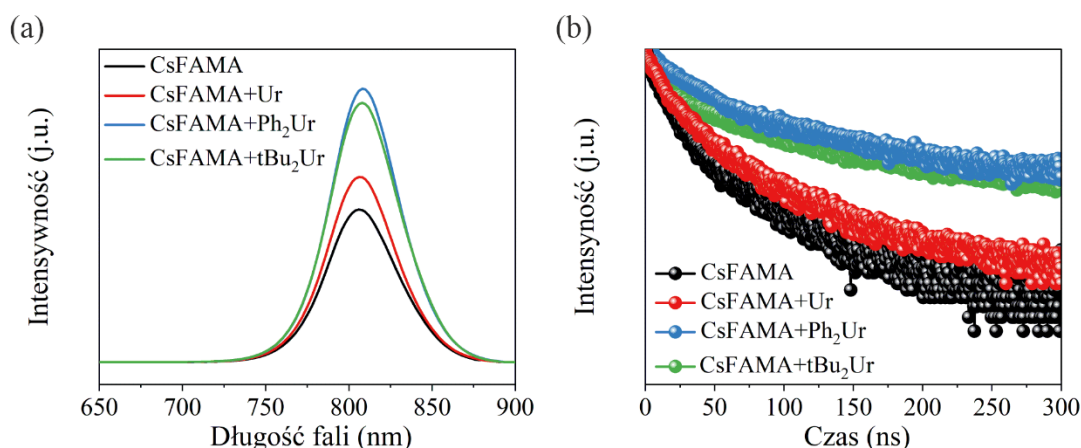
Wpływ zastosowanych związków na właściwości optyczne warstwy CsFAMA zbadano z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis (Rysunek 5.8). Porównanie widm absorpcji czystej warstwy CsFAMA z widmami otrzymanymi dla warstw CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur pozwoliło stwierdzić, że wszystkie próbki wykazywały podobny przebieg krzywych, z krawędzią absorpcji przy około 800 nm.



Rysunek 5.8. Widma absorpcji, warstw CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur naniesionych na podłoża FTO/SnO₂.

Powyższe wyniki uzupełniono dalej o pomiary luminescencji stacjonarnej (PL) oraz czasowo-rozdzielczej (TRPL) (Rysunek 5.9). Analiza widm emisji ujawniła, że warstwy CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur wykazywały wyraźny wzrost intensywności PL. Dodatkowo, badania TRPL wykazały, że warstwy CsFAMA+Ph₂Ur i CsFAMA+tBu₂Ur

charakteryzowały się dłuższym czasem zaniku luminescencji (odpowiednio 76 ns i 68.3 ns) w porównaniu do czystej warstwy CsFAMA (30.1 ns) oraz CsFAMA+Ur (38 ns). Wzrost intensywności PL oraz wydłużony czas życia nośników dla warstw CsFAMA+Ph₂Ur i CsFAMA+tBu₂Ur można przypisać skuteczniejszej eliminacji centr rekombinacji bezpromienistej w warstwie perowskitu.^[145]



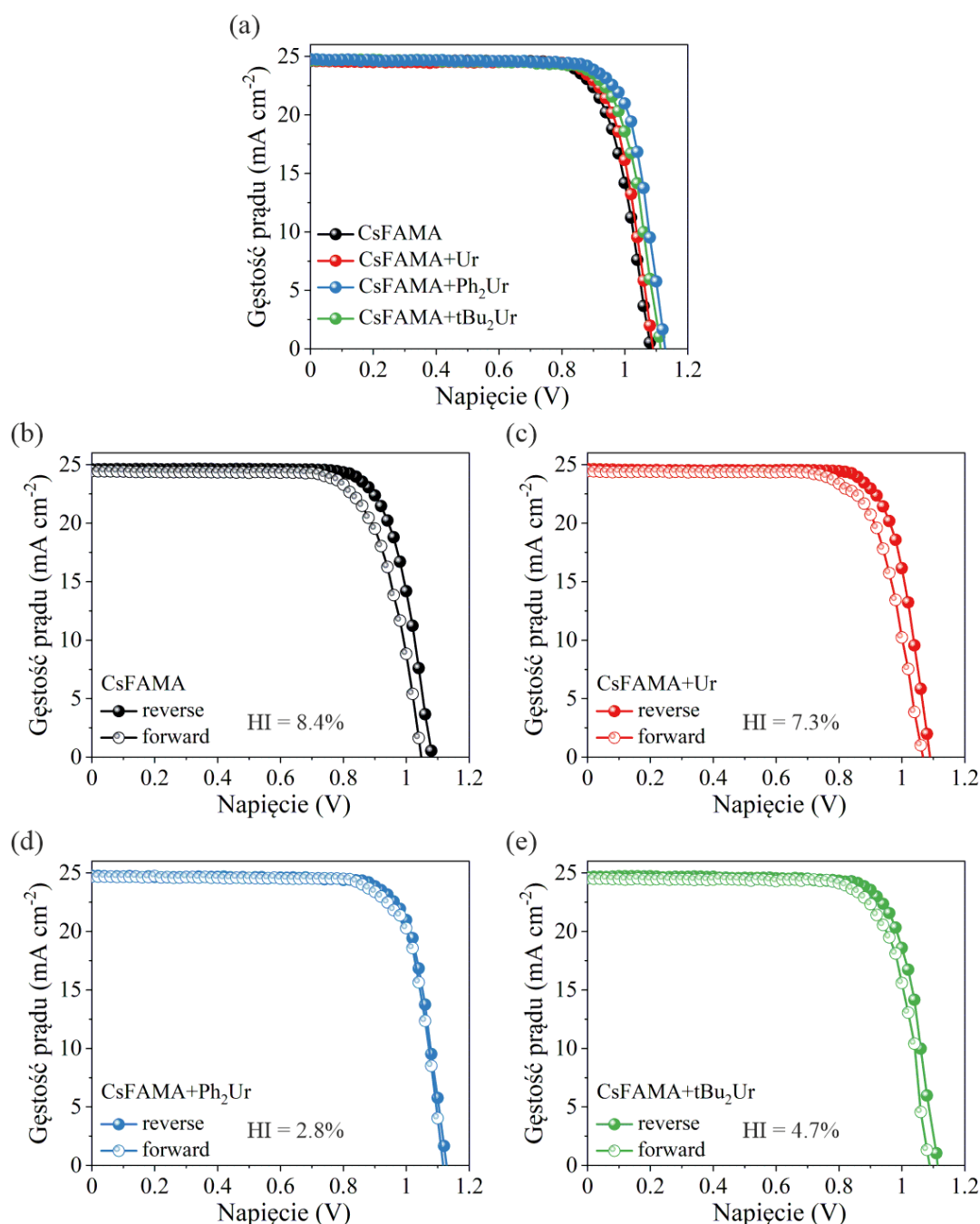
Rysunek 5.9. Widma PL oraz (b) widma TRPL warstw CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur naniesionych bezpośrednio na szkło.

5.4. Charakterystyka perowskitowych ogniw słonecznych opartych na warstwach CsFAMA+(Ur/Ph₂Ur/tBu₂Ur)

Aby określić wpływ analizowanych dodatków na właściwości fotowoltaiczne ogniw w kolejnym etapie badań cienkie filmy CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur zastosowano jako warstwy aktywne w urządzeniach o architekturze FTO/SnO₂/perowskit/Spiro-OMeTAD/Au. W celach porównawczych równocześnie przygotowano referencyjne urządzenia o analogicznej strukturze bazujące na czystym perowskicie CsFAMA. Otrzymane ogniwa poddano analizie charakterystyk prądowo-napięciowych. Pomiar krzywych J-V wykonano w warunkach STC. Na Rysunku 5.10a zaprezentowano charakterystyki J-V przygotowanych PSC, a odpowiadające im parametry fotowoltaiczne zestawiono w Tabeli 5.3.

Na podstawie analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że ogniwo referencyjne oraz ogniwo oparte na perowskicie CsFAMA+Ur charakteryzowały się zbliżonymi parametrami fotowoltaicznymi. Zarejestrowana wartość PCE dla ogniwa referencyjnego wyniosła 20.3%, natomiast ogniwo w obecności Ur osiągnęło PCE na poziomie 20.6%. Zgodnie z oczekiwaniami, wyższe parametry fotowoltaiczne odnotowano w przypadku

PSC na bazie perowskitu z dodatkiem 1,3-dipodstawionych pochodnych. Urządzenie oparte na perowskicie CsFAMA-tBu₂Ur osiągnęło wydajność na poziomie 21.2%, z kolei ogniwo z warstwą CsFAMA-Ph₂Ur charakteryzowało się najwyższą wartością PCE, wynoszącą 21.7% oraz pomijalną histerezą (Rysunek 5.10b-e).

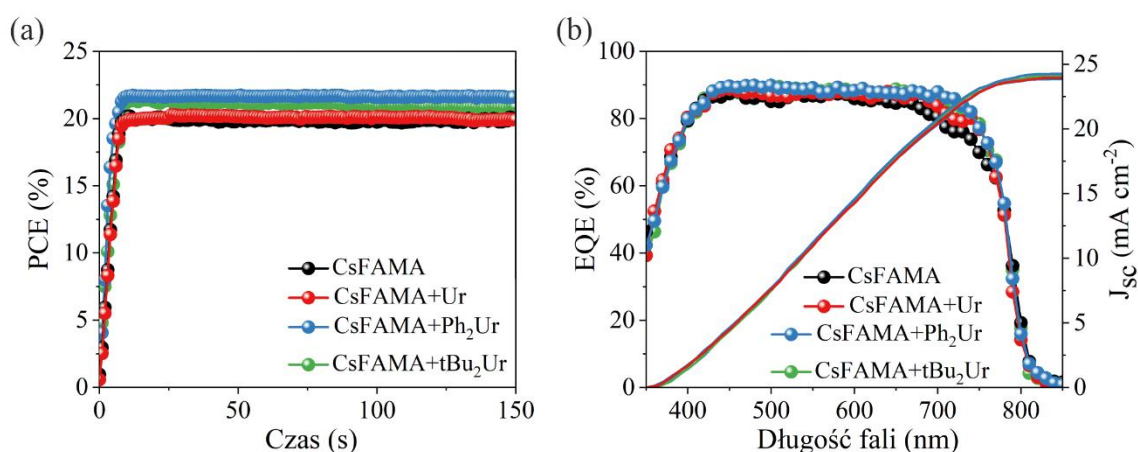


Rysunek 5.10. Charakterystyki J-V dla ogniw opartych na perowskicie CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur (a) porównanie krzywych J-V dla skanowania reverse, (b-e) porównanie histerezy krzywych J-V. (zakres skanowania : 0 V → 1.2 V (forward), 1.2 V → 0 V (reverse); szybkość skanowania: 20 mV/s).

Tabela 5.3. Zestawienie wartości parametrów fotowoltaicznych dla ogniw opartych na perowskicie CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur.

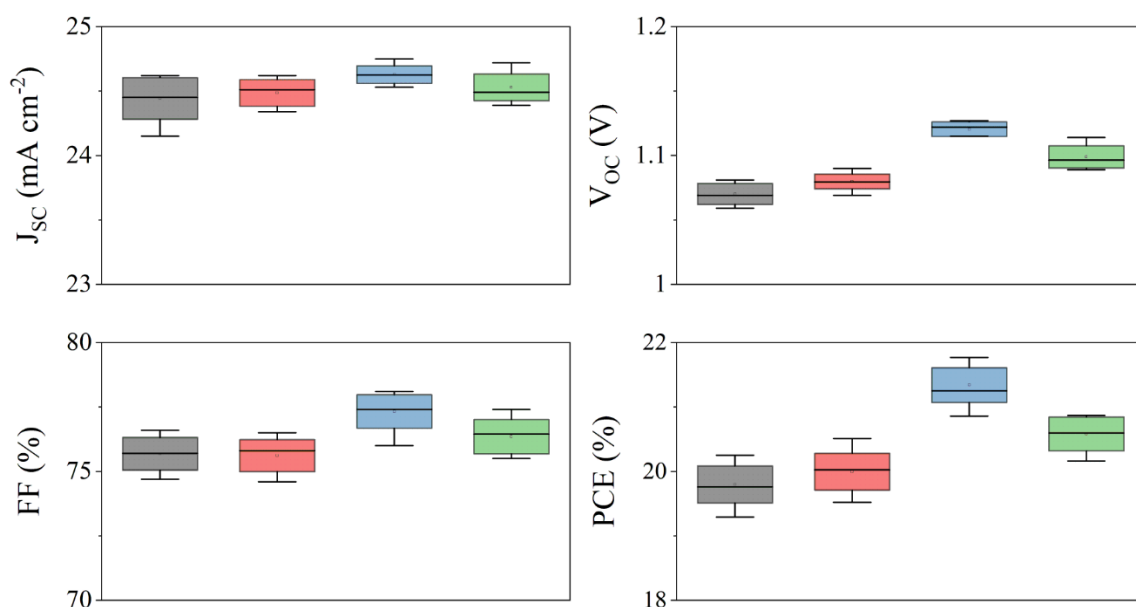
Perowskit	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	PCE [%]
CsFAMA	1.08	24.59	76	20.3
CsFAMA+Ur	1.09	24.62	77	20.6
CsFAMA+Ph ₂ Ur	1.13	24.75	78	21.7
CsFAMA+tBu ₂ Ur	1.11	24.65	77	21.2

Wartości PCE otrzymane dla badanych PSC zweryfikowano poprzez śledzenie punktu mocy maksymalnej ogniw w czasie. Jak pokazano na Rysunku 5.11a, po 150 s ciągłego naświetlania ustabilizowane wartości PCE wyniosły odpowiednio 21.6% dla ogniwa z dodatkiem Ph₂Ur, 21% dla ogniwa z dodatkiem tBu₂Ur, 20% dla ogniwa z dodatkiem Ur oraz 19.9% dla ogniwa referencyjnego, co zgadza się z wynikami uzyskanymi na podstawie charakterystyk J-V. Dodatkowo, wartości J_{sc} uzyskane poprzez scałkowanie charakterystyk EQE (Rysunek 5.11b) w całym zakresie pomiarowym były zgodne z parametrami J_{sc} uzyskanymi na podstawie krzywych J-V, co potwierdza dokładność pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych. Wyznaczone wartości J_{sc} wyniosły odpowiednio 23.85 mA/cm² dla ogniwa referencyjnego oraz 23.96 mA/cm², 24.24 mA/cm² i 24.06 mA/cm² dla ogniwa z dodatkiem Ur, Ph₂Ur i tBu₂Ur.



Rysunek 5.11. (a) Pomiar ustabilizowanych wartości PCE poprzez śledzenie punktu mocy maksymalnej, (b) charakterystyki EQE ogniw opartych na perowskicie CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur.

Aby zweryfikować powtarzalność otrzymanych danych, przeprowadzono analizę statystyczną parametrów fotowoltaicznych na próbie obejmującej 12-14 ogniw każdego typu. Wyniki przedstawiono w postaci wykresów pudełkowych (Rysunek 5.12), natomiast średnie wartości poszczególnych parametrów zaprezentowano w Tabeli 5.4. Analiza otrzymanych danych wykazała wysoki poziom powtarzalności wytworzonych ogniw. Należy jednak zaznaczyć, że ogniwa z dodatkiem Ph₂Ur charakteryzowały się najwyższymi średnimi wartościami parametrów, co jednoznacznie potwierdza znaczący wpływ tego związku na poprawę ogólnej wydajności urządzeń. Można to przypisać silniejszej koordynacji grupy karbonylowej cząsteczki Ph₂Ur z niewysyconymi koordynacyjnie jonami Pb²⁺ i tym samym zredukowanej liczbie defektów w perowskicie.

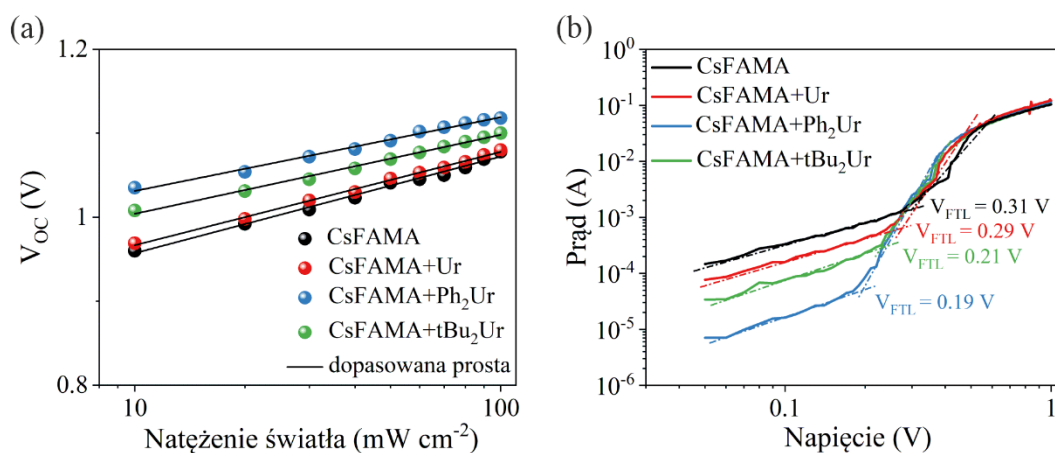


Rysunek 5.12. Wykresy pudełkowe parametrów fotowoltaicznych (J_{SC} , V_{OC} , FF i PCE) dla ogniw opartych na perowskicie CsFAMA ■, CsFAMA+Ur ■, CsFAMA+Ph₂Ur ■ oraz CsFAMA+tBu₂Ur ■.

Aby przeanalizować wpływ zastosowanych związków na redukcję stanów pułapkowych przeprowadzono pomiar zależności V_{OC} od natężenia światła. Wyniki pomiarów przedstawiono na Rysunku 5.13a. Wartości współczynnika idealności n_{id} , wyznaczone przez rozwiązanie zależności (22), wyniosły odpowiednio 1.93, 1.85, 1.47 oraz 1.58 dla ogniw opartych na perowskicie CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur. Niższa wartość współczynnika n_{id} uzyskana dla urządzenia z Ph₂Ur potwierdza, że związek ten skuteczniej tłumi niekorzystną rekombinację ładunku wspomaganą defektami w ogniwie, co jest zgodne z wynikami TRPL (Rozdział 5.3).

Tabela 5.4. Zestawienie średnich wartości parametrów fotowoltaicznych z analizy statystycznej dla PSC opartych na perowskicie CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur.

Perowskit	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	PCE [%]
CsFAMA	1.07 ± 0.01	24.44 ± 0.16	75 ± 1	19.8 ± 0.3
CsFAMA+Ur	1.08 ± 0.01	24.49 ± 0.10	75 ± 1	20.0 ± 0.3
CsFAMA+Ph ₂ Ur	1.12 ± 0.01	24.63 ± 0.07	77 ± 1	21.3 ± 0.2
CsFAMA+tBu ₂ Ur	1.10 ± 0.01	24.53 ± 0.10	76 ± 1	20.6 ± 0.2



Rysunek 5.13. (a) Wykresy zależności V_{oc} od natężenia światła w skali półlogarytmicznej ogniów opartych na perowskicie CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur, (b) ciemne charakterystyki J-V w skali logarytmicznej ogniów jednego ładunku opartych na perowskicie CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂U.

W celu oszacowania gęstości pułapek elektronowych w warstwach perowskitowych przeprowadzono pomiar prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym (SCLC).^[172] Na potrzeby eksperymentu wykonano ogniwa jednego ładunku (tylko elektronowe) o architekturze FTO/SnO₂/CsFAMA+(Ur/Ph₂Ur/tBu₂Ur)/PCBM/Ag. Dla celów porównawczych równocześnie przygotowano ogniwa oparte na czystym perowskicie CsFAMA. Rysunek 5.13b przedstawia ciemne charakterystyki prądowo-napięciowe dla wszystkich badanych urządzeń. Analiza krzywych pozwoliła na wyznaczenie napięcia ograniczonego wypełnionymi pułapkami (V_{TFL} ; ang. Traps-Filled Limit Voltage). V_{TFL} jest to charakterystyczny punkt na wykresie, w którym gwałtowna zmiana nachylenia krzywej sygnalizuje moment zapełnienia wszystkich dostępnych

stanów pułapkowych przez wstrzyknięte nośniki. Określenie napięcia V_{TFL} pozwala na wyznaczenie gęstości pułapek (N_t) zgodnie z równaniem (23):

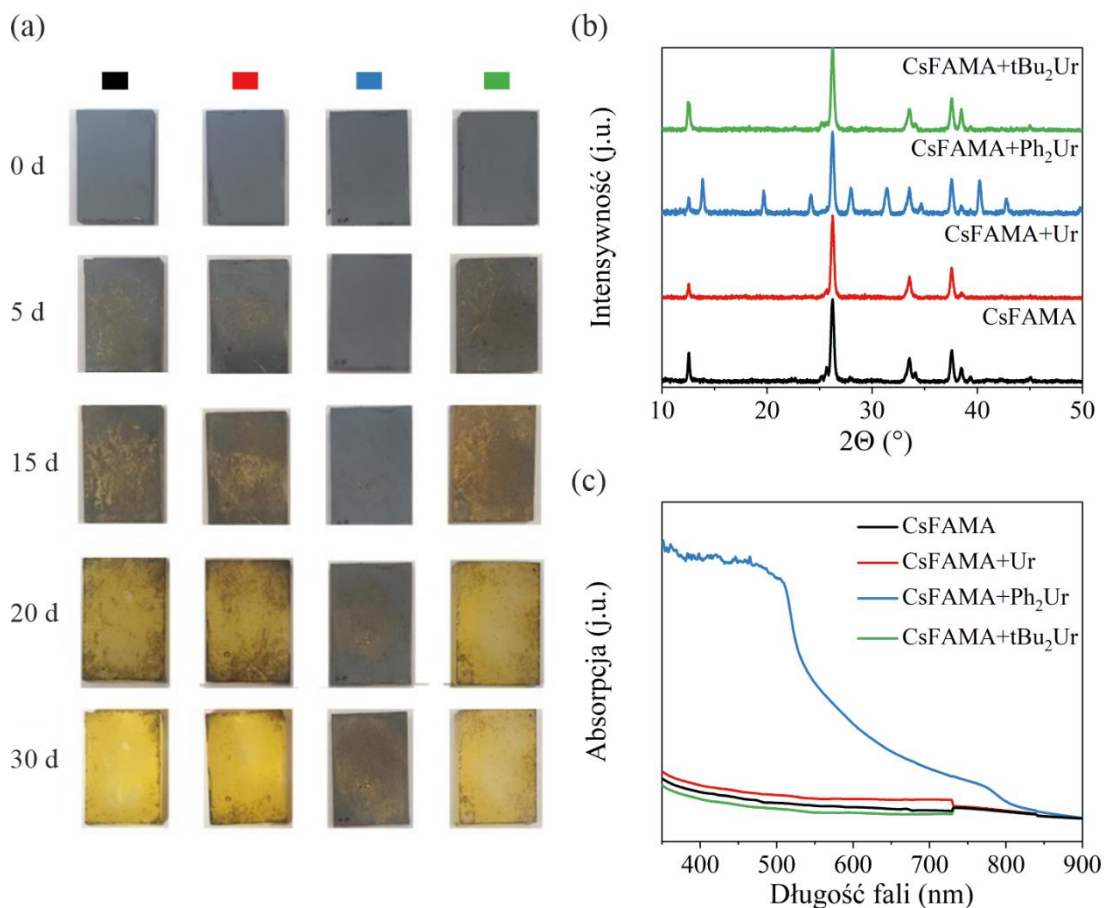
$$N_t = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0V_{TFL}}{qL^2} \quad (23)$$

gdzie: L , ε_r i ε_0 oznaczają kolejno grubość warstwy perowskitowej oraz przenikalność elektryczną próżni i warstwy perowskitowej.^[173]

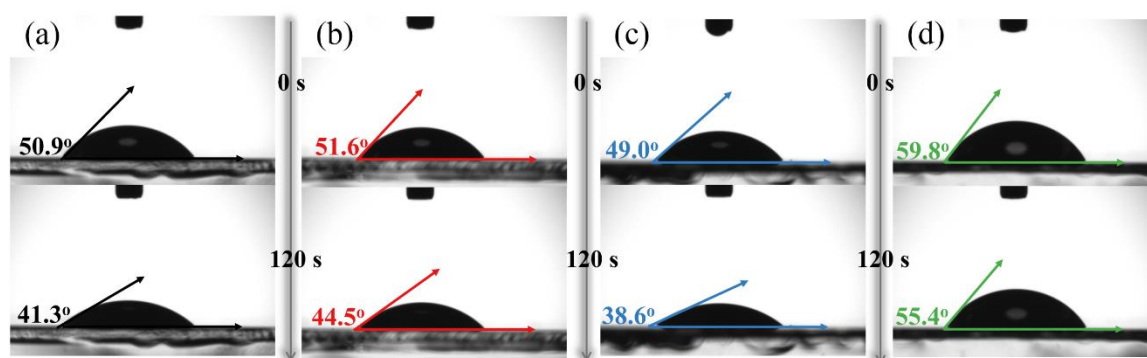
Wartości napięcia V_{TFL} określono odpowiednio na 0.31 V, 0.29 V, 0.19 V i 0.21 V dla ogniwa opartego na perowskicie CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur, co odpowiada gęstości pułapek na poziomie $6.17 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $5.77 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $3.78 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ oraz $4.18 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Wyniki te potwierdzają zatem skuteczność pasywacji defektów przez Ph₂Ur.

5.5. Badanie wpływu Ur, Ph₂Ur oraz tBu₂Ur na stabilność warstwy CsFAMA oraz perowskitowych ogniw słonecznych

Aby określić czy wprowadzenie pochodnych mocznika może zapewnić wyższą stabilność perowskitu, warstwy CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur i CsFAMA+tBu₂Ur poddano ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego na 30 dni (temperatura: 25 °C; wilgotność względna: 40%). Stabilność warstw (tj. poziom degradacji) monitorowano wizualnie, poprzez obserwację zmian barwy powierzchni cienkich filmów. Jak wynika z przedstawionych zdjęć (Rysunek 5.14a) degradacja warstw CsFAMA, CsFAMA+Ur i CsFAMA+tBu₂Ur przebiegała zauważalnie szybciej, o czym świadczy żółte zabarwienie warstw, które można przypisać obecności PbI₂. W przypadku warstwy CsFAMA+Ph₂Ur zabarwienie nie uległo istotnej zmianie, co wskazuje na lepszą stabilność perowskitu. Obserwacje te były zgodne z przeprowadzonymi badaniami XRD starzonych warstw (Rysunek 5.14b). Analiza porównawcza otrzymanych dyfraktogramów wykazała obecność refleksów charakterystycznych dla struktury krystalicznej perowskitu wyłącznie w przypadku warstwy CsFAMA+Ph₂Ur. Wyniki te znalazły także odzwierciedlenie w pomiarach absorpcji UV-Vis. Jak pokazano na Rysunku 5.14c, warstwy CsFAMA, CsFAMA+Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur wykazywały całkowity zanik zdolności absorpcyjnej po 30 dniach przechowywania w warunkach otoczenia.



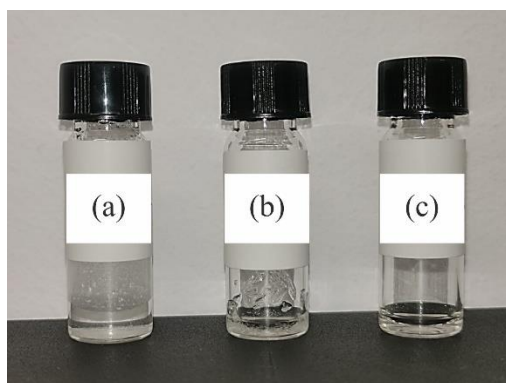
Rysunek 5.14. (a) Zdjęcia warstw CsFAMA ■, CsFAMA+Ur ■, CsFAMA+Ph₂Ur ■ oraz CsFAMA+tBu₂Ur ■ naniesionych na podłoża FTO/SnO₂ poddanych ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego (b) dyfraktogramy oraz (c) widma absorpcji 30 dniowych warstw perowskitowych.



Rysunek 5.15. Kąty zwilżania zarejestrowane po 0 s i 120 s dla warstw (a) CsFAMA, (b) CsFAMA+Ur, (c) CsFAMA+Ph₂Ur oraz (d) CsFAMA+tBu₂Ur naniesionych na podłoża FTO/SnO₂.

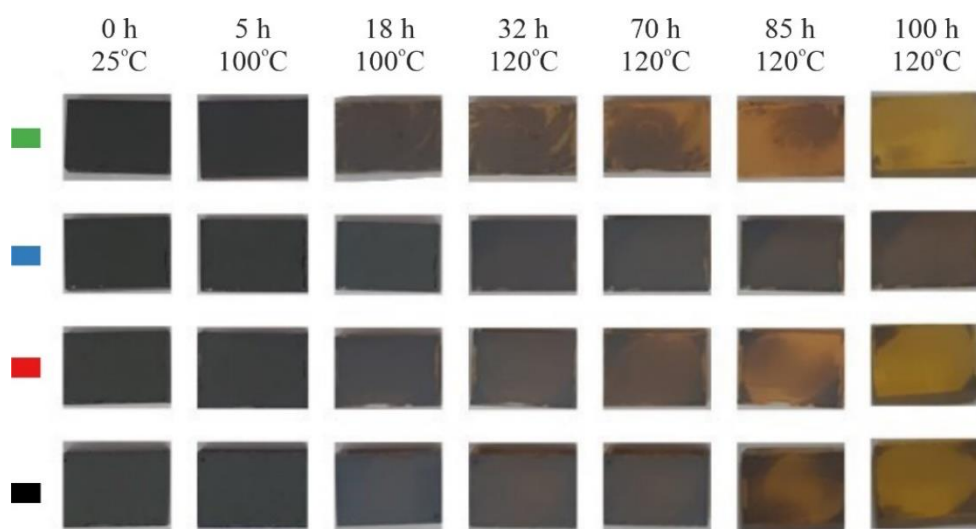
W kolejnym etapie przeprowadzono ocenę hydrofobowości powierzchni badanych cienkich filmów poprzez pomiar kąta zwilżania statycznej kropli wody. Pomiar kąta

zwilżania wykonano w różnych odstępach czasowych: natychmiast po osadzeniu kropli na powierzchni warstw (0 s), a następnie po upływie 120 s (Rysunek 5.15). Na podstawie analizy zarejestrowanych wartości kątów zwilżania stwierdzono, że warstwa CsFAMA+Ph₂Ur wykazywała najsilniejsze właściwości hydrofobowe, natomiast najslabsze warstwa CsFAMA+tBu₂Ur. Uzasadnienie tej obserwacji znaleziono w odmiennej rozpuszczalności analizowanych związków w wodzie, która, rośnie w kolejności: Ph₂Ur < Ur < tBu₂Ur (Rysunek 5.16).

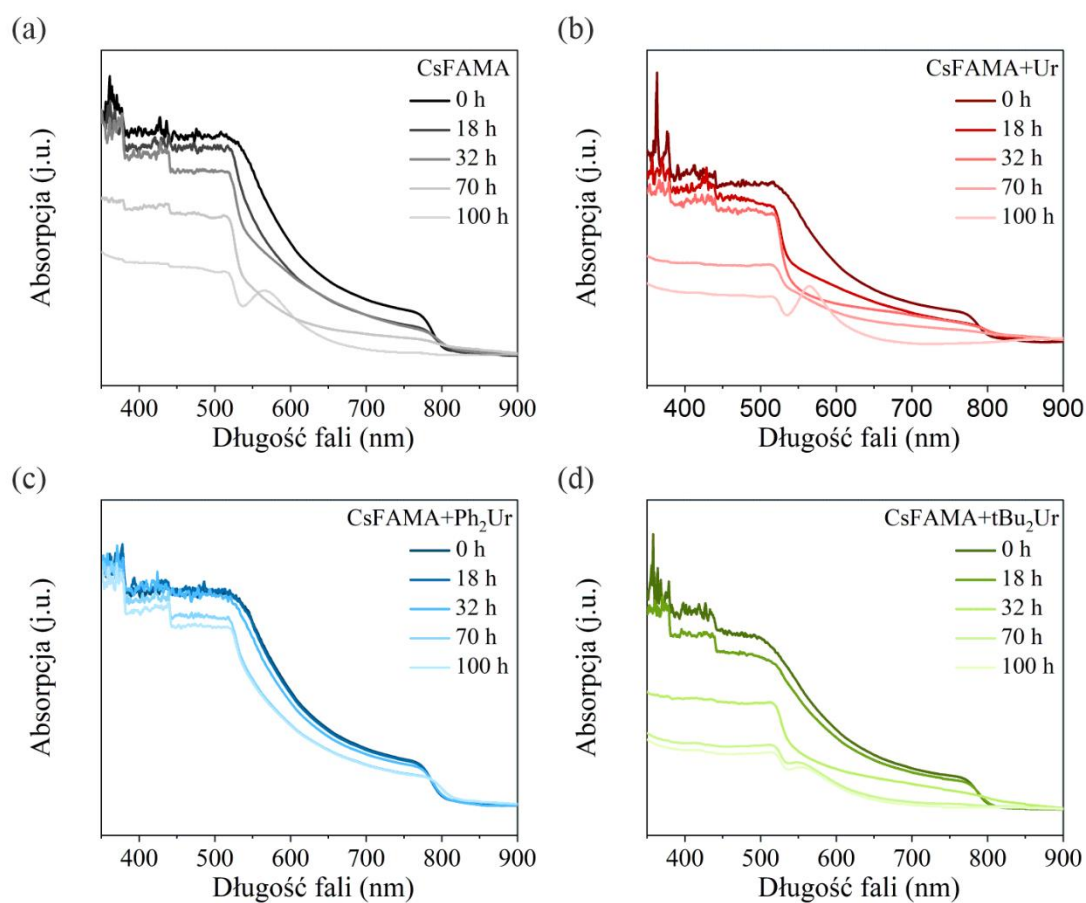


Rysunek 5.16. Zdjęcia fiolek zawierających (a) 5 mg Ph₂Ur w 500 µL wody (nierozpuszczony), (b) 100 mg Ur w 50 µL wody (nierozpuszczony), (c) 100 mg tBu₂Ur w 50 µL wody (rozpuszczony).

Wpływ dodatków na właściwości perowskitu CsFAMA zbadano również poprzez analizę stabilności termicznej cienkich filmów. W tym celu warstwy CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur poddano wygrzewaniu w temperaturze 100 °C na powietrzu (wilgotność względna: 40%), a proces degradacji śledzono poprzez monitorowanie zmian zabarwienia powierzchni (Rysunek 5.17) oraz okresowe rejestrowanie widm UV-Vis (Rysunek 5.18). Ze względu na brak widocznych zmian w wyglądzie warstw po 18 godzinach wygrzewania, dalsze obserwacje kontynuowano po podwyższeniu temperatury do 120 °C. Zaobserwowano, że po 100 godzinach wygrzewania próbek w podwyższonej temperaturze, warstwy CsFAMA, CsFAMA+Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur stały się całkowicie żółte, natomiast warstwa CsFAMA+Ph₂Ur wykazywała tylko nieznaczny spadek zdolności absorpcyjnej bez zauważalnej zmiany koloru powierzchni, co wskazuje na znaczną poprawę stabilności termicznej perowskitu.

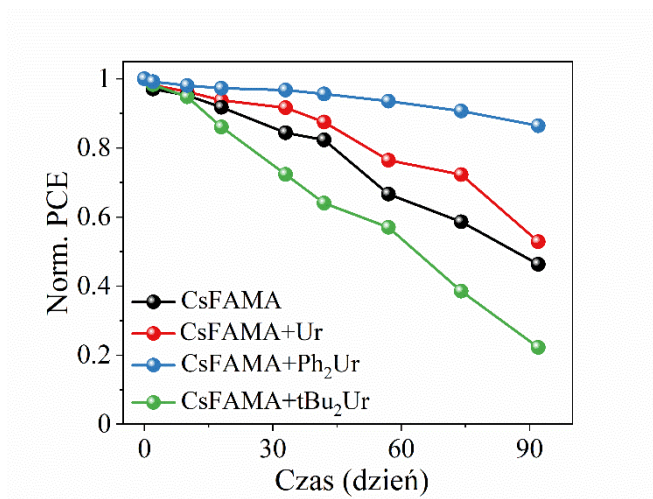


Rysunek 5.17. Zdjęcia warstw CsFAMA ■, CsFAMA+Ur ■, CsFAMA+Ph₂Ur ■ oraz CsFAMA+tBu₂Ur ■ naniesionych na podłoża FTO/SnO₂ wykonane podczas analizy stabilności termicznej.



Rysunek 5.18. Widma absorpcji warstw (a) CsFAMA, (b) CsFAMA+Ur, (c) CsFAMA+Ph₂Ur oraz (d) CsFAMA+tBu₂Ur naniesionych na podłoża FTO/SnO₂ wykonane podczas analizy stabilności termicznej.

Następnie określono stabilność wytworzonych ogniw perowskitowych. Ogniw o strukturze FTO/SnO₂/(CsFAMA/CsFAMA+(Ur/Ph₂Ur/tBu₂Ur))/Spiro-OMeTAD/Au poddano ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego (temperatura: 25 °C; wilgotność względna: 40%) na 90 dni. Stabilność urządzeń monitorowano poprzez pomiary wydajności konwersji energii w różnych odstępach czasu (Rysunek 5.19). Analiza otrzymanych wyników wykazała, że ogniwo referencyjne oraz ogniwo z dodatkiem Ur charakteryzowały się podobną stabilnością, zachowując około 50% początkowej wydajności po 90 dniach. Z kolei ogniwo z dodatkiem Ph₂Ur wykazywało znaczną poprawę stabilności, zachowując aż 90% pierwotnej wartości PCE. Zgodnie z przewidywaniami, urządzenie modyfikowane tBu₂Ur charakteryzowało się najniższą stabilnością, utrzymując jedynie 20% pierwotnej wartości PCE. Zmniejszoną stabilność w przypadku ogniwa z tBu₂Ur można zatem przypisać bardziej hydrofilowemu charakterowi tej pochodnej.



Rysunek 5.19. Pomiar stabilności ogniw opartych na perowskicie CsFAMA, CsFAMA+Ur, CsFAMA+Ph₂Ur oraz CsFAMA+tBu₂Ur.

5.6. Podsumowanie

Zaproponowano wykorzystanie Ph₂Ur oraz tBu₂Ur jako nowych związków pasywujących defekty w postaci niewysyconych koordynacyjnie jonów Pb²⁺ w strukturze perowskitu CsFAMA. Na podstawie badań spektroskopowych oraz obliczeń kwantowo-chemicznych stwierdzono, że zarówno Ph₂Ur, jak i tBu₂Ur wykazywały silniejszą zdolność do pasywacji jonów Pb²⁺ niż niepodstawiony mocznik Ur. Wykazano, że dodanie

pochodnych do roztworu prekursorów perowskitu umożliwiło wytworzenie warstw perowskitowych o większych ziarnach krystalicznych oraz znacznie zredukowanej gęstości centrów rekombinacji bezpromienistej. W rezultacie, zoptymalizowane PSC z dodatkiem Ph₂Ur i tBu₂Ur osiągnęły wydajności na poziomie odpowiednio 21.7% i 21.2%. Wartości te były wyższe niż w przypadku ogniwa referencyjnego (20.3%) oraz ogniwa zawierającego Ur (20.6%). Ponadto zaobserwowano, że zastosowanie Ph₂Ur pozytywnie wpłynęło na stabilność warstwy perowskitowej, co w efekcie przełożyło się na znaczną poprawę stabilności PSC. Przedstawione wyniki zostały opublikowane w czasopiśmie ACS Applied Energy Materials.^[174]

6. Badanie wpływu domieszkowania nieorganicznego perowskitu CsPbI_2Br jonami Pd^{2+} na stabilność oraz wydajność perowskitowych ogniw słonecznych

6.1. Wprowadzenie

Jak opisano w części teoretycznej pracy (Rozdział 2.1.6), ze względu na obecność nietrwałych termicznie składników organicznych, osiągnięcie długoterminowej stabilności operacyjnej PSC opartych na organiczno-nieorganicznych perowskitach wciąż pozostaje dużym wyzwaniem. W związku z tym coraz większe zainteresowanie budzą całkowicie nieorganiczne perowskity o ogólnym wzorze $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ (gdzie $x = 0-3$), które charakteryzują się podwyższoną stabilnością termiczną.^[175-178] Na przykład, całkowicie nieorganiczny perowskit CsPbI_3 , ze względu na szerokość przerwy energetycznej wynoszącą około 1.73 eV, jest uznawany za jeden z najbardziej obiecujących materiałów absorbujących światło wśród tej grupy związków.^[179] Niestety jednak, ze względu na niski współczynnik tolerancji Goldschmidta ($t \approx 0.81$), aktywna fotowoltaicznie faza α perowskitu CsPbI_3 jest termodynamicznie niestabilna w temperaturze pokojowej i spontanicznie przekształca się w nieaktywną fotowoltaicznie fazę δ .^[86] Wykazano jednak, że częściowe zastąpienie jonów jodkowych jonami bromkowymi pozwala na stabilizację fazy α w temperaturze pokojowej. W tym kontekście, perowskit o wzorze CsPbI_2Br i przerwie energetycznej 1.92 eV został zidentyfikowany jako materiał o optymalnym stosunku jonów halogenkowych, który umożliwi osiągnięcie wysokiej wydajności ogniw.^[180,181] Należy jednak podkreślić, że pomimo lepszej stabilności w temperaturze pokojowej, perowskit ten pod wpływem wilgoci nadal ulega niepożądanemu przemianowi fazowemu ($\alpha \rightarrow \delta$), co ogranicza potencjalny rozwój stabilnych nieorganicznych PSC.^[182,183] Podstawowe właściwości nieorganicznych perowskitów ołowiowo-halogenkowych ($\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$) przedstawiono w Tabeli 6.1.

Obecnie istnieje kilka sposobów na poprawę jakości oraz stabilności fazowej warstw perowskitu CsPbI_2Br .^[180] Jednym z nich, który w ostatnich latach wzbudza duże zainteresowanie, jest inżynieria kompozycyjna, szczególnie w pozycji B sieci krystalicznej perowskitu.^[184] Przykładowo w badaniach przeprowadzonych przez Patila i współpracowników wykazano, że wprowadzenie jonów Sr^{2+} do struktury CsPbI_2Br nie tylko poprawiło stabilność fotoaktywnej fazy α , ale także wpłynęło na zmniejszenie liczby defektów na granicach ziaren.^[185] W rezultacie ogniwa oparte na układzie

CsPb_{0.98}Sr_{0.02}I₂Br osiągnęły wydajność na poziomie 16.61% oraz wykazywały bardzo dobrą stabilność w warunkach otoczenia. Kolejnym przykładem jest praca opublikowana przez Bai i współpracowników, w której wykazano, że domieszkowanie perowskitu CsPbI₂Br jonami Mn²⁺ spowalnia proces krystalizacji warstwy, co sprzyja formowaniu się większych i lepiej uporządkowanych ziaren.^[186] Co więcej, autorzy wykazali również, że nadmiar jonów Mn²⁺ gromadzi się na granicach ziaren, co prowadzi do pasywacji defektów powierzchniowych, a co za tym idzie redukcji niekorzystnych procesów rekombinacji nośników ładunku w warstwie. Inna praca wykazała także możliwość efektywnego tłumienia histerezy prądowo-napięciowej w ogniwie. Na podstawie badań przeprowadzonych przez Guo i współpracowników wykazano, że wprowadzenie 0.5% jonów Nb⁵⁺ do struktury perowskitu przyczyniło się do znaczącego zmniejszenia gęstości stanów pułpkowych w wytworzonej warstwie, co w efekcie pozwoliło na zredukowanie wskaźnika histerezy J-V z 18.99% (ogniwo referencyjne) do zaledwie 3.55%.^[187]

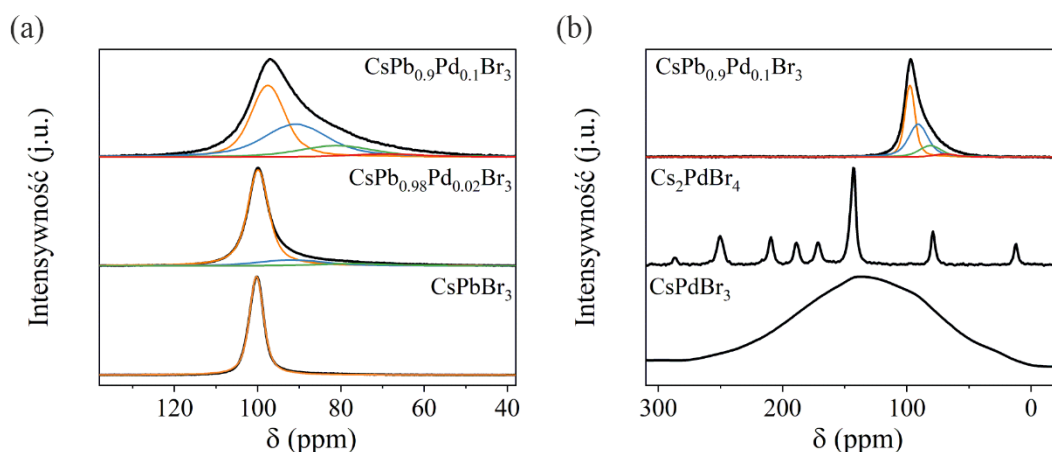
Tabela. 6.1. Podstawowe właściwości perowskitów o kompozycji CsPbI_{3-x}Br_x (x = 0 - 3).^[188]

Perowskit	Przemiana fazowa	Przerwa energetyczna [eV]	Uwagi
CsPbI ₃	<pre> graph TD alpha[faza α] -- 25°C --> delta[faza δ] delta -- 360°C --> alpha alpha -- 260°C --> gamma[faza γ] gamma -- 175°C --> beta[faza β] beta -- 25°C --> delta </pre>	1.73	niska stabilność w temperaturze pokojowej; niska stabilność względem wilgoci
CsPbI ₂ Br	<pre> graph LR alpha[faza α] -- wilgoć --> delta[faza δ] delta -- wygrzewanie --> alpha </pre>	1.92	niska stabilność względem wilgoci
CsPbBr ₃	<pre> graph TD delta[faza δ] -- 88°C --> beta[faza β] beta -- 130°C --> alpha[faza α] </pre>	2.3	wysoka stabilność względem wilgoci; zbyt szeroka przerwa energetyczna, aby skutecznie absorbować światło z zakresu widzialnego

Celem badań opisanych w niniejszym rozdziale było określenie wpływu domieszkowania nieorganicznego perowskitu CsPbI_2Br jonami Pd^{2+} na właściwości powstałych warstw, tj. $\text{Cs}(\text{Pd})_x(\text{Pb})_{1-x}\text{I}_2\text{Br}$. W pierwszym etapie pracy przeanalizowano wpływ jonów Pd^{2+} na strukturę oraz właściwości optyczne perowskitu CsPbI_2Br . W tym celu przeprowadzono badania z wykorzystaniem technik NMR w ciele stałym (ss-NMR), XRD oraz UV-Vis. W kolejnej części zbadano wpływ jonów Pd^{2+} na parametry fotowoltaiczne PSC oraz wybrane właściwości fizykochemiczne warstw perowskitu CsPbI_2Br . W ramach ostatniego etapu badań dokonano analizy stabilności wytworzonych cienkich filmów oraz perowskitowych ogniw słonecznych.

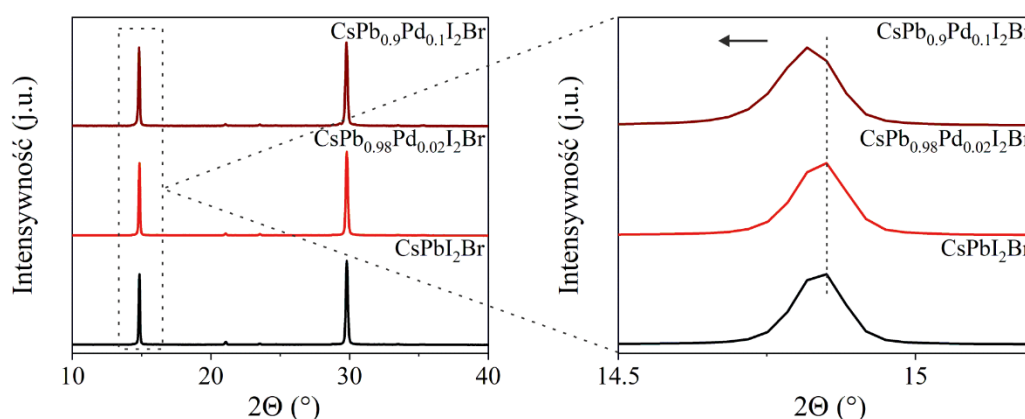
6.2. Badanie wpływu jonów Pd^{2+} na strukturę krystaliczną oraz właściwości optyczne perowskitu CsPbI_2Br

Zdolność inkorporacji jonów Pd^{2+} do struktury perowskitu CsPbI_2Br w pozycji krystalograficznej B określono stosując spektroskopię ^{133}Cs ss-NMR.^[189–192] Należy zaznaczyć, że z powodu nieuporządkowania statycznego, referencyjny perowskit CsPbI_2Br wykazuje znaczne poszerzenie sygnału ^{133}Cs NMR.^[189,193] Stąd też, jako układ modelowy zastosowano perowskit o kompozycji CsPbBr_3 , który w temperaturze pokojowej przyjmuje tę samą strukturę krystaliczną co perowskit CsPbI_2Br i charakteryzuje się pojedynczym, wąskim sygnałem w widmie ^{133}Cs ss-NMR. Jako układy domieszkowane zastosowano perowskity o kompozycji $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{Br}_3$ oraz $\text{CsPb}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{Br}_3$.



Rysunek 6.1. Widma ^{133}Cs ss-NMR perowskitów CsPbBr_3 , $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{Br}_3$, $\text{CsPb}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{Br}_3$, Cs_2PdBr_4 i CsPdBr_3 .

Na podstawie analizy otrzymanych widm ^{133}Cs ss-NMR zaobserwowano, że w przypadku materiałów domieszkowanych jonami Pd^{2+} nastąpiła zmiana przesunięcia chemicznego dla atomu Cs oraz pojawiło się kilka dodatkowych, nakładających się na siebie sygnałów (Rysunek 6.1a). W oparciu o wcześniejsze doniesienia literaturowe dla podobnych układów,^[190] nowe sygnały przypisano jonom Cs^+ sąsiadującym z różną liczbą jonów Pd^{2+} w sieci krystalicznej perowskitu. W celu weryfikacji tej hipotezy i potwierdzenia, że zaobserwowane sygnały nie pochodziły od oddzielnych faz, w kolejnym etapie, poprzez ucieranie stechiometrycznej ilości prekursorów CsBr i PdBr_2 , otrzymano materiały o kompozycji CsPdBr_3 oraz Cs_2PdBr_4 i poddano je pomiarom ^{133}Cs ss-NMR. Jak przedstawiono na Rysunku 6.1b, żaden z sygnałów w widmach materiałów CsPdBr_3 i Cs_2PdBr_4 nie odpowiadał sygnałom zaobserwowanym w widmach domieszkowanych materiałów. Można więc wnioskować, że jony Pd^{2+} łatwo uległy inkorporacji do sieci krystalicznej perowskitu w ilości co najmniej 10%.

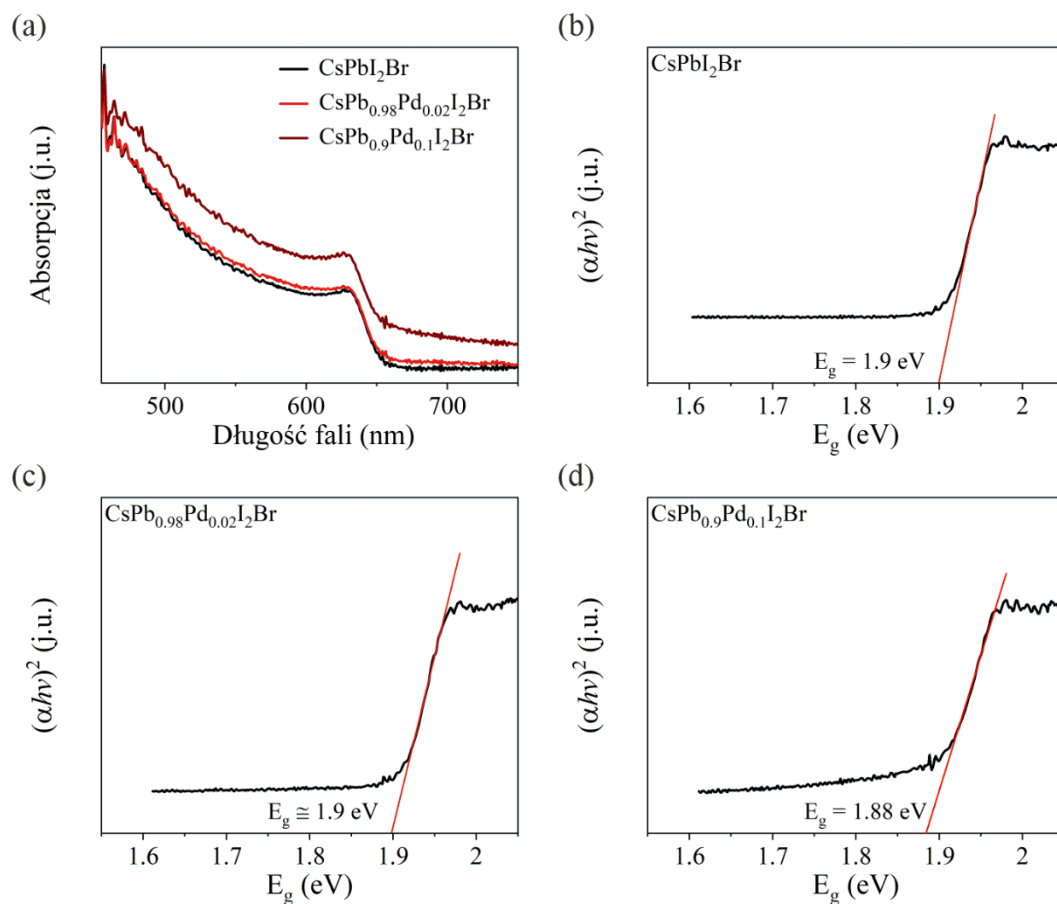


Rysunek 6.2. Dyfraktogramy warstw CsPbI_2Br , $\text{CsPb}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{I}_2\text{Br}$ oraz $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ naniesionych na podłoża FTO/ SnO_2 .

Powyższe wyniki uzupełniono następnie poprzez pomiar XRD cienkich filmów $\text{CsPb}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{I}_2\text{Br}$ oraz $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$. Analogicznie jak w przypadku materiałów perowskitowych otrzymanych w procesie mechanochemicznym, jako źródło jonów Pd^{2+} zastosowano PdBr_2 , którym zastąpiono określoną ilość PbBr_2 w roztworze prekursorowym perowskitu. Na Rysunku 6.2 zestawiono dyfraktogramy badanych warstw potwierdzając ich czystość fazową. Szczegółowa analiza dyfraktogramów wykazała w przypadku warstwy $\text{CsPb}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{I}_2\text{Br}$ przesunięcie sekwencji refleksów w stronę kątów o niższych wartościach, co przypisano zwiększeniu się objętości komórki elementarnej. Biorąc pod uwagę, że promień jonowy jonu Pd^{2+} (0.86 Å) jest mniejszy niż promień jonowy jonu Pb^{2+}

(1.19 Å), takie przesunięcie sugeruje włączenie jonów Pd^{2+} do miejsc międzywęzłowych w sieci perowskitowej.^[194]

W celu określenia wpływu jonów Pd^{2+} na właściwości optyczne perowskitu CsPbI_2Br , cienkie filmy $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ oraz $\text{CsPb}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{I}_2\text{Br}$ scharakteryzowano za pomocą techniki UV-Vis. Porównanie widm absorpcji czystej warstwy CsPbI_2Br z widmami otrzymanymi dla warstw $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ oraz $\text{CsPb}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{I}_2\text{Br}$ (Rysunek 6.3a) pozwoliło stwierdzić, że domieszkowane warstwy wykazują niewielkie przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku dłuższych fal. Wartości przerwy energetycznej wyznaczone metodą Tauc'a wyniosły 1.9 eV odpowiednio dla warstw CsPbI_2Br , $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ oraz 1.88 eV dla warstwy $\text{CsPb}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{I}_2\text{Br}$ (Rysunek 6.3b-d). Wyniki te sugerują, że domieszkowanie perowskitu CsPbI_2Br jonami Pd^{2+} (szczególnie przy wyższych stężeniach domieszki) ma bezpośredni wpływ na jego przerwę energetyczną.

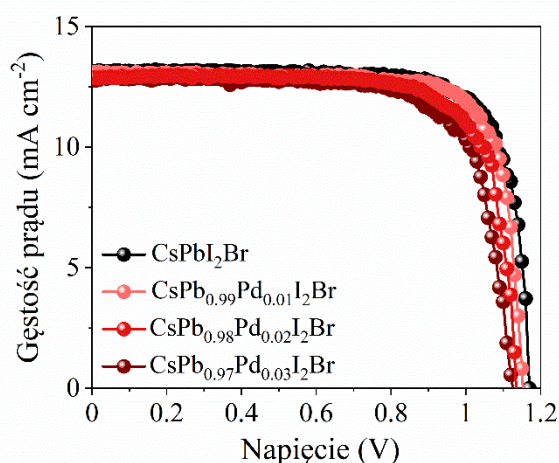


Rysunek 6.3. (a) Widma absorpcji, (b-d) wykresy Tauc'a warstw CsPbI_2Br , $\text{CsPb}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{I}_2\text{Br}$ oraz $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ naniesionych na podłoża FTO/ SnO_2 .

6.3. Badanie wpływu jonów Pd^{2+} na właściwości fotowoltaiczne perowskitowych ogniw słonecznych oraz wybrane właściwości fizykochemiczne warstwy CsPbI_2Br

Aby określić wpływ jonów Pd^{2+} na właściwości fotowoltaiczne wytworzono standardowe ogniwa o architekturze $\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{CsPb}_{1-x}\text{Pd}_x\text{I}_2\text{Br}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03$)/Spiro-OMeTAD/Au. W celach porównawczych równocześnie przygotowano referencyjne urządzenia o analogicznej strukturze bazujące na czystym perowskicie CsPbI_2Br . Ogniwa poddano pomiarom charakterystyk prądowo-napięciowych, które wykonano w warunkach STC. Na Rysunku 6.4 zaprezentowano otrzymane krzywe J-V, a odpowiadające im parametry fotowoltaiczne zestawiono w Tabeli 6.2.

Na podstawie analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że ogniwo referencyjne oraz ogniwo oparte na perowskicie $\text{CsPb}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{I}_2\text{Br}$ charakteryzowały się zbliżonymi parametrami fotowoltaicznymi. Zarejestrowana wartość PCE dla ogniwa referencyjnego wyniosła 13.4%, natomiast dla ogniwa z warstwą $\text{CsPb}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{I}_2\text{Br}$ 13.2%. Co istotne, dalsza analiza wykazała, że w przypadku modyfikowanych warstw nastąpił stopniowy spadek wydajności wraz ze wzrostem zawartości PdBr_2 . Wartości PCE dla urządzeń zawierających perowskit $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ oraz $\text{CsPb}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{I}_2\text{Br}$ wyniosły odpowiednio 12.4% oraz 11.9%.

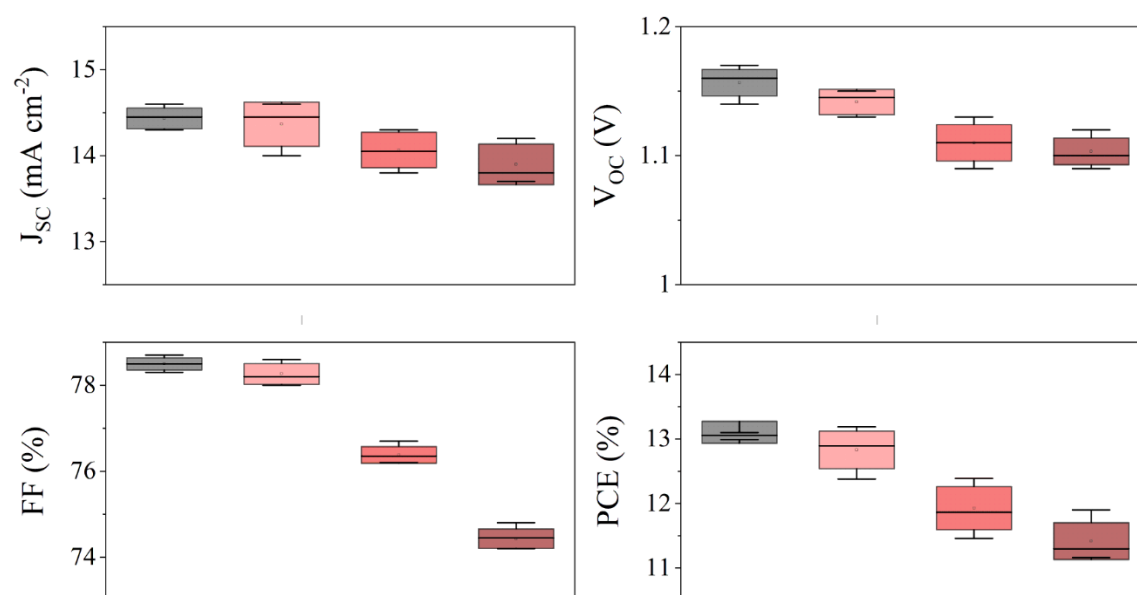


Rysunek 6.4. Charakterystyki J-V PSC opartych na perowskicie CsPbI_2Br , $\text{CsPb}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{I}_2\text{Br}$, $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ oraz $\text{CsPb}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{I}_2\text{Br}$ (zakres skanowania: $1.3 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$ (reverse); szybkość skanowania: 20 mV/s).

Tabela 6.2. Zestawienie wartości parametrów fotowoltaicznych dla ogniw opartych na perowskicie CsPbI₂Br, CsPb_{0.99}Pd_{0.01}I₂Br, CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br oraz CsPb_{0.97}Pd_{0.03}I₂Br.

Perowskit	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	PCE [%]
CsPbI ₂ Br	1.17	14.61	78.7	13.4
CsPb _{0.99} Pd _{0.01} I ₂ Br	1.15	14.56	78.6	13.2
CsPb _{0.98} Pd _{0.02} I ₂ Br	1.13	14.29	76.7	12.4
CsPb _{0.97} Pd _{0.03} I ₂ Br	1.12	14.20	74.8	11.9

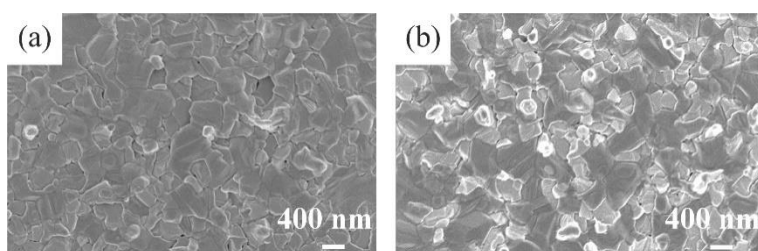
Aby zweryfikować powtarzalność otrzymanych danych, przeprowadzono analizę statystyczną parametrów fotowoltaicznych na próbie obejmującej 6 ogniw każdego typu, a wyniki przedstawiono w postaci wykresów pudełkowych (Rysunek 6.5). Na podstawie analizy otrzymanych wyników potwierdzono, że PdBr₂ negatywnie wpływał na wszystkie parametry fotowoltaiczne, co prowadziło do obniżenia ogólnej sprawności urządzeń.



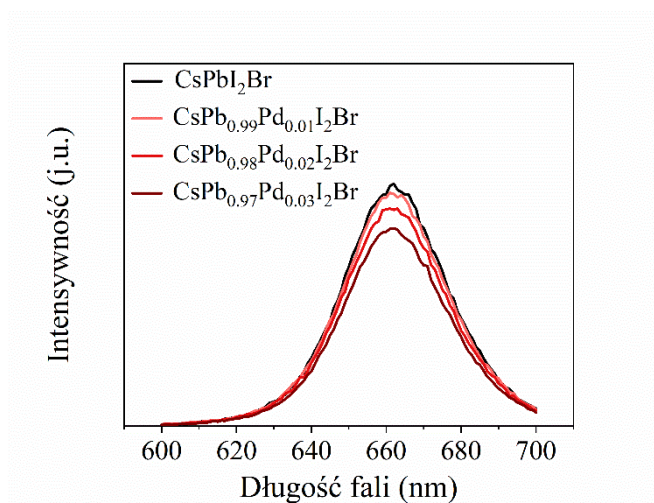
Rysunek 6.5. Wykresy pudełkowe parametrów fotowoltaicznych (J_{sc}, V_{oc}, FF oraz PCE) dla PSC opartych na perowskicie CsPbI₂Br, CsPb_{0.99}Pd_{0.01}I₂Br, CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br oraz CsPb_{0.97}Pd_{0.03}I₂Br.

W celu określenia wpływu PdBr₂ na morfologię warstw perowskitowych, w kolejnym etapie przeprowadzono obrazowanie SEM (Rysunek 6.6). Analiza porównawcza uzyskanych zdjęć wykazała, że zastosowanie PdBr₂ przyczyniło się do

uformowania warstw o mniej jednorodnej morfologii oraz bardziej nieregularnych granicach ziaren. Co więcej, analiza widm emisji PL ujawniła, że warstwa CsPbI_2Br oraz $\text{CsPb}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{I}_2\text{Br}$ charakteryzowały się podobną intensywnością PL, natomiast warstwy $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ oraz $\text{CsPb}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{I}_2\text{Br}$ wykazywały wyraźny spadek intensywności PL (Rysunek 6.7). Obniżona intensywność emisji wskazuje na zwiększone starty związane z rekombinacją nośników ładunku w warstwie,^[145] co koreluje z wynikami uzyskanymi z charakterystyk J-V.



Rysunek 6.6. Mikrografie SEM warstw (a) CsPbI_2Br oraz (b) $\text{CsPb}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{I}_2\text{Br}$ naniesionych na podłoża FTO/ SnO_2 .

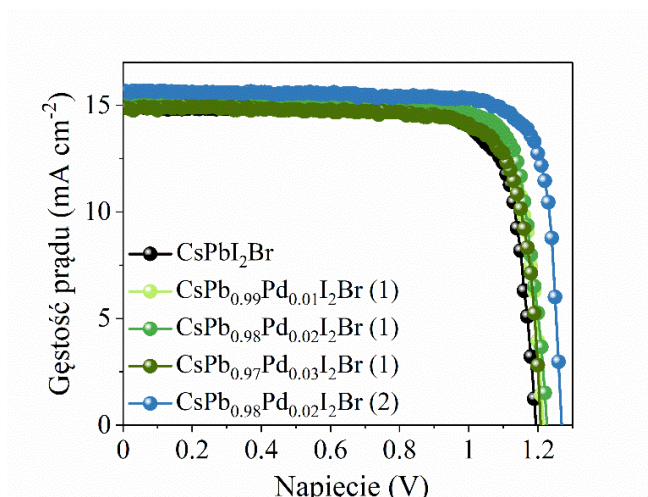


Rysunek 6.7. Widma PL warstw CsPbI_2Br , $\text{CsPb}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{I}_2\text{Br}$, $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ oraz $\text{CsPb}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{I}_2\text{Br}$ naniesionych bezpośrednio na szkło.

Zaobserwowany spadek wydajności fotowoltaicznej ogniw, pogorszenie morfologii oraz spadek intensywności PL badanych warstw przypisano ograniczonej rozpuszczalności PbBr_2 w typowych rozpuszczalnikach stosowanych do przygotowywania roztworów perowskitowych. Dlatego w dalszych badaniach jako alternatywne źródło jonów Pd^{2+} zastosowano cechujące się znacznie lepszą rozpuszczalnością solwatowane kompleksy PbBr_2 o wzorze $\text{PbBr}_2(\text{MeCN})_2$ i $\text{PbBr}_2(\text{PhCN})_2$ (oznaczane dalej jako 1 i 2), gdzie MeCN i PhCN oznaczają kolejno acetonitryl i benzonitryl. Wybór acetonitrylu jako liganda

solwującego podyktowany był wcześniejszym doniesieniami literaturowymi, w których wykazano jego pozytywny wpływ na jakość warstw perowskitowych.^[195,196] Z kolei wybór benzonitrylu wynikał z jego wyższej temperatury wrzenia, która może spowalniać proces krystalizacji warstwy, sprzyjając powstawaniu większych ziaren.

W celu określenia wpływu solwatowanych kompleksów jako nowego źródła jonów Pd^{2+} na właściwości fotowoltaiczne wytworzono ogniwa o architekturze analogicznej do wcześniej opisanej, oparte na układach $\text{CsPb}_{1-x}\text{Pd}_x\text{I}_2\text{Br}$ (1) oraz $\text{CsPb}_{1-x}\text{Pd}_x\text{I}_2\text{Br}$ (2) odpowiednio dla kompleksu 1 i 2. Optymalne stężenie kompleksów określono na podstawie analizy charakterystyk J-V otrzymanych dla struktur $\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{CsPb}_{1-x}\text{Pd}_x\text{I}_2\text{Br}$ (1) ($x = 0.01, 0.02, 0.03$)/Spiro-OMeTAD/Au. Charakterystyki J-V przygotowanych PSC zaprezentowano na Rysunku 6.8, a odpowiadające im parametry fotowoltaiczne zestawiono w Tabeli 6.3.

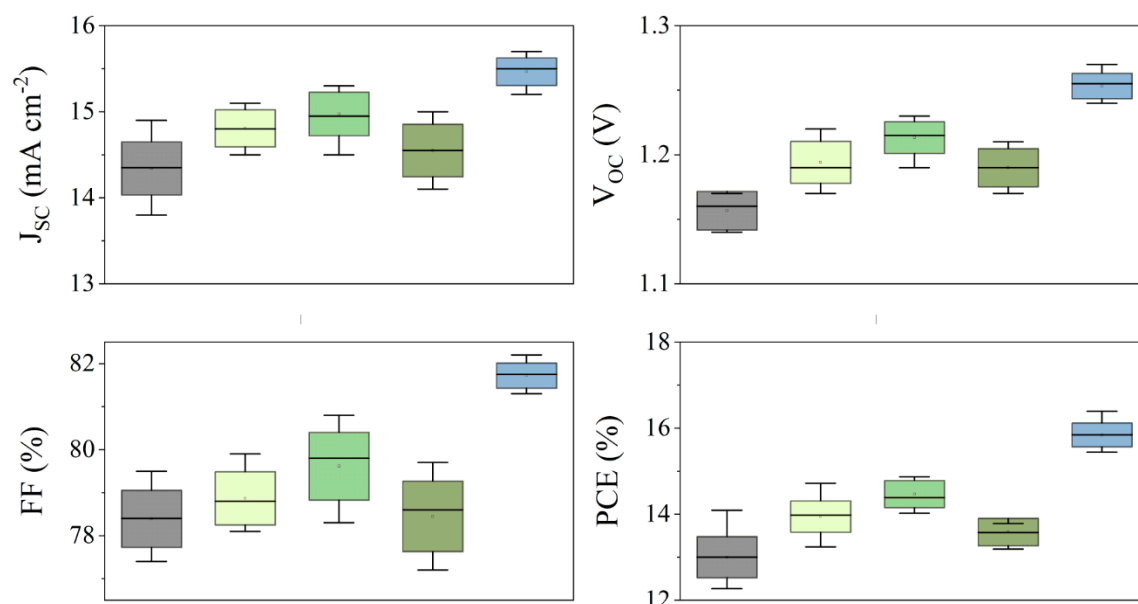


Rysunek 6.8. Charakterystyki J-V ogniw opartych na perowskicie CsPbI_2Br , $\text{CsPb}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{I}_2\text{Br}$ (1), $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1), $\text{CsPb}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{I}_2\text{Br}$ (1) oraz $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2). (zakres skanowania: $1.3 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$ (reverse); szybkość skanowania: 20 mV/s)

Stwierdzono, że ogniwo oparte na warstwie o kompozycji $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) wykazywało najwyższe wartości parametrów fotowoltaicznych względem referencji (CsPbI_2Br). W rezultacie, podczas gdy ogniwo referencyjne osiągnęło sprawność na poziomie 14.1%, ogniwo oparte na perowskicie $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) charakteryzowało się wartością PCE wynoszącą 15.2%. Z kolei dzięki zastosowaniu warstwy o kompozycji $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) ogniwo wykazało rekordowe PCE na poziomie 16.4%. Warto zaznaczyć, że jest to jedna z najwyższych dotychczas uzyskanych sprawności wśród PSC opartych na nieorganicznych perowskitach.^[184]

Tabela 6.3. Zestawienie wartości parametrów fotowoltaicznych dla ogniw opartych na perowskicie CsPbI₂Br, CsPb_{0.99}Pd_{0.01}I₂Br (1), CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (1), CsPb_{0.97}Pd_{0.03}I₂Br (1) oraz CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (2).

Perowskit	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	PCE [%]
CsPbI ₂ Br	1.19	14.9	79.5	14.1
CsPb _{0.99} Pd _{0.01} I ₂ Br (1)	1.22	15.1	79.9	14.7
CsPb _{0.98} Pd _{0.02} I ₂ Br (1)	1.23	15.3	80.8	15.2
CsPb _{0.97} Pd _{0.03} I ₂ Br (1)	1.21	15.0	79.7	14.3
CsPb _{0.98} Pd _{0.02} I ₂ Br (2)	1.27	15.7	82.2	16.4



Rysunek 6.9. Wykresy pudełkowe parametrów fotowoltaicznych (J_{sc}, V_{oc}, FF oraz PCE) dla ogniw opartych na perowskicie CsPbI₂Br ■, CsPb_{0.99}Pd_{0.01}I₂Br (1) ■, CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (1) ■, CsPb_{0.97}Pd_{0.03}I₂Br (1) ■ oraz CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (2) ■.

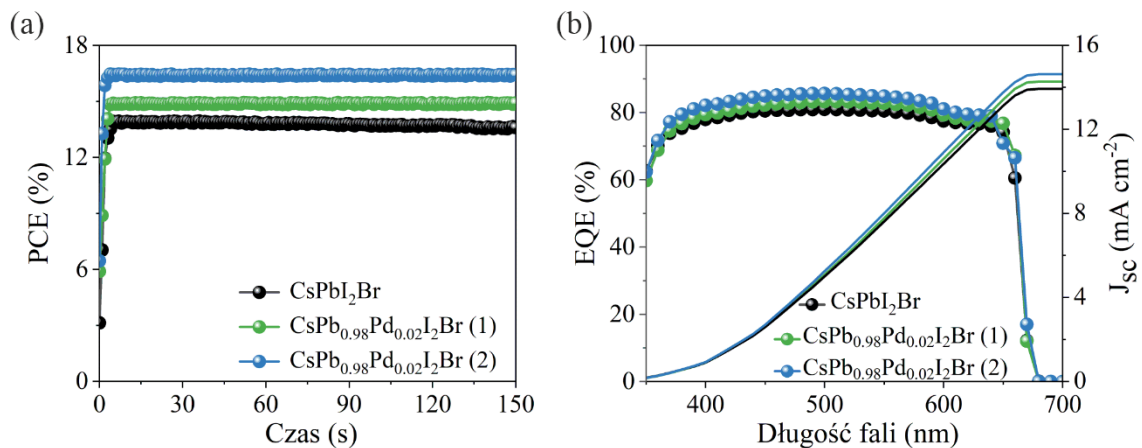
Aby zweryfikować powtarzalność uzyskanych danych przeprowadzono analizę statystyczną na próbie obejmującej 12 ogniw każdego typu. Wyniki analizy przedstawiono graficznie w postaci wykresów pudełkowych (Rysunek 6.9.), a wyliczone średnie wartości poszczególnych parametrów zaprezentowano w Tabeli 6.4. Na podstawie analizy otrzymanych wyników potwierdzono, że ogniwa oparte na kompozycji CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (1) charakteryzowały się najwyższymi wartościami wszystkich

badanych parametrów, wskazując na optymalne stężenie domieszki w badanych układach. Warto również podkreślić, że zaobserwowany wzrost wartości PCE w przypadku ogniw z warstwą $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) wynikał przede wszystkim z poprawy parametrów V_{OC} i FF, co jak omówiono w dalszej części pracy można przypisać poprawie morfologii tej warstwy.

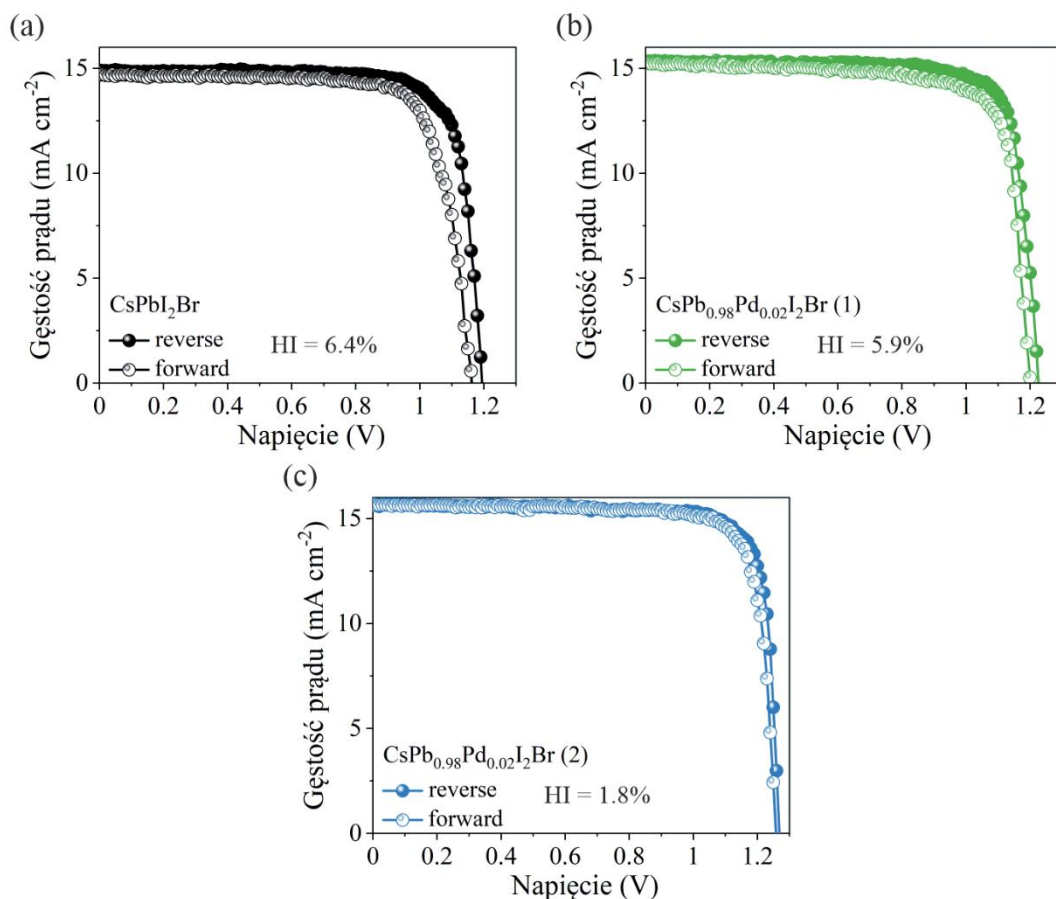
Tabela 6.4. Zestawienie średnich wartości parametrów fotowoltaicznych z analizy statystycznej dla ogniw opartych na perowskicie CsPbI_2Br , $\text{CsPb}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{I}_2\text{Br}$ (1), $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1), $\text{CsPb}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{I}_2\text{Br}$ (1) oraz $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2).

Perowskit	V_{OC} [V]	J_{SC} [mA cm ⁻²]	FF [%]	PCE [%]
CsPbI_2Br	1.16 ± 0.02	14.3 ± 0.4	78.4 ± 0.7	13.0 ± 0.5
$\text{CsPb}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{I}_2\text{Br}$ (1)	1.19 ± 0.01	14.8 ± 0.2	78.8 ± 0.6	13.9 ± 0.3
$\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1)	1.21 ± 0.01	15.0 ± 0.3	79.6 ± 0.8	14.5 ± 0.3
$\text{CsPb}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{I}_2\text{Br}$ (1)	1.18 ± 0.01	14.5 ± 0.3	78.4 ± 0.8	13.5 ± 0.3
$\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2)	1.25 ± 0.01	15.5 ± 0.2	81.7 ± 0.3	15.8 ± 0.3

Wartości PCE otrzymane dla urządzeń z warstwą CsPbI_2Br , $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) i $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) zweryfikowano następnie poprzez śledzenie punktu mocy maksymalnej ogniw w czasie. Jak pokazano na Rysunku 6.10a, po 150 s ciągłego naświetlania ustabilizowane wartości PCE wyniosły odpowiednio 13.8% dla ogniwa referencyjnego, 14.9% dla ogniwa z warstwą $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) oraz 16.4% dla ogniwa z warstwą $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2), co pokrywało się z wynikami uzyskanymi na podstawie charakterystyk J-V. Dodatkowo, wartości J_{SC} uzyskane poprzez scałkowanie charakterystyk EQE (Rysunek 6.10b) w całym zakresie pomiarowym były zgodne z parametrami J_{SC} uzyskanymi na podstawie krzywych J-V, co potwierdziło dokładność pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych. Wyznaczone wartości J_{SC} wyniosły odpowiednio 13.9 mA/cm² dla ogniwa referencyjnego oraz 14.3 mA/cm² i 14.6 mA/cm² dla ogniwa z warstwą $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) i $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2).

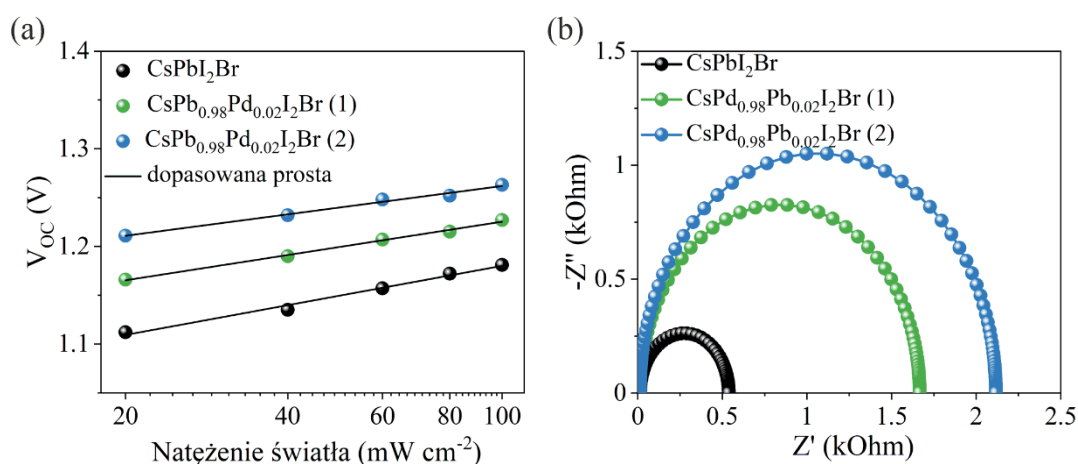


Rysunek 6.10. (a) Pomiar ustabilizowanych wartości PCE poprzez śledzenie punktu mocy maksymalnej, (b) charakterystyki EQE ogniw opartych na perowskicie CsPbI₂Br, CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (1) oraz CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (2).



Rysunek 6.11. Krzywe histerezy ogniw opartych na perowskicie (a) CsPbI₂Br, (b) CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (1) oraz (c) CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (2) (zakres skanowania: 0 V → 1.3 V (forward) oraz 1.3 V → 0 V (reverse); szybkość skanowania: 20 mV/s).

Jak przedstawiono na Rysunku 6.11., w porównaniu do ogniwa referencyjnego, ogniwa z warstwą $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) oraz $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) wykazywały również niższą histerezę J-V. Efekt ten przypisano zredukowanej rekombinacji bezpromienistej. Stąd też, aby przeanalizować dynamikę procesów transferu ładunku w skonstruowanych ogniwach w kolejnym etapie wyznaczono współczynnik idealności z pomiaru zależności V_{OC} od natężenia światła (Rysunek 6.12a). Wartości współczynnika n_{id} , określone przez rozwiązanie zależności (22), wyniosły 1.70, 1.44 i 1.22 odpowiednio dla ogniw opartych na perowskicie CsPbI_2Br , $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) oraz $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2). Niższa wartość współczynnika n_{id} uzyskana dla urządzenia z warstwą $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) wskazywała na zmniejszony udział procesów rekombinacji. Wynik ten uzupełniono kolejno badaniem EIS, które przeprowadzono w ciemności przy napięciu polaryzującym równoważnym wartości V_{OC} (Rysunek 6.12b). Na podstawie analizy zebranych danych (Tabela 6.5) stwierdzono, że w porównaniu do ogniw z warstwą CsPbI_2Br i $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1), urządzenie zawierające warstwę $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) charakteryzowało się najwyższą wartością rezystancji procesu rekombinacji ładunku (R_{rec}), co świadczyło o skutecznym tłumieniu niepożądanych strat nośników ładunku. Otrzymane wyniki z obu analiz korelowały z obserwowanymi wyższymi wartościami V_{OC} i FF oraz niższym efektem histerezy.



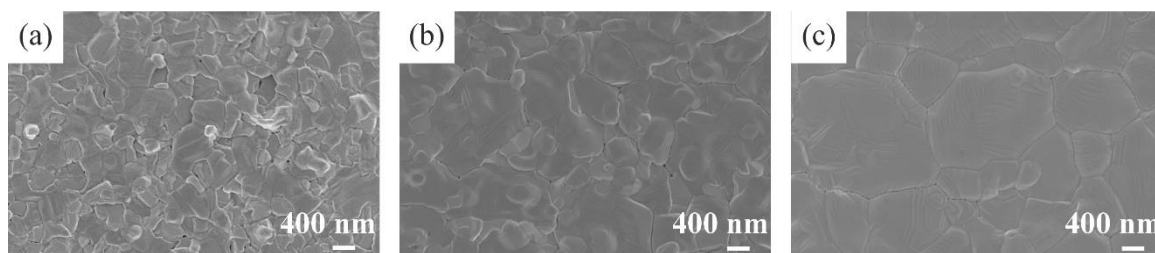
Rysunek 6.12. (a) Wykres zależności V_{OC} od natężenia światła w skali półlogarytmicznej, (b) wykres Nyquista ogniw opartych na perowskicie (a) CsPbI_2Br , (b) $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) oraz (c) $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2).

Następnie, aby wyjaśnić wpływ zastosowania kompleksów 1 i 2 na poprawę parametrów fotowoltaicznych PSC, warstwy $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) i $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) scharakteryzowano z wykorzystaniem metody SEM. Jak pokazano na Rysunku 6.13,

w porównaniu do warstwy CsPbI_2Br , cienkie filmy $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) oraz $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) charakteryzowały się bardziej zwartą morfologią oraz większą wielkością ziaren. Średni rozmiar ziaren określony na podstawie obrazów SEM zestawiono w Tabeli 6.6. Zaobserwowany wzrost wielkości ziaren przypisano obecności ligandów solwatujących, z kolei różnicę w rozkładzie wielkości ziaren między warstwami $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) oraz $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) przypisano wyższej temperaturze wrzenia benzonitrylu. Aby potwierdzić, że obserwowany efekt był jednak wynikiem zastosowania solwatowanych kompleksów, w kolejnym etapie przygotowano również warstwy CsPbI_2Br z dodatkiem wyłącznie acetonitrylu (oznaczane dalej jako $\text{CsPbI}_2\text{Br}+\text{MeCN}$) oraz benzonitrylu (oznaczane dalej jako $\text{CsPbI}_2\text{Br}+\text{PhCN}$), w ilościach równoważnych ich zawartości w kompleksie. Analiza porównawcza obrazów SEM wykazała, że zarówno dodatek acetonitrylu, jak i benzonitrylu nie wpłynął na morfologię warstw (Rysunek 6.14). Brak znaczących zmian pozwolił zatem wykluczyć wpływ samego rozpuszczalnika jako czynnika determinującego poprawę morfologii cienkich filmów.

Tabela 6.5. Zestawienie wartości R_{rec} dla ogniw opartych na warstwach CsPbI_2Br , $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) oraz $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2).

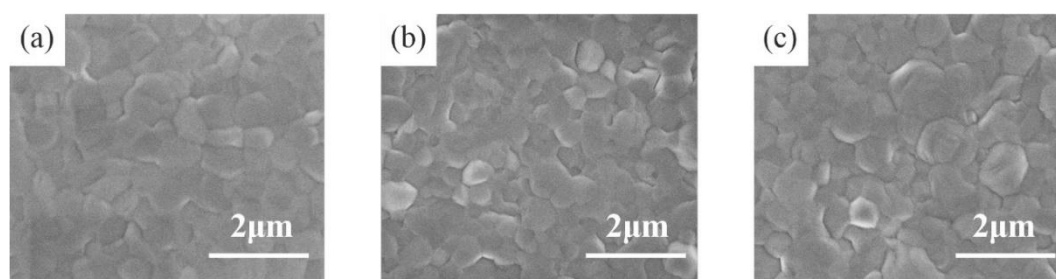
Perowskit	R_{rec} [Ω]
CsPbI_2Br	5.24×10^2
$\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1)	1.65×10^3
$\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2)	2.10×10^3



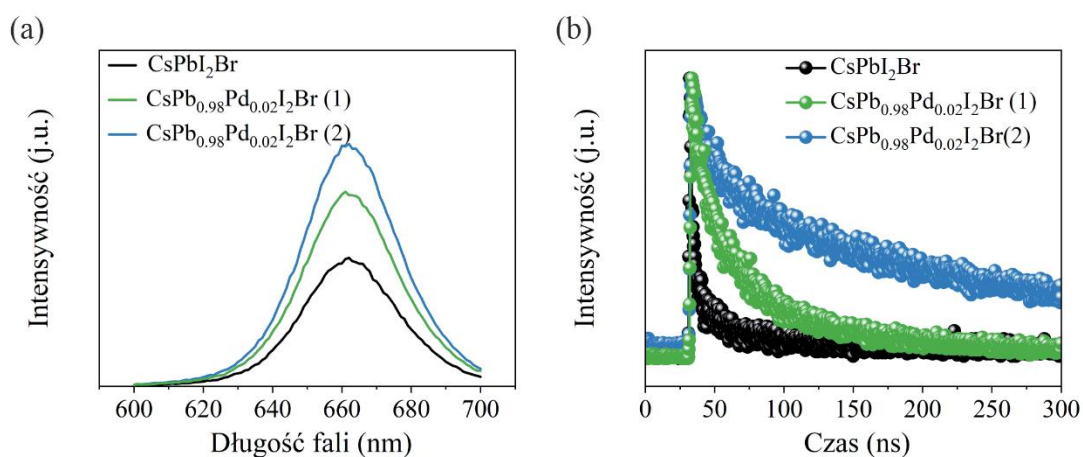
Rysunek 6.13. Mikrografie SEM warstw (a) CsPbI_2Br , (b) $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) oraz (c) $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) naniesionych na podłoża FTO/ SnO_2 .

Tabela 6.6. Zestawienie średnich wartości rozmiarów ziaren warstw CsPbI₂Br, CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (1) oraz CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (2).

Perowskit	Rozmiar ziaren [nm]
CsPbI ₂ Br	385 ± 111
CsPb _{0.98} Pd _{0.02} I ₂ Br (1)	566 ± 179
CsPb _{0.98} Pd _{0.02} I ₂ Br (2)	762 ± 212



Rysunek 6.14. Mikrografie SEM warstw (a) CsPbI₂Br, (b) CsPbI₂Br+MeCN oraz (c) CsPbI₂Br+PhCN naniesionych na podłoża FTO/SnO₂.



Rysunek 6.15. (a) Widma PL oraz (b) widma TRPL warstw CsPbI₂Br, CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (1) oraz CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (2) naniesionych bezpośrednio na szkło.

W celu zbadania właściwości optoelektronicznych warstw CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (1) oraz CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (2) przeprowadzono pomiary luminescencji stacjonarnej (PL) oraz czasowo-rozdzielczej (TRPL) (Rysunek 6.15). Analiza widm emisji ujawniła, że warstwa CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (2) wykazywała najwyższy wzrost intensywności PL względem warstwy referencyjnej. Dodatkowo, badania TRPL wykazały, że warstwa CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I₂Br (2)

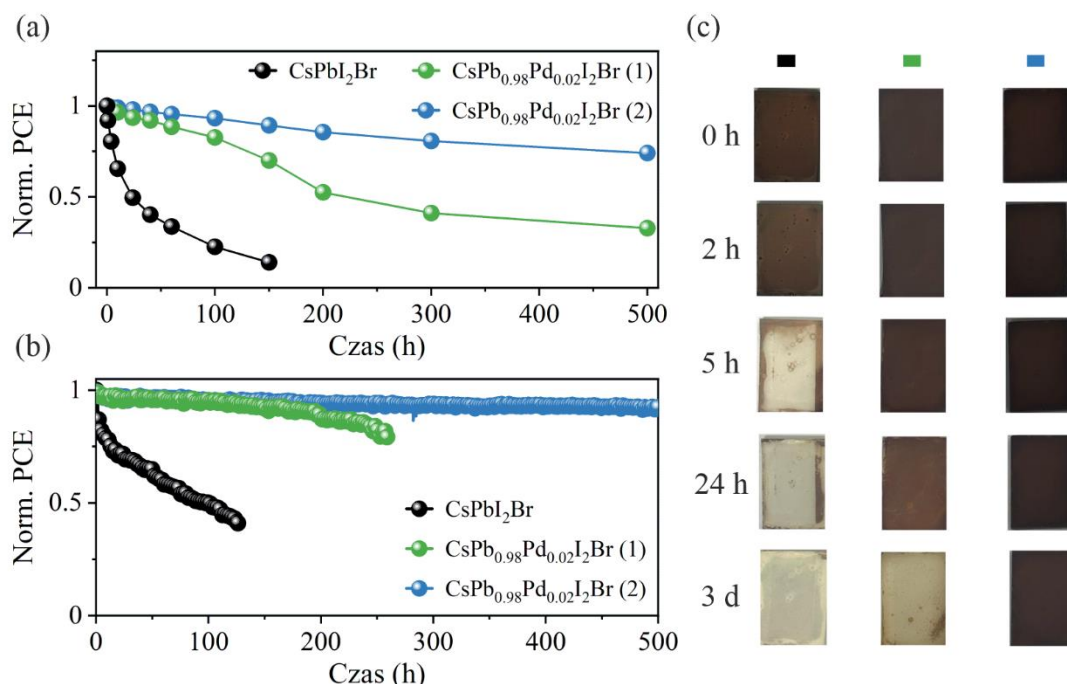
charakteryzowała się najdłuższym czasem zaniku luminescencji (163.2 ns) w porównaniu do warstwy referencyjnej (37.4 ns) oraz $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) (63.3 ns). Wzrost intensywności PL oraz wydłużony czas życia nośników przypisano zredukowanej rekombinacji bezpromienistej w warstwie perowskitu, co było zgodne z wynikami uzyskaniami z wcześniejszych analiz.

6.4. Badanie wpływu jonów Pd^{2+} na stabilność warstwy CsPbI_2Br oraz perowskitowych ogniw słonecznych

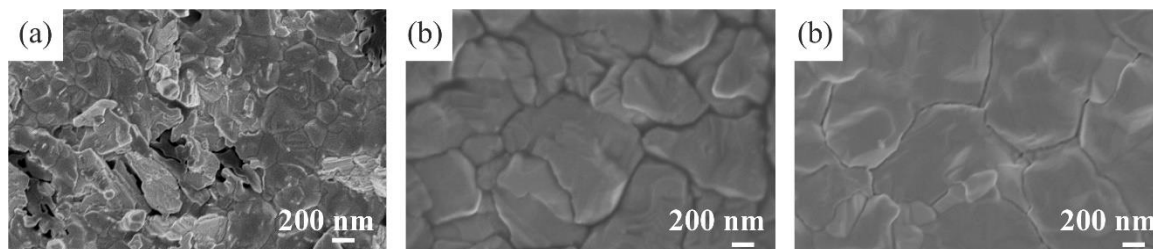
W ostatnim etapie badań dokonano oceny stabilności wytworzonych ogniw opartych na warstwach CsPbI_2Br , $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) oraz $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2). W tym celu analizowane ogniwa poddano ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego (temperatura: 25 °C; wilgotność względna: 40 - 45%) na 500 godzin. Stabilność urządzeń monitorowano poprzez pomiary wydajności konwersji energii w różnych odstępach czasu (Rysunek 6.16a). Uzyskane wyniki wykazały, że ogniwo z warstwą $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) zachowało około 75% początkowej wydajności po 500 godzinach. Natomiast ogniwo z warstwą $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) zachowało 35% początkowej wydajności po 500 godzinach. Z kolei w przypadku referencyjnego ogniwa z warstwą CsPbI_2Br zaobserwowano spadek początkowej wydajności aż o 85% już po 150 godzinach. Wyniki te uzupełniono poprzez przeprowadzenie testu stabilności operacyjnej w atmosferze gazu obojętnego przy ciągłym naświetlaniu. Jak przedstawiono na Rysunku 6.16b ogniwo z warstwą $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) zachowało około 90% początkowej wydajności po 500 godzinach ciągłego naświetlania, zaś ogniwo z warstwą $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) zachowało około 80% początkowej wydajności po 250 godzinach ciągłego naświetlania. Zgodnie z oczekiwaniami, w przypadku ogniwa z warstwą CsPbI_2Br odnotowano najwyższy spadek początkowej wydajności, który wyniósł około 60% już po 150 godzinach ciągłego naświetlania.

Obserwacje dotyczące stabilności ogniw zweryfikowano następnie poprzez określenie wpływu kompleksów 1 i 2 na długoterminową stabilność perowskitu CsPbI_2Br . W tym celu warstwy CsPbI_2Br , $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) oraz $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) poddano ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego (temperatura: 25 °C, wilgotność względna: 45%). Stabilność warstw monitorowano wizualnie, poprzez obserwację zmian barwy powierzchni cienkich filmów. Jak wynika z przedstawionych zdjęć (Rysunek 6.16c),

w porównaniu do warstw CsPbI_2Br i $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1), zabarwienie warstwy $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) nie uległo zmianie przez cały okres obserwacji. Co więcej, na podstawie obrazów SEM zebranych dla starzonych cienkich filmów zaobserwowano, że wyłącznie warstwa $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) zachowała jednolitą i pozbawioną defektów morfologię (Rysunek 6.17). Wyniki te wskazują zatem na znacząco zwiększoną stabilność warstwy $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2), co jest zgodne z zarejestrowaną zwiększoną stabilnością ogniw.



Rysunek 6.16. (a) Pomiar stabilności i (b) stabilności operacyjnej ogniw opartych na perowskicie CsPbI_2Br , $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) i $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) oraz (c) zdjęcia warstw CsPbI_2Br ■, $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) ■ oraz $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) ■ naniesionych na podłoża FTO/SnO₂ po ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez 3 dni.



Rysunek 6.17. Mikrografie SEM starzonych warstw (a) CsPbI_2Br , (b) $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (1) oraz (c) $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}$ (2) naniesionych na podłoża FTO/SnO₂.

6.5. Podsumowanie

W przeprowadzonych badaniach, na podstawie technik ss-NMR oraz XRD, wykazano, że jony Pd^{2+} łatwo inkorporowały się w przestrzenie międzywęzłowe sieci perowskitu CsPbI_2Br . Stwierdzono, że zastosowanie solwatowanych kompleksów PdBr_2 , tj. 1 i 2 miało korzystny wpływ na właściwości warstwy perowskitowej. Wprowadzenie wspomnianych kompleksów do roztworu prekursorów perowskitu umożliwiło uformowanie cienkich warstw o większych ziarnach i jednocześnie ograniczonej rekombinacji bezpromienistej. W efekcie zoptymalizowane ogniwa z dodatkiem kompleksu 1 oraz 2 osiągnęły wydajność odpowiednio na poziomie 15.2% i 16.4%. Wyniki te były wyższe od wydajności ogniwa referencyjnego, która wynosiła 14.1%. Ponadto wykazano, że zastosowanie kompleksu 2 znacząco poprawiło stabilność warstwy perowskitowej w warunkach otoczenia, co bezpośrednio przełożyło się na zwiększoną stabilność wytworzonych ogniw.

7. Podsumowanie wyników własnych

Celem prezentowanej rozprawy doktorskiej było opracowanie oraz zoptymalizowanie procedur w kierunku wytwarzania stabilnych ogniw słonecznych na bazie perowskitów metalo-halogenkowych. W tym kontekście szczególną uwagę poświęcono badaniom nad modyfikacją warstwy transportującej elektrony oraz warstwy perowskitu. Integralną częścią pracy było zbadanie wpływu poszczególnych modyfikacji na właściwości wytworzonych PSC.

Do najważniejszych osiągnięć naukowych należy zaliczyć:

- **opracowanie stabilnych i wydajnych ogniw perowskitowych opartych na warstwach AZO wytworzonych metodą ALD**

Wykazano, że precyzyjne dopasowanie sekwencji procesu ALD podczas tworzenia warstw ETL na bazie AZO ma znaczący wpływ na stabilność przygotowywanych PSC. W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że zakończenie procesu ALD impulsem domieszki $\text{Me}_3\text{Al}+\text{H}_2\text{O}$ (AZO-2) umożliwiło wytworzenie warstw charakteryzujących się wyższą przewodnością oraz korzystniejszym dopasowaniem poziomów energetycznych względem perowskitu, co ułatwiło transport nośników ładunku w obrębie złącza ETL/perowskit. Ponadto wykazano, że modyfikacja ta znacząco poprawiła stabilność termiczną warstwy perowskitowej MAPbI_3 . W rezultacie ogniwo perowskitowe oparte na warstwie AZO-2 charakteryzowało się wyższą wydajnością oraz stabilnością w porównaniu do referencyjnego ogniwa opartego na niedomieszkowanej warstwie ZnO . Zaproponowane podejście otwiera nowe możliwości w produkcji wysokiej jakości warstw AZO, które mogą rozwiązać problem niestabilności złącza ETL/perowskit i otworzyć nowe kierunki w projektowaniu perowskitowych ogniw słonecznych o wyższej wydajności i stabilności.

- **określenie wpływu 1,3-dipodstawionych pochodnych mocznika na jakość i stabilność filmu perowskitowego oraz stabilność i parametry fotowoltaiczne otrzymanych PSC**

Wykazano, że 1,3-dipodstawione pochodne mocznika, tj. Ph_2Ur i tBu_2Ur , efektywniej pasywowały defekty w postaci niewysyconych koordynacyjnie jonów Pb^{2+} w perowskicie CsFAMA w porównaniu do niepodstawionego mocznika Ur . Dowiedziono, że zastosowanie Ph_2Ur i tBu_2Ur przyczyniło się do zwiększenia ziaren oraz obniżenia

gęstości defektów w warstwach perowskitowych, co w rezultacie poprawiło wydajność wytworzonych ogniw. Stwierdzono również, że dodatek Ph_2Ur skuteczniej chronił warstwę perowskitu przed degradacją w warunkach podwyższonej temperatury oraz wilgotności, co z kolei przełożyło się na znaczącą poprawę stabilności PSC. Wyniki te podkreślają, że precyzyjny dobór podstawników w cząsteczkach związków pasywnujących odgrywa kluczową rolę w efektywnej pasywacji defektów. Opisana metoda prowadzi do znaczącej poprawy wydajności i stabilności PSC, co podkreśla jej znaczenie dla dalszego rozwoju badań w tej dziedzinie.

- **określenie wpływu domieszkowania nieorganicznego perowskitu CsPbI_2Br jonami Pd^{2+} na stabilność i parametry fotowoltaiczne otrzymanych perowskitowych ogniw słonecznych**

Po raz pierwszy wykazano, że jony Pd^{2+} mogą inkorporować się w sieć krystaliczną perowskitu CsPbI_2Br . Wykazano również, że zastosowanie kompleksów PdBBr_2 solwatowanych acetonitrylem lub benzonitrylem, jako źródła jonów Pd^{2+} , wywarło korzystny wpływ na jakość warstwy CsPbI_2Br . Wprowadzenie kompleksów do roztworu perowskitu umożliwiło wytworzenie cienkich filmów o większych ziarnach i zredukowanej rekombinacji bezpromienistej. W efekcie zoptymalizowane ogniwa osiągnęły wyższą wydajność w porównaniu do urządzenia referencyjnego. Ponadto określono, że zastosowanie kompleksu PdBBr_2 solwatowanego benzonitrylem znacząco poprawiło stabilność warstwy perowskitowej w warunkach otoczenia, co bezpośrednio przełożyło się na zwiększoną stabilność wytworzonych ogniw. Zaproponowane podejście, oparte na inżynierii kompozycyjnej w pozycji B sieci krystalicznej perowskitu z użyciem solwatowanych kompleksów metali, otwiera nowe możliwości w projektowaniu wydajniejszych i stabilniejszych nieorganicznych PSC.

Podsumowując, zaprezentowane w rozprawie osiągnięcia naukowe ukazują kompleksowe podejście do zwiększania stabilności perowskitowych ogniw słonecznych poprzez starannie zaplanowaną modyfikację wybranych warstw funkcyjnych. Przedstawione wyniki są zgodne z aktualnymi światowymi trendami badawczymi i dostarczają istotnych informacji, które otwierają nowe perspektywy rozwoju fotowoltaiki nowej generacji.

8. Lista publikacji własnych oraz patentów

Publikacje własne wchodzące w skład rozprawy.

- (1) **Kruszyńska, J.**; Ostapko, J.; Ozkaya, V.; Surucu, B.; Szawcow, O.; Nikiforow, K.; Hołdyński, M.; Tavakoli, M. M.; Yadav, P.; Kot, M.; Kołodziej, G. P.; Wlazło, M.; Satapathi, S.; Akin, S.; Prochowicz, D. Atomic Layer Engineering of Aluminum-Doped Zinc Oxide Films for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Adv Mater. Inter.* **2022**, 9, 2200575.
- (2) **Kruszyńska, J.**; Sadegh, F.; Patel, M. J.; Akman, E.; Yadav, P.; Tavakoli, M. M.; Gupta, S. K.; Gajjar, Pankaj. N.; Akin, S.; Prochowicz, D. Effect of 1,3-Disubstituted Urea Derivatives as Additives on the Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, 5, 13617.
- (3) **Kruszyńska J.**, Ebic M., Gallant B. M., Kubicki D. J., Yadav P., Akin S., Prochowicz D., Solvated Palladium (II) Complexes for Efficient and Stable All-Inorganic CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells, **2025**. Praca w trakcie recenzji.

Publikacje własne nie wchodzące w skład rozprawy.

- (1) Mahapatra, A.; Prochowicz, D.; **Kruszyńska, J.**; Satapathi, S.; Akin, S.; Kumari, H.; Kumar, P.; Fazel, Z.; Tavakoli, M. M.; Yadav, P. Effect of Bromine Doping on the Charge Transfer, Ion Migration and Stability of the Single Crystalline MAPb(Br_xI_{1-x})₃ Photodetector. *J. Mater. Chem. C* **2021**, 9, 15189.
- (2) Chavan, R. D.; Bończak, B.; **Kruszyńska, J.**; Mahapatra, A.; Ans, M.; Nawrocki, J.; Nikiforow, K.; Yadav, P.; Paczesny, J.; Sadegh, F.; Unal, M.; Akin, S.; Prochowicz, D. Molecular Engineering of Azahomofullerene-Based Electron Transporting Materials for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Chem. Mater.* **2023**, 35, 8309.
- (3) Mahapatra, A.; Anilkumar, V.; **Kruszyńska, J.**; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Prochowicz, D. Ionic Liquid-Assisted Growth of High-Quality Methylammonium Lead Bromide Single Crystals for Photodetection Applications. *J. Mater. Chem. C* **2024**, 12, 2953.
- (4) Kumar, V.; Kumar, D.; Chavan, R. D.; Kumar, K. P.; Yadagiri, B.; Ans, M.; **Kruszyńska, J.**; Mahapatra, A.; Nawrocki, J.; Nikiforow, K.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Akin, S.; Singh, S. P.; Prochowicz, D. Molecular Modification of Spiro[Fluorene-9,9'-Xanthene]-Based Dopant-Free Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2024**, 12, 8370.
- (5) Ans, M.; Biyiklioglu, Z.; Mahapatra, A.; Chavan, R. D.; **Kruszyńska, J.**; Unal, M.; Fazlı, H.; Nikiforow, K.; Yadav, P.; Akin, S.; Güzel, E.; Prochowicz, D. Revealing the Impact of Aging on Perovskite Solar Cells Employing Nickel Phthalocyanine-Based Hole Transporting Material. *Advanced Science* **2024**, 11, 2405284.

- (6) Wagner, J.; Chavan, R. D.; **Kruszyńska, J.**; Ans, M.; Mahapatra, A.; Mrkyvkova, N.; Siffalovic, P.; Yadav, P.; Ebic, M.; Akin, S.; Kubas, A.; Lindner, M.; Prochowicz, D. T-Shaped-N-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A New Concept of Dopant-Free Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16*, 64940.
- (7) Tailor, N. K.; **Kruszyńska, J.**; Prochowicz, D.; Yadav, P.; Satapathi, S. Thermo-chromism in Bismuth Halide Perovskites with Cation and Anion Transmutation. *Advanced Optical Materials* **2024**, *12*, 2301583.
- (8) Sadegh, F.; Ebic, M.; Prochowicz, D.; Ans, M.; **Kruszyńska, J.**; Satapathi, S.; Moghadam, M.; Yadav, P.; Akin, S. Acetate-Based Ionic Liquid Engineering for Efficient and Stable CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells with an Unprecedented Fill Factor over 83%. *Materials Today Physics* **2024**, *40*, 101301.
- (9) Anilkumar, V.; Mahapatra, A.; **Kruszyńska, J.**; Mandal, M.; Akin, S.; Yadav, P.; Prochowicz, D. Towards a Long-Term Stable MAPbBr₃ Single Crystal-Based Photoconductor with a High on/off Ratio and Detectivity. *Chem. Commun.* **2025**, *61*, 2067.

Patenty.

- (1) Zgłoszenie patentowe: Prochowicz D., **Kruszyńska J.**, Mahapatra A, pt. „Sposób otrzymywania i zastosowanie monokrystalicznego metyloamoniowego bromku ołowiu” P.443637 (**2023**)

9. Literatura

- [1] M. Noman, Z. Khan, S. T. Jan, *RSC Adv.* **2024**, *14*, 5085.
- [2] E. Oliphant, V. Mantena, M. Brod, G. J. Snyder, W. Sun, *Mater. Horiz.* **2025**, *12*, 3073.
- [3] A. M. Oni, A. S. M. Mohsin, Md. M. Rahman, M. B. Hossain Bhuiyan, *Energy Reports* **2024**, *11*, 3345.
- [4] M. Godlewski, *Fotowoltaika przyszłości energetyki.*, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk.
- [5] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency>
- [6] D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P. A. Dowben, O. F. Mohammed, E. H. Sargent, O. M. Bakr, *Science* **2015**, *347*, 519.
- [7] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith, *Science* **2013**, *342*, 341.
- [8] W. A. Dunlap-Shohl, Y. Zhou, N. P. Padture, D. B. Mitzi, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3193.
- [9] Md. H. Miah, Md. B. Rahman, M. Nur-E-Alam, M. A. Islam, M. Shahinuzzaman, Md. R. Rahman, Md. H. Ullah, M. U. Khandaker, *RSC Adv.* **2025**, *15*, 628.
- [10] J.-P. Correa-Baena, M. Saliba, T. Buonassisi, M. Grätzel, A. Abate, W. Tress, A. Hagfeldt, *Science* **2017**, *358*, 739.
- [11] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050.
- [12] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 591.
- [13] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **2012**, *338*, 643.
- [14] M. Qin, P. F. Chan, X. Lu, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2105290.
- [15] L. K. Ono, E. J. Juarez-Perez, Y. Qi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 30197.
- [16] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 477.
- [17] Z. Xiao, Y. Yan, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1701136.
- [18] A. Zdyb, *Third Generation Solar Cells*, Routledge.
- [19] Z. Zhu, Q. Sun, Z. Zhang, J. Dai, G. Xing, S. Li, X. Huang, W. Huang, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 10121.
- [20] R. E. Brandt, J. R. Poindexter, P. Gorai, R. C. Kurchin, R. L. Z. Hoyer, L. Nienhaus, M. W. B. Wilson, J. A. Polizzotti, R. Sereika, R. Žaltauskas, L. C. Lee, J. L. MacManus-Driscoll, M. Bawendi, V. Stevanović, T. Buonassisi, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 4667.
- [21] H. Dong, C. Ran, W. Gao, M. Li, Y. Xia, W. Huang, *eLight* **2023**, *3*, 3.
- [22] K. Chen, S. Schünemann, S. Song, H. Tüysüz, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7045.
- [23] D. M. Jang, K. Park, D. H. Kim, J. Park, F. Shojaei, H. S. Kang, J.-P. Ahn, J. W. Lee, J. K. Song, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 5191.
- [24] Md. H. Miah, M. U. Khandaker, Md. B. Rahman, M. Nur-E-Alam, M. A. Islam, *RSC Adv.* **2024**, *14*, 15876.
- [25] M. T. Klug, A. Osherov, A. A. Haghighirad, S. D. Stranks, P. R. Brown, S. Bai, J. T.-W. Wang, X. Dang, V. Bulović, H. J. Snaith, A. M. Belcher, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 236.
- [26] G. Kim, A. Petrozza, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001959.
- [27] Q. A. Akkerman, G. Rainò, M. V. Kovalenko, L. Manna, *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 394.
- [28] M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith, *Nat. Photon* **2014**, *8*, 506.
- [29] A. K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3036.

- [30] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, *Science* **2013**, 342, 344.
- [31] C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith, L. M. Herz, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 1584.
- [32] S. S. Mali, C. K. Hong, *Nanoscale* **2016**, 8, 10528.
- [33] M. Afroz, R. K. Ratnesh, S. Srivastava, J. Singh, *Solar Energy* **2025**, 287, 113205.
- [34] T. Zhang, Q. He, J. Yu, A. Chen, Z. Zhang, J. Pan, *Nano Energy* **2022**, 104, 107918.
- [35] S. Li, Y.-L. Cao, W.-H. Li, Z.-S. Bo, *Rare Met.* **2021**, 40, 2712.
- [36] M. Li, M. Liu, F. Qi, F. R. Lin, A. K.-Y. Jen, *Chem. Rev.* **2024**, 124, 2138.
- [37] T. Nie, Z. Fang, X. Ren, Y. Duan, S. Liu, *Nano-Micro Lett.* **2023**, 15, 70.
- [38] K. Marszałek, K. Dyndał, G. Lewińska, *Fotowoltaika*, Open AGH e-podręczniki.
- [39] K. Galkowski, A. Mitiglu, A. Miyata, P. Plochocka, O. Portugall, G. E. Eperon, J. T.-W. Wang, T. Stergiopoulos, S. D. Stranks, H. J. Snaith, R. J. Nicholas, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 962.
- [40] D. Luo, R. Su, W. Zhang, Q. Gong, R. Zhu, *Nat. Rev. Mater.* **2019**, 5, 44.
- [41] S. D. Stranks, *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 1515.
- [42] A. Smets, K. Jäger, O. Isabella, R. van Swaaij, M. Zeman, *Solar Energy - The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems.*, Bloomsbury Sigma.
- [43] T. S. Sherkar, C. Momblona, L. Gil-Escrig, J. Ávila, M. Sessolo, H. J. Bolink, L. J. A. Koster, *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 1214.
- [44] J. Qin, X.-K. Liu, C. Yin, F. Gao, *Trends in Chemistry* **2021**, 3, 34.
- [45] M. A. Green, *Solid-State Electronics* **1981**, 24, 788.
- [46] M. A. Green, *Solar Cells* **1982**, 7, 337.
- [47] M. T. Sarniak, *Podstawy fotowoltaiki*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- [48] J. Bisquert, *The physics of solar cells: perovskites, organics, and photovoltaic fundamentals.*, CRC Press.
- [49] A. P. Kirk, *Solar Photovoltaic Cells: Photons to Electricity*, Academic Press.
- [50] B. Chen, M. Yang, S. Priya, K. Zhu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 905.
- [51] H. J. Snaith, A. Abate, J. M. Ball, G. E. Eperon, T. Leijtens, N. K. Noel, S. D. Stranks, J. T.-W. Wang, K. Wojciechowski, W. Zhang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 1511.
- [52] S. Parayil Shaji, W. Tress, *Energy and AI* **2025**, 20, 100503.
- [53] W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 995.
- [54] D. Seol, A. Jeong, M. H. Han, S. Seo, T. S. Yoo, W. S. Choi, H. S. Jung, H. Shin, Y. Kim, *Adv Funct Mater.* **2017**, 27, 1701924.
- [55] D. W. Miller, G. E. Eperon, E. T. Roe, C. W. Warren, H. J. Snaith, M. C. Lonergan, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, 109, 153902.
- [56] W. Tress, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 3106.
- [57] J. Tao, C. Zhao, Z. Wang, Y. Chen, L. Zang, G. Yang, Y. Bai, J. Chu, *Energy Environ. Sci.* **2025**, 18, 509.
- [58] M. Saliba, L. Etgar, *ACS Energy Lett.* **2020**, 5, 2886.
- [59] W. Fu, A. G. Ricciardulli, Q. A. Akkerman, R. A. John, M. M. Tavakoli, S. Essig, M. V. Kovalenko, M. Saliba, *Mater. Today* **2022**, 58, 275.
- [60] B. Chen, P. N. Rudd, S. Yang, Y. Yuan, J. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 3842.
- [61] J. You, Y. (Michael) Yang, Z. Hong, T.-B. Song, L. Meng, Y. Liu, C. Jiang, H. Zhou, W.-H. Chang, G. Li, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 105, 183902.
- [62] C.-H. Chiang, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, C.-G. Wu, *Energy Environ. Sci.* **2017**, 10, 808.

- [63] G. E. Eperon, S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, B. J. Bruijnaers, J. J. Van Franeker, D. W. deQuilettes, S. Pathak, R. J. Sutton, G. Grancini, D. S. Ginger, R. A. J. Janssen, A. Petrozza, H. J. Snaith, *ACS Nano* **2015**, 9, 9380.
- [64] B. P. Kore, M. Jamshidi, J. M. Gardner, *Mater. Adv.* **2024**, 5, 2200.
- [65] J. Huang, S. Tan, P. D. Lund, H. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2017**, 10, 2284.
- [66] A. M. A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M. I. Alonso, O. J. Weber, P. Azarhoosh, M. Van Schilfgaarde, M. T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo, P. R. F. Barnes, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 3397.
- [67] G. Niu, W. Li, F. Meng, L. Wang, H. Dong, Y. Qiu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 705.
- [68] X. Yu, Y. Qin, Q. Peng, *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121, 1169.
- [69] Z. Wang, Z. Shi, T. Li, Y. Chen, W. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed* **2017**, 56, 1190.
- [70] X. Li, M. Ibrahim Dar, C. Yi, J. Luo, M. Tschumi, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, H. Han, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2015**, 7, 703.
- [71] Y. Sun, Y. Wu, X. Fang, L. Xu, Z. Ma, Y. Lu, W.-H. Zhang, Q. Yu, N. Yuan, J. Ding, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 1374.
- [72] D. S. Lee, J. S. Yun, J. Kim, A. M. Soufiani, S. Chen, Y. Cho, X. Deng, J. Seidel, S. Lim, S. Huang, A. W. Y. Ho-Baillie, *ACS Energy Lett.* **2018**, 3, 647.
- [73] H. Zhu, Y. Liu, F. T. Eickemeyer, L. Pan, D. Ren, M. A. Ruiz-Preciado, B. Carlsen, B. Yang, X. Dong, Z. Wang, H. Liu, S. Wang, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. I. Dar, X. Li, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1907757.
- [74] S. Emami, J. Martins, D. Ivanou, A. Mendes, *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 2654.
- [75] I. Hwang, I. Jeong, J. Lee, M. J. Ko, K. Yong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 17330.
- [76] H. Zhang, H. Wang, W. Chen, A. K. -Y. Jen, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1604984.
- [77] Y. Bai, Q. Dong, Y. Shao, Y. Deng, Q. Wang, L. Shen, D. Wang, W. Wei, J. Huang, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12806.
- [78] E. J. Juarez-Perez, L. K. Ono, M. Maeda, Y. Jiang, Z. Hawash, Y. Qi, *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 9604.
- [79] B. Conings, J. Drijkoningen, N. Gauquelin, A. Babayigit, J. D'Haen, L. D'Olieslaeger, A. Ethirajan, J. Verbeeck, J. Manca, E. Mosconi, F. D. Angelis, H. Boyen, *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1500477.
- [80] A. Dualeh, P. Gao, S. I. Seok, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 6160.
- [81] S. Kundu, T. L. Kelly, *EcoMat* **2020**, 2, e12025.
- [82] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 1989.
- [83] A. Binek, F. C. Hanusch, P. Docampo, T. Bein, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 1249.
- [84] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 982.
- [85] Y. An, J. Hidalgo, C. A. R. Perini, A.-F. Castro-Méndez, J. N. Vagott, K. Bairley, S. Wang, X. Li, J.-P. Correa-Baena, *ACS Energy Lett.* **2021**, 6, 1942.
- [86] G. E. Eperon, G. M. Paternò, R. J. Sutton, A. Zampetti, A. A. Haghighirad, F. Cacialli, H. J. Snaith, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 19688.
- [87] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Nature* **2015**, 517, 476.
- [88] S. Masi, A. F. Gualdrón-Reyes, I. Mora-Seró, *ACS Energy Lett.* **2020**, 5, 1974.
- [89] D. P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G. E. Eperon, M. Saliba, M. T. Hörlantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, *Science* **2016**, 351, 151.

- [90] D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont, I. Sanchez-Molina, T. Chotchunangatchaval, S. Wheeler, J. R. Durrant, S. A. Haque, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1655.
- [91] N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, M. Brown, L. Martinez, T. Rath, S. A. Haque, *Angew. Chem. Int. Ed* **2015**, *54*, 8208.
- [92] J. Hidalgo, W. Kaiser, Y. An, R. Li, Z. Oh, A.-F. Castro-Méndez, D. K. LaFollette, S. Kim, B. Lai, J. Breternitz, S. Schorr, C. A. R. Perini, E. Mosconi, F. De Angelis, J.-P. Correa-Baena, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 24549
- [93] N. Aristidou, C. Eames, I. Sanchez-Molina, X. Bu, J. Kosco, M. S. Islam, S. A. Haque, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15218.
- [94] W.-J. Yin, T. Shi, Y. Yan, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 063903.
- [95] M. M. Byranvand, M. Saliba, *Solar RRL* **2021**, *5*, 2100295.
- [96] J. M. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert, F. De Angelis, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2118.
- [97] C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes, B. C. O'Regan, A. Walsh, M. S. Islam, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7497.
- [98] Y. Yuan, J. Huang, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 286.
- [99] J. Xing, Q. Wang, Q. Dong, Y. Yuan, Y. Fang, J. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 30484.
- [100] D. Kang, N. Park, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1805214.
- [101] Z. Zhang, L. Qiao, K. Meng, R. Long, G. Chen, P. Gao, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 163.
- [102] F. Gao, Y. Zhao, X. Zhang, J. You, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1902650.
- [103] T. Wu, Y. Wang, X. Li, Y. Wu, X. Meng, D. Cui, X. Yang, L. Han, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1803766.
- [104] J. Wang, J. Zhang, Y. Zhou, H. Liu, Q. Xue, X. Li, C.-C. Chueh, H.-L. Yip, Z. Zhu, A. K. Y. Jen, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 177.
- [105] N. K. Noel, A. Abate, S. D. Stranks, E. S. Parrott, V. M. Burlakov, A. Goriely, H. J. Snaith, *ACS Nano* **2014**, *8*, 9815.
- [106] J.-W. Lee, S.-H. Bae, Y.-T. Hsieh, N. De Marco, M. Wang, P. Sun, Y. Yang, *Chem.* **2017**, *3*, 290.
- [107] W.-Q. Wu, Z. Yang, P. N. Rudd, Y. Shao, X. Dai, H. Wei, J. Zhao, Y. Fang, Q. Wang, Y. Liu, Y. Deng, X. Xiao, Y. Feng, J. Huang, *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaav8925.
- [108] H. Meddas, L. Abdelghani, D. Amel, B. Saliha, S. Randa, B. Okba, *J. Chem. Res.* **2024**, *48*, 17475198241277728.
- [109] S. Ahmadi, N. Asim, M. A. Alghoul, F. Y. Hammadi, K. Saeedfar, N. A. Ludin, S. H. Zaidi, K. Sopian, *Int. J. Photoenergy* **2014**, *2014*, 1.
- [110] J. Zhu, D. H. Kim, J. D. Kim, D. G. Lee, W. B. Kim, S. W. Chen, J. Y. Kim, J. M. Lee, H. Lee, G. S. Han, T. K. Ahn, H. S. Jung, *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 3425.
- [111] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee, H. J. Snaith, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2885.
- [112] Y. Zhu, K. Deng, H. Sun, B. Gu, H. Lu, F. Cao, J. Xiong, L. Li, *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700614.
- [113] W. Hu, S. Yang, S. Yang, *Trends in Chemistry* **2020**, *2*, 148.
- [114] Z. Cao, C. Li, X. Deng, S. Wang, Y. Yuan, Y. Chen, Z. Wang, Y. Liu, L. Ding, F. Hao, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 19768.
- [115] P. Tiwana, P. Docampo, M. B. Johnston, H. J. Snaith, L. M. Herz, *ACS Nano* **2011**, *5*, 5158.
- [116] D. Liu, T. L. Kelly, *Nat. Photon* **2014**, *8*, 133.
- [117] P. Zhang, J. Wu, T. Zhang, Y. Wang, D. Liu, H. Chen, L. Ji, C. Liu, W. Ahmad, Z. D. Chen, S. Li, *Ad. Mater.* **2018**, *30*, 1703737.

- [118] H. Niu, C. Fang, X. Wei, H. Wang, L. Wan, Y. Li, X. Mao, J. Xu, R. Zhou, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 6477.
- [119] Y. Cheng, Q.-D. Yang, J. Xiao, Q. Xue, H.-W. Li, Z. Guan, H.-L. Yip, S.-W. Tsang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 19986.
- [120] J. Yang, B. D. Siempelkamp, E. Mosconi, F. De Angelis, T. L. Kelly, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 4229.
- [121] Y. Dkhissi, S. Meyer, D. Chen, H. C. Weerasinghe, L. Spiccia, Y. Cheng, R. A. Caruso, *ChemSusChem* **2016**, 9, 687.
- [122] M. M. Tavakoli, R. Tavakoli, P. Yadav, J. Kong, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 679.
- [123] M. M. Tavakoli, R. Tavakoli, Z. Nourbakhsh, A. Waleed, U. S. Virk, Z. Fan, *Adv. Mater. Inter.* **2016**, 3, 1500790.
- [124] K. Schutt, P. K. Nayak, A. J. Ramadan, B. Wenger, Y. Lin, H. J. Snaith, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1900466.
- [125] S. Tsarev, S. Olthof, A. G. Boldyreva, S. M. Aldoshin, K. J. Stevenson, P. A. Troshin, *Nano Energy* **2021**, 83, 105774.
- [126] L. Zuo, Z. Gu, T. Ye, W. Fu, G. Wu, H. Li, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2674.
- [127] R. Chen, J. Cao, Y. Duan, Y. Hui, T. T. Chuong, D. Ou, F. Han, F. Cheng, X. Huang, B. Wu, N. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 541.
- [128] M. M. Tavakoli, H. T. Dastjerdi, P. Yadav, D. Prochowicz, H. Si, R. Tavakoli, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2010623.
- [129] Z.-L. Tseng, C.-H. Chiang, S.-H. Chang, C.-G. Wu, *Nano Energy* **2016**, 28, 311.
- [130] J. Song, E. Zheng, L. Liu, X. Wang, G. Chen, W. Tian, T. Miyasaka, *ChemSusChem* **2016**, 9, 2640.
- [131] R. Azmi, S. Hwang, W. Yin, T.-W. Kim, T. K. Ahn, S.-Y. Jang, *ACS Energy Lett.* **2018**, 3, 1241.
- [132] N. A. Zainal Abidin, F. Arith, N. S. Nooraid, H. Sarkawi, A. N. Mustafa, N. E. Safie, A. S. M. Shah, M. A. Azam, P. Chelvanathan, N. Amin, *RSC Adv.* **2023**, 13, 33797.
- [133] X. Zhao, H. Shen, Y. Zhang, X. Li, X. Zhao, M. Tai, J. Li, J. Li, X. Li, H. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 7826.
- [134] K. Mahmood, S. B. Park, *Electron. Mater. Lett.* **2013**, 9, 161.
- [135] J. Dong, Y. Zhao, J. Shi, H. Wei, J. Xiao, X. Xu, J. Luo, J. Xu, D. Li, Y. Luo, Q. Meng, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 13381.
- [136] K. Mahmood, B. S. Swain, H. S. Jung, *Nanoscale* **2014**, 6, 9127.
- [137] G. H. Mhlongo, D. E. Motaung, I. Kortidis, N. R. Mathe, O. M. Ntwaeaborwa, H. C. Swart, B. W. Mwakikunga, S. S. Ray, G. Kiriakidis, *Mater. Chem. Phys.* **2015**, 162, 628.
- [138] D. Zheng, G. Wang, W. Huang, B. Wang, W. Ke, J. L. Logsdon, H. Wang, Z. Wang, W. Zhu, J. Yu, M. R. Wasielewski, M. G. Kanatzidis, T. J. Marks, A. Facchetti, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1900265.
- [139] A. P. Terzyk, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 177, 23.
- [140] H. He, K. Alberti, T. L. Barr, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13703.
- [141] A. M. Venezia, R. Bertoncello, G. Deganello, *Surf. Interf. Anal.* **1995**, 23, 239.
- [142] Y. Li, R. Yao, H. Wang, X. Wu, J. Wu, X. Wu, W. Qin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 11711.
- [143] Z. Chen, G. Zhan, Y. Wu, X. He, Z. Lu, *J. Alloys and Compd.* **2014**, 587, 692.
- [144] C.-C. Chueh, C.-Z. Li, A. K.-Y. Jen, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 1160.

- [145] T. Kirchartz, J. A. Márquez, M. Stolterfoht, T. Unold, *Adv. Energy Mat.* **2020**, *10*, 1904134.
- [146] G. A. H. Wetzelaer, M. Scheepers, A. M. Sempere, C. Momblona, J. Ávila, H. J. Bolink, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1837.
- [147] T. Kirchartz, F. Deledalle, P. S. Tuladhar, J. R. Durrant, J. Nelson, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2371.
- [148] W. Tress, M. Yavari, K. Domanski, P. Yadav, B. Niesen, J. P. Correa Baena, A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 151.
- [149] P. Calado, D. Burkitt, J. Yao, J. Troughton, T. M. Watson, M. J. Carnie, A. M. Telford, B. C. O'Regan, J. Nelson, P. R. F. Barnes, *Phys. Rev. Appl.* **2019**, *11*, 044005.
- [150] P. Caprioglio, C. M. Wolff, O. J. Sandberg, A. Armin, B. Rech, S. Albrecht, D. Neher, M. Stolterfoht, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2000502.
- [151] J. Kruszyńska, J. Ostapko, V. Ozkaya, B. Surucu, O. Szawcow, K. Nikiforow, M. Hołdyński, M. M. Tavakoli, P. Yadav, M. Kot, G. P. Kołodziej, M. Wlazło, S. Satapathi, S. Akin, D. Prochowicz, *Adv. Mater. Inter.* **2022**, *9*, 2200575.
- [152] F. Zhang, K. Zhu, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1902579.
- [153] A. Mahapatra, D. Prochowicz, M. M. Tavakoli, S. Trivedi, P. Kumar, P. Yadav, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 27.
- [154] M. M. Tavakoli, D. Bi, L. Pan, A. Hagfeldt, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1800275.
- [155] H. Zhang, Y. Wu, C. Shen, E. Li, C. Yan, W. Zhang, H. Tian, L. Han, W. Zhu, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1803573.
- [156] T. Wu, Y. Wang, X. Li, Y. Wu, X. Meng, D. Cui, X. Yang, L. Han, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1803766.
- [157] Y.-H. Wu, X.-Q. Shi, X.-H. Ding, Y.-K. Ren, T. Hayat, A. Alsaedi, Y. Ding, P. Xu, S.-Y. Dai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 3602.
- [158] H. Zhang, J. Cheng, D. Li, F. Lin, J. Mao, C. Liang, A. K. -Y. Jen, M. Grätzel, W. C. H. Choy, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604695.
- [159] R. Wang, J. Xue, K.-L. Wang, Z.-K. Wang, Y. Luo, D. Fenning, G. Xu, S. Nuryyeva, T. Huang, Y. Zhao, J. L. Yang, J. Zhu, M. Wang, S. Tan, I. Yavuz, K. N. Houk, Y. Yang, *Science* **2019**, *366*, 1509.
- [160] X. Li, C. Chen, M. Cai, X. Hua, F. Xie, X. Liu, J. Hua, Y. Long, H. Tian, L. Han, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1800715.
- [161] A. Q. Alanazi, D. J. Kubicki, D. Prochowicz, E. A. Alharbi, M. E. F. Bouduban, F. Jahanbakhshi, M. Mladenović, J. V. Milić, F. Giordano, D. Ren, A. Y. Alyamani, H. Albrithen, A. Albadri, M. H. Alotaibi, J.-E. Moser, S. M. Zakeeruddin, U. Rothlisberger, L. Emsley, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17659.
- [162] H. Xie, Z. Wang, Z. Chen, C. Pereyra, M. Pols, K. Gałkowski, M. Anaya, S. Fu, X. Jia, P. Tang, D. J. Kubicki, A. Agarwalla, H.-S. Kim, D. Prochowicz, X. Borrisé, M. Bonn, C. Bao, X. Sun, S. M. Zakeeruddin, L. Emsley, J. Arbiol, F. Gao, F. Fu, H. I. Wang, K.-J. Tielrooij, S. D. Stranks, S. Tao, M. Grätzel, A. Hagfeldt, M. Lira-Cantu, *Joule* **2021**, *5*, 1246.
- [163] T. Y. Wen, S. Yang, P. F. Liu, L. J. Tang, H. W. Qiao, X. Chen, X. H. Yang, Y. Hou, H. G. Yang, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703143.
- [164] D. Bi, X. Li, J. V. Milić, D. J. Kubicki, N. Pellet, J. Luo, T. LaGrange, P. Mettraux, L. Emsley, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4482.
- [165] D. W. deQuilettes, S. Koch, S. Burke, R. K. Paranj, A. J. Shropshire, M. E. Ziffer, D. S. Ginger, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 438.
- [166] H. Li, J. Shi, J. Deng, Z. Chen, Y. Li, W. Zhao, J. Wu, H. Wu, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1907396.

- [167] L. Zhu, Y. Xu, P. Zhang, J. Shi, Y. Zhao, H. Zhang, J. Wu, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 20874.
- [168] P. Fu, Z. Liu, D. Xu, B. Yang, Y. Liu, Z. Feng, Z. Feng, X. Guo, C. Li, *Solar RRL* **2022**, 6, 2101057.
- [169] M. Yokoya, S. Kimura, M. Yamanaka, *Chemistry A European J* **2021**, 27, 5601.
- [170] W. Zhou, D. Li, Z. Xiao, Z. Wen, M. Zhang, W. Hu, X. Wu, M. Wang, W. Zhang, Y. Lu, S. Yang, S. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1901026.
- [171] L. Wang, H. Zhou, J. Hu, B. Huang, M. Sun, B. Dong, G. Zheng, Y. Huang, Y. Chen, L. Li, Z. Xu, N. Li, Z. Liu, Q. Chen, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Science* **2019**, 363, 265.
- [172] V. M. Le Corre, E. A. Duijnste, O. El Tambouli, J. M. Ball, H. J. Snaith, J. Lim, L. J. A. Koster, *ACS Energy Lett.* **2021**, 6, 1087.
- [173] C. Ran, J. Xu, W. Gao, C. Huang, S. Dou, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 4581.
- [174] J. Kruszyńska, F. Sadegh, M. J. Patel, E. Akman, P. Yadav, M. M. Tavakoli, S. K. Gupta, Pankaj. N. Gajjar, S. Akin, D. Prochowicz, *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, 5, 13617.
- [175] R. Montecucco, E. Quadri, R. Po, G. Grancini, *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11, 2100672.
- [176] X. Liu, J. Li, X. Wang, D. Yang, *Mater. Today* **2022**, 61, 191.
- [177] J. Duan, H. Xu, W. E. I. Sha, Y. Zhao, Y. Wang, X. Yang, Q. Tang, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 21036.
- [178] J. Deng, J. Li, Z. Yang, M. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 12415.
- [179] A. Marronnier, G. Roma, S. Boyer-Richard, L. Pedesseau, J.-M. Jancu, Y. Bonnassieux, C. Katan, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, J. Even, *ACS Nano* **2018**, 12, 3477.
- [180] X. Liu, J. Li, X. Cui, X. Wang, D. Yang, *J. Mater. Chem. C* **2023**, 11, 426.
- [181] S. Ullah, J. Wang, P. Yang, L. Liu, Y. Li, S.-E. Yang, T. Xia, H. Guo, Y. Chen, *Energy Tech.* **2021**, 9, 2100691.
- [182] S. Mariotti, O. S. Hutter, L. J. Phillips, P. J. Yates, B. Kundu, K. Durose, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 3750.
- [183] J. Zhang, G. Hodes, Z. Jin, S. (Frank) Liu, *Angew. Chem. Int. Ed* **2019**, 58, 15596.
- [184] E. Akman, T. Ozturk, W. Xiang, F. Sadegh, D. Prochowicz, M. M. Tavakoli, P. Yadav, M. Yilmaz, S. Akin, *Energy Environ. Sci.* **2023**, 16, 372.
- [185] J. V. Patil, S. S. Mali, C. K. Hong, *J. Energy Chem.* **2021**, 62, 451.
- [186] D. Bai, J. Zhang, Z. Jin, H. Bian, K. Wang, H. Wang, L. Liang, Q. Wang, S. F. Liu, *ACS Energy Lett.* **2018**, 3, 970.
- [187] Z. Guo, S. Zhao, A. Liu, Y. Kamata, S. Teo, S. Yang, Z. Xu, S. Hayase, T. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 19994.
- [188] S. Ahmad, S. Kazim, M. Grätzel, *Perovskite Solar Cells Materials, Processes, and Devices*, 1st ed., Wiley-VCH GmbH.
- [189] W. Xiang, Z. Wang, D. J. Kubicki, W. Tress, J. Luo, D. Prochowicz, S. Akin, L. Emsley, J. Zhou, G. Dietler, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *Joule* **2019**, 3, 205.
- [190] A. Karmakar, A. Bhattacharya, G. M. Bernard, A. Mar, V. K. Michaelis, *ACS Mater. Lett.* **2021**, 3, 261.
- [191] D. J. Kubicki, D. Prochowicz, A. Hofstetter, A. Ummadisingu, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 9554.
- [192] D. J. Kubicki, D. Prochowicz, A. Pinon, G. Stevanato, A. Hofstetter, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, L. Emsley, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 2326.
- [193] Z. Wang, L. Zeng, T. Zhu, H. Chen, B. Chen, D. J. Kubicki, A. Balvanz, C. Li, A. Maxwell, E. Ugur, R. Dos Reis, M. Cheng, G. Yang, B. Subedi, D. Luo, J. Hu, J.

- Wang, S. Teale, S. Mahesh, S. Wang, S. Hu, E. D. Jung, M. Wei, S. M. Park, L. Grater, E. Aydin, Z. Song, N. J. Podraza, Z.-H. Lu, J. Huang, V. P. Dravid, S. De Wolf, Y. Yan, M. Grätzel, M. G. Kanatzidis, E. H. Sargent, *Nature* **2023**, *618*, 74.
- [194] F. Zhang, X. Sun, H. Xie, X. Cai, B. Zheng, H. Yu, E. Liu, X. Hao, M. Zhang, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 1010.
- [195] W. Pu, B. Li, Y. Liu, Y. Huang, H. Yue, M. Zhang, J. Tian, *Small* **2024**, *20*, 2407706.
- [196] H. T. Hussein, R. S. Zamel, M. S. Mohamed, M. K. A. Mohammed, *J. Phys. Chem. Sol.* **2021**, *149*, 109792.