

# Дендритные структурные неоднородности в тонких слоях $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$ для перовскитных солнечных элементов

© М.С. Дунаевский<sup>1,2</sup>, П.А. Алексеев<sup>1,2</sup>, А.Н. Смирнов<sup>1</sup>, П.А. Гостищев<sup>3</sup>, Д.О. Грень<sup>3</sup>,  
А.Д. Фурасова<sup>2</sup>, Д.С. Саранин<sup>2,3</sup>, Е.И. Теруков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Университет ИТМО (физико-технический мегафакультет),  
197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Университет МИСИС,  
119049 Москва, Россия

E-mail: Mike.Dunaeffsky@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 20 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 4 декабря 2024 г.

Принята к публикации 4 декабря 2024 г.

Выполнено исследование методом Кельвин-зонд микроскопии тонких пленок  $\text{Cs}_{0.2}(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  (0.5 мкм) с фронтальным пассивационным покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 нм). При использовании жидкофазных методов кристаллизации  $\text{Cs}_{0.2}(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  поверхностная морфология характеризуется наличием шагрени и колебаний профиля поверхности в диапазоне десятков нанометров, обусловленных наличием напряжений в кристаллической решетке. Были обнаружены дендритные структурные неоднородности с латеральными размерами 10 мкм и занимающие ~25% поверхности. Комплексный анализ кельвин-зонд микроскопии позволил определить, что состав дендритов соответствует  $\delta\text{-CsPbI}_3$ . Это свидетельствует о фазовой сегрегации в пленках мультикатионного состава с неактивированной фронтальной поверхностью. Показано, что при отсутствии верхнего защитного слоя исходная пленка  $\text{Cs}_{0.2}(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  распадается на дендритные области  $\delta\text{-CsPbI}_3$  и окружающие области  $\text{FAPbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$ . При наличии фронтального пассивационного слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  пленка  $\text{Cs}_{0.2}(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  стабильна. Исследован фотопотенциал пленок и дендритных неоднородностей при освещении. Установлено, что при освещении рассеянным солнечным светом дендритные структуры заряжаются отрицательным зарядом и возникает остаточный потенциал  $U_{\text{res}} = -100$  мВ. При выключении освещения на границах дендритных структур возникает небольшой остаточный потенциал, который ослабевает с характерным временем 20–30 мин.

**Ключевые слова:** тонкие перовскитные пленки, сканирующая зондовая микроскопия, кельвин-зонд микроскопия, структурная неоднородность тонких пленок.

DOI: 10.61011/FTP.2024.11.59486.7334

## 1. Введение

Применение гибридных галогенидных перовскитов (ГПП) смешанных катионных составов  $\text{APbI}_3$  (где А — органический катион  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  (МА),  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$  (FA) или Cs) является распространенным подходом в фотовольтаике для обеспечения высокого КПД солнечных элементов (> 20%) и релевантной стабильности при воздействии внешних факторов (свет высокой интенсивности, повышенные температуры, кислород, пары воды) [1]. Выбор катионной композиции ГПП позволяет настраивать ширину запрещенной зоны (от 1.1 до 2.3 эВ) [2]. По современному состоянию развития области высокие эффективности солнечных элементов (20–25%) на основе ГПП достигаются при использовании фотоактивных слоев с кристаллической решеткой (КР)  $\text{FAPbI}_3$  [3]. Однако фотоактивная кубическая фаза  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  имеет склонность к спонтанному фазовому переходу в нефотоактивный гексагональный полиморф ( $\delta\text{-FAPbI}_3$ ) [4] при комнатной температуре, которая,

очевидно, входит в диапазон эксплуатации солнечных батарей (СБ). Для стабилизации  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  эффективен подход по катионному замещению органического катиона на Cs [5]. Частичное катионное замещение позволяет уменьшить размер элементарной ячейки и повысить энергетический барьер для перехода из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу, делая  $\alpha$ -фазу кинетически более стабильной. Применение смешанных составов  $\text{CsFAPbI}_3$  позволяет достигать высоких показателей стабильности в  $p-i-n$ -архитектурах солнечных элементов (более 2000 ч при постоянном фотонасыщении и температуре 65°C) [6]. Специфической особенностью тонких пленок ГПП на основе  $\text{CsFAPbI}_3$  является поверхностная морфология в виде шагрени, для которой характерно появление поверхностных дендритов. Эта особенность является следствием возникновения напряжений в микрокристаллической пленке при жидкофазной кристаллизации. Появление шагрени, как следствие релаксации напряжений в пленке, может оказывать значительное влияние на поверхностные свойства  $\text{CsFAPbI}_3$ . Кроме того, воз-

действие окислительной внешней среды и циклические термонагрузки могут инициировать процесс фазовой сегрегации, сопровождающийся формированием кластеров  $\text{CsPbI}_3$  на межзерновых границах микрокристаллических пленок [7]. Поверхность перовскитных слоев является областью с повышенной концентрацией дефектов и нарушенной кристаллической структурой. Накопление точечных дефектов (вакансий, межузельных атомов) в объеме материала приводит к локальным искажениям кристаллической решетки. Это создает энергетически выгодные условия для начала фазового перехода из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу, а поверхностные состояния могут служить центрами зародышеобразования [8].

Одним из стандартных подходов по пассивации поверхности полупроводников для фотовольтаических применений является применение диэлектрических прослоек [9]. Применение нанокристаллических слоев  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [10],  $\text{SiO}_2$  [11] и пр. обеспечивает компенсацию поверхностных состояний, снижает темпы безызлучательной рекомбинации и подавляет возможные электрохимические процессы окисления. Обычно технологические процессы нанесения диэлектрических прослоек проводятся с применением плазменных методов [12] или атомно-слоевого наращивания (ALD) [13]. Однако данные методы не применимы к микрокристаллическим слоям на основе ГПП, так как металлоорганические соединения не выдерживают воздействия частиц высокой энергии, а также растворимы в типовых прекурсорах ALD. Ионно-лучевое напыление (ИЛН) представляет собой перспективную альтернативу [14]. Принцип ИЛН подразумевает фокусировку пучка плазмы на мишени и осаждение в потоке рассеянных частиц на подложку. В данном методе процесс генерации плазмы изолирован от взаимодействия с подложкой, но позволяет управлять стехиометрией осаждаемых диэлектриков (введение газа — окислителя), а также динамикой нанесения (энергия пучка плазмы от 700 до 5000 эВ [14], поток рабочего газа). Сообщается о высоком совершенстве структуры полупроводниковых слоев, полученных ИЛН, а также успешной апробации нанесения оксидного материала — оксида индия и олова (ITO) ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ ) в качестве тыльного электрода полупрозрачных перовскитных солнечных элементов (СЭ) [15].

В данной работе было выполнено исследование специфики фазовой сегрегации в тонкопленочных  $\text{Cs}_{0.2}(\text{FA})_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  с дендритной морфологией поверхности, а также возможности подавления данного эффекта при нанесении пассивационных оксидных материалов методом ИЛН. Методом Кельвин-зонд микроскопии (КЗМ) был исследован потенциал поверхности перовскитных пленок „в темноте“ и „при освещении“ для определения пространственной неоднородности фотоэдс. Кроме того, с помощью метода КЗМ были исследованы процессы перераспределения зарядов между структурными неоднородностями в образцах.

## 2. Образцы и методы исследования

### 2.1. Материалы

Для получения перовскитных пленок использовались следующие прекурсоры: i) иодид формамидиния (FAI, > 99.99%) был приобретен у компании Greatcell Solar (Австралия), ii) иодид свинца ( $\text{PbI}_2$ , > 99.9%) и iii) иодид цезия ( $\text{CsI}$ , > 99.99%) у компании ООО „Ланхит“ (Россия). Безводные органические растворители — диметилформамид (DMF) и диметилсульфоксид были приобретены у компании Sigma-Aldrich и использовались в том виде, в котором были получены, без дополнительной очистки. Этилацетат (EAC) был приобретен у компании НПС (Россия).

### 2.2. Подложки

Перовскитные пленки были изготовлены на стекле с покрытием  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$  (ITO) ( $R < 7 \text{ Ом}$ ) от компании Zhuhai Kaivo (Китай).

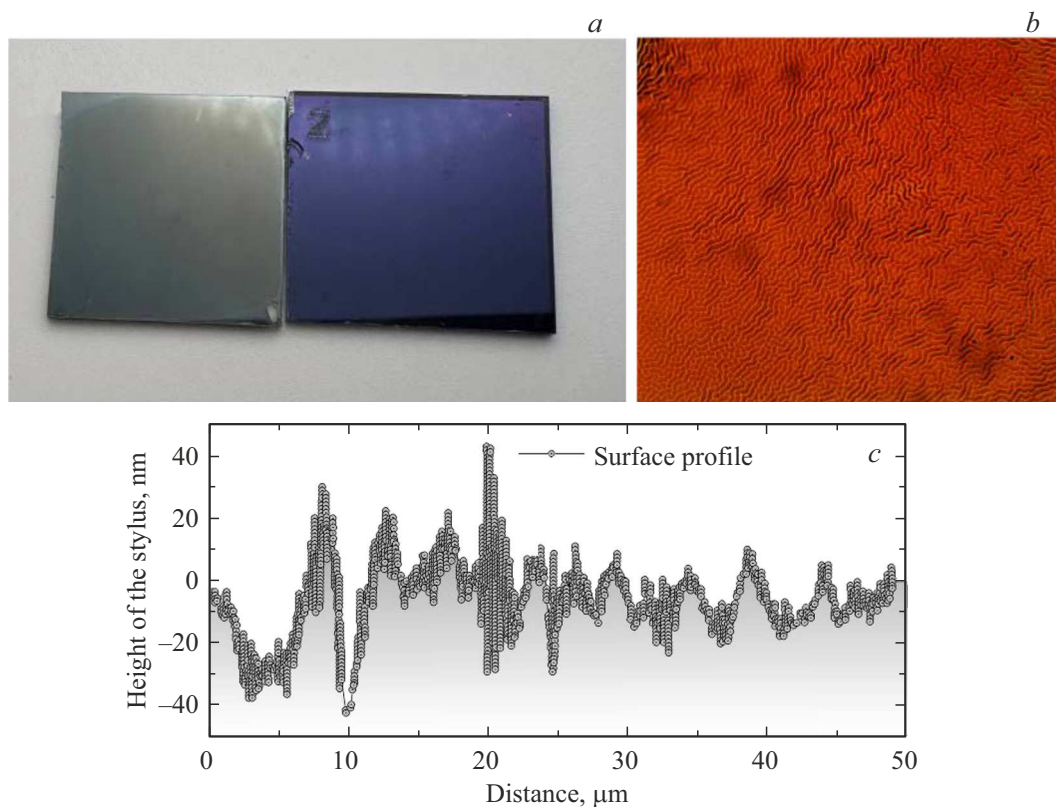
### 2.3. Подготовка прекурсоров

Для изготовления перовскитного раствора использовали галогенидные соли ( $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsI}$ , FAI,  $\text{PbI}_2$ ) в молярных соотношениях 0.07:0.13:0.2:1. Полученную смесь растворяли в DMF:DMSO (объемное соотношение 4:1) с концентрацией 1.35 М и перемешивали при температуре 50°C в течение 1 ч.

### 2.4. Нанесение слоев и исследование

Сначала подложки с ITO были очищены последовательно с помощью моющих средств, деионизированной воды, ацетона и изопропилового спирта (IPA) в ультразвуковой ванне. Затем подложки были активированы под УФ-озоновым очистителем в течение 30 мин. Пленка  $\text{CsFAPbI}_3$  кристаллизовалась поверх ITO методом антирастворителя. Процесс нанесения слоев перовскита проводился в перчаточном боксе с инертной атмосферой азота. Раствор перовскита наносился на подложку, закрепленную на центрифуге, которая вращалась со следующей программой: 1 с — 1000 об/мин, 4 с — 3000 об/мин/30 с — 5000 об/мин. 400 мкл EAC сбрасывали на подложку на 20-й с после начала первого шага вращения. Затем подложки отжигали при 70°C (1 мин) и 105°C (30 мин) для формирования соответствующей перовскитной фазы.

Исследовались как образцы без защитного верхнего покрытия, так и образцы с защитным покрытием  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Осаждение слоев  $\text{Cs}_{0.2}(\text{FA})_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  выполнялось методом жидкофазного нанесения спинкоатинг с кристаллизацией в антирастворителе [16]. Осаждение слоев  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выполнялось методом ионно-лучевого напыления на установке НИКА-130500 (пр-во ООО ЛВТ+, РФ). Камера установки откачивалась до базового давления  $2 \cdot 10^{-2}$  Па. Для получения

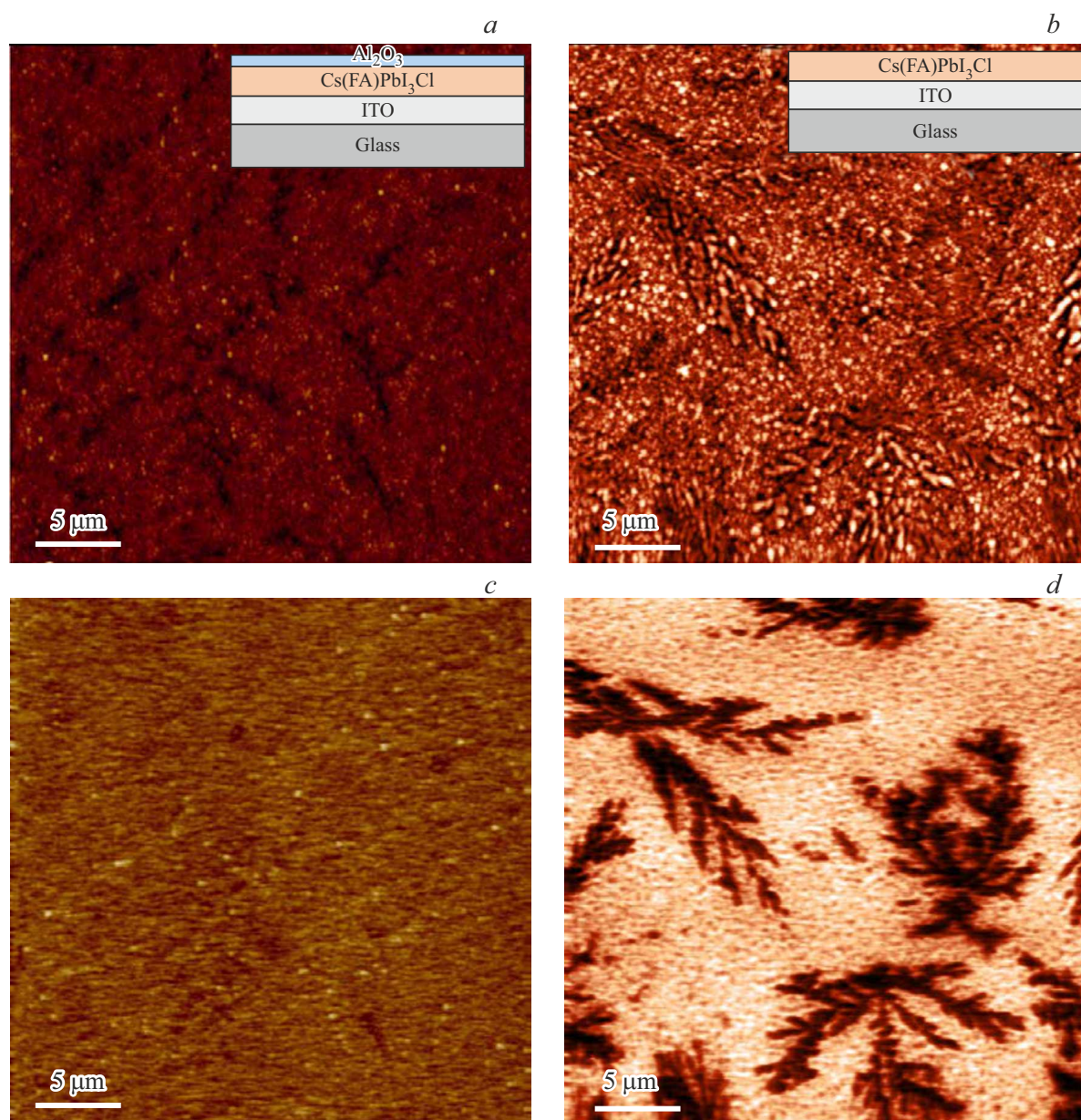


**Рис. 1.** *a* — фотоснимки опорной конфигурации образца  $\text{Cs}_{0.2}(\text{FA})_{0.8}\text{PbI}_3\text{Cl}_{0.07}$  (слева) и с покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (справа); *b* — снимок поверхности пленки  $\text{Cs}_{0.2}(\text{FA})_{0.8}\text{PbI}_3\text{Cl}_{0.07}$  при увеличении  $\times 100$ ; *c* — профиль поверхности  $\text{Cs}_{0.2}(\text{FA})_{0.8}\text{PbI}_3\text{Cl}_{0.07}$ , измеренный методом стилусной профилометрии.

оксидных покрытий использовались металлические мишени (Al, Sn) чистоты 4N (пр-во ООО Гирмет, РФ). Рабочий газ ионного источника — Ag (чистота — 99.998%), газ-окислитель —  $\text{O}_2$  (99.999%). Перед проведением процесса ИЛН мишень проходила чистку плазмы в течение 10 мин. Параметры проведения процессов нанесения: напряжение на источнике — 1000 В, ток источника — 100 мА, расход  $\text{O}_2$  — 0.5 л/ч. Скорость напыления (определена эмпирически) — 0.6 нм/мин для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.1 нм/мин для  $\text{SnO}_2$ . В ходе процессов нанесения оксидных покрытий мишень и подложки для осаждения термостатировались в диапазоне температур от 25 до 35°C водяным охлаждением. Многослойные структуры перед исследованием КЗМ не отжигались и не претерпевали пост-обработки.

Для исследования структурных и фотовольтаических свойств  $\text{Cs}_{0.2}(\text{FA})_{0.8}\text{PbI}_3\text{Cl}_{0.07}$  использовались сканирующие зондовые микроскопы NTegra-Aura (NTMDT, Россия) и металлизированные зонды NSG10/Pt (TipsNano, Россия) с радиусом закругления острия  $R = 30$  нм. Сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ)-лазер, регистрирующий колебания зонда, излучал на длине волны 1.3 мкм, и поглощения излучения исследуемым слоем не происходило. Освещение поверхности происходило двумя способами: светодиодной лампой со спектром излучения ( $\lambda_{\text{exc}} = 400\text{--}700$  нм) и рассеянным солнеч-

ным светом. Для определения фотоэдса использовался двухпроходный режим кельвин-зонд микроскопии. В первом проходе измерялся рельеф поверхности в полуконтактном режиме, при этом амплитуда колебаний составляла 20–30 нм. Во втором проходе зонд сканировал поверхность, двигаясь на постоянном расстоянии зонд-поверхность 20 нм, при этом измерялась амплитуда (с последующим ее занулением) колебаний, вызванных периодическим изменением потенциала зонд-образец. Амплитуда прикладываемого переменного напряжения составляла  $U_{ac} = 1$  В. Частота переменного сигнала подбиралась близкой к значению механического резонанса кантилевера (в диапазоне от 100 до 300 кГц). Измерение рельефа поверхности позволяло оценить степень зернистости, характерные размеры зерен и характерную шероховатость перовскитных пленок. Стоит отметить, что размеры зерен и наличие межзеренных границ могут существенно образом влиять на эффективность фотовольтаического преобразования перовскитных СЭ. Измерение КЗМ потенциала „в темноте“ и „при освещении“ позволяло определять фотоэдс исследуемых пленок. Измерения спектров комбинационного рассеяния (раман-спектроскопия) проводились при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с помощью спектрометра Horiba LabRAM HREvo UV-VIS-NIROpen [17].



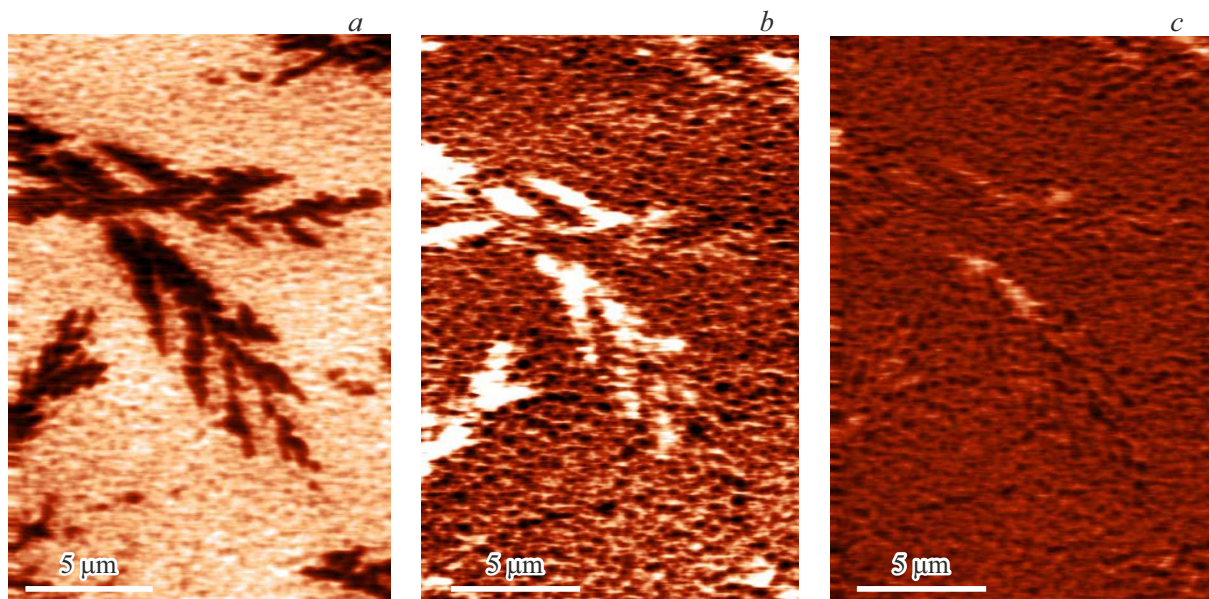
**Рис. 2.** *a* — топография ( $30 \times 30$  мкм) и *c* — КЗМ на образце  $\text{Cs}_{0.2}(\text{FA})_{0.8}\text{PbI}_3\text{Cl}_{0.07}$  (с защитным покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); *b* — топография ( $30 \times 30$  мкм) и *d* — КЗМ на образце  $\text{Cs}_{0.2}(\text{FA})_{0.8}\text{PbI}_3\text{Cl}_{0.07}$  (без защитного покрытия).

### 3. Экспериментальные результаты

Исследуемые образцы представляли собой слои  $\text{Cs}_{0.2}(\text{FA})_{0.8}\text{PbI}_3\text{Cl}_{0.07}$  толщиной 500 нм, нанесенные на слой ИТО толщиной 220 нм, которая нанесена на стеклянную подложку (рис. 1, *a*). Фотоснимок образцов  $\text{Cs}_{0.2}(\text{FA})_{0.8}\text{PbI}_3\text{Cl}_{0.07}$ , а также дендритная морфология поверхности (оптическая микроскопия, увеличение  $\times 20$ ) представлены на рис. 1, *b*. В качестве пассивационных прослоек использовались  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — нанокристаллический диэлектрик, а также  $\text{SnO}_2$  — широкозонный материал *n*-типа проводимости, который применяется в *p-i-n* СЭ в электронно-транспортном слое.

Методом КЗМ были исследованы (рис. 2) тонкие перовскитные пленки  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  с защитным покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и пленки без защитного покрытия.

Обнаружено, что в обоих случаях образцы представляют собой зернистые пленки с характерным латеральным размером зерен 150–200 нм. Важным отличием образцов является наличие дендритных структурных неоднородностей в образцах без верхнего защитного покрытия (см. рис. 2, *b* и *d*). Характерный латеральный размер дендритных структур составляет  $\sim 10$  микрон. Доля поверхности, занимаемая дендритными структурами, была подсчитана в программе Gwyddion [18] и составила  $\sim 25\%$ . Размер минималь-



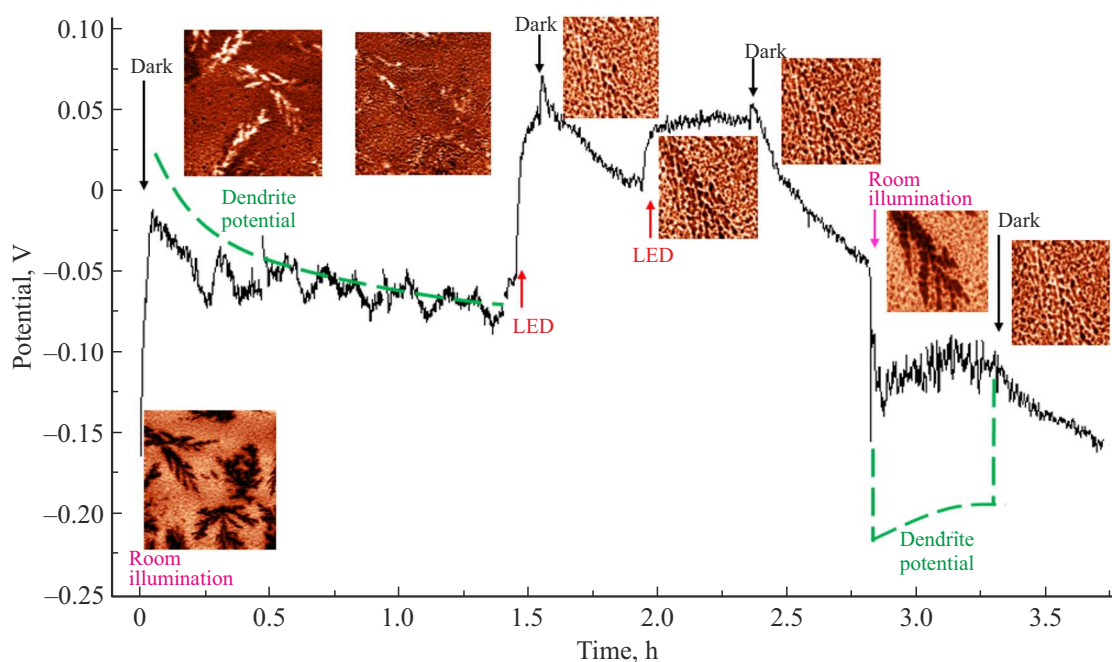
**Рис. 3.** Измерения потенциала ( $15 \times 22$  мкм) на образце  $\text{Cs}_{0.2}(\text{FA})_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  (без защитного покрытия); *a* — КЗМ „при освещении“; *b* — КЗМ „в темноте“ через 10 мин; *c* — КЗМ „в темноте“ через 30 мин.

ных веток дендритных структур сопоставим с характерным размером зерен ( $\sim 200$  нм). Стоит отметить, что измерение кельвин-потенциала на рис. 2, *d* проводилось при освещении, при этом можно видеть, что дендритные структуры обладают остаточным отрицательным потенциалом  $U_{\text{light}} = -100$  мВ (относительно окружающего слоя). После измерений при освещении (рис. 3, *a*) были также выполнены измерения потенциала поверхности „в темноте“ через 10 мин и через 30 мин (см. рис. 3, *b* и *c*).

Можно видеть, что при переходе „к темноте“ на дендритных структурах возникает небольшой остаточный потенциал  $U_{\text{dark}} = +30$  мВ, который затем со временем ослабевает до нуля с характерным временем 20–30 мин. Стоит особо отметить, что знак остаточного потенциала на дендритных структурах „в темноте“ противоположен потенциалу „при освещении“. Были проведены измерения микро-Раман на дендритных структурах и на основной части слоя  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$ . Измеренные положения пиков Раман на дендритных структурах ( $55$  и  $110$   $\text{cm}^{-1}$ ) указывают на то, что они состоят в основном из  $\delta$ - $\text{CsPbI}_3$  и  $\text{CsI}$  [19]. В исходных пленках количество  $\text{Cs}$  составляло 20% (в сравнении с  $\text{FA}$  — 80%). Так как доля слоя, занимаемая дендритами, по данным атомно силовой микроскопии (АСМ), составляет  $\sim 25\%$ , можно предположить, что химический состав основной части дендритов — это  $\delta$ - $\text{CsPbI}_3$ , а межзеренные границы, вероятно, содержат  $\text{CsI}$ . Основная часть окружающего слоя (75%), по-видимому, состоит из  $\text{FAPbI}_3$ . А именно исходная пленка  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  без верхнего защитного слоя распадается на  $\delta$ - $\text{CsPbI}_3$  (дендриты) и окружающий  $\text{FAPbI}_3$ .

Также были выполнены измерения КЗМ потенциала „при освещении“ и „в темноте“ на основной (недендритной) части пленок  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$ . При освещении поверхности „комнатным светом“ знак фотоэдс — отрицательный и составляет величину около  $-100$  —  $-200$  мВ. Затем при переходе „к темноте“ потенциал возвращается к исходному значению (см. рис. 4). При аналогичных экспериментах, но при освещении светодиодной лампой со спектром излучения  $\lambda_{\text{exc}} = 400$ – $700$  нм, знак фотоэдс — положительный и составляет величину  $30$ – $70$  мВ, что, по-видимому, обусловлено более узким спектром облучения.

Динамика изменений поверхностного потенциала сильно зависит от процессов фотоинжекции (наличие засветки и темновые условия). При переходе от условий фотонасыщения к темновым наблюдается резкое увеличение поверхностного потенциала в диапазоне нескольких минут. При этом повторное включение источника света ведет за собой постепенное снижение данного показателя. При засветке в перовскитной пленке идет генерация электрон-дырочных пар. Свободные носители увеличивают проводимость и изменяют локальное электрическое поле на поверхности, что приводит к уменьшению поверхностного потенциала. Наличие неосновных фотоносителей приводит к взаимодействию с ионными дефектами (вакансии, междоузлия, антиструктуры), что ведет к их перераспределению в решетке [20,21]. Увеличение поверхностного потенциала при переходе в темновые условия происходит по причине уменьшения количества свободных носителей заряда и восстановления исходного изгиба зон. Ионы возвращаются в равновесные положения с релаксацией электрических полей. Таким образом можно заключить,



**Рис. 4.** Зависимость потенциала слоя  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  при освещении и „в темноте“ Зеленым пунктиром отмечен потенциал на дендритных структурах. На вставках — характерные КЗМ изображения потенциала на слое  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$ . (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

что фазовая сегрегация, сопровождаемая формированием дендритных областей на поверхности, ведет к появлению некомпенсированных дефектных центров. Анализ природы дефектных центров, проведенный нашей группой в предыдущей работе [22], показывает, что для состава  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  наиболее характерно влияние дефектов — вакансий катиона формамидина и иода, которые имеют акцепторную и донорную специфику соответственно. Наблюдаемая динамика изменений поверхностного потенциала в данной работе напрямую указывает на метастабильность состояний фронтального интерфейса и необходимость пассивации.

#### 4. Заключение

Показано, что в образцах  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  без верхнего защитного слоя наблюдается возникновение дендритных структур, занимающих  $\sim 25\%$  слоя. Характерные латеральные размеры дендритных структур составляют 10 мкм. Размер минимальных веток дендритных структур сопоставим с характерным размером зерен ( $\sim 200$  нм) в пленках. Показано, что состав дендритов — это  $\delta\text{-CsPbI}_3$ . Показано, что при отсутствии верхнего защитного слоя исходная пленка  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  распадается на дендритные области  $\delta\text{-CsPbI}_3$  и окружающие области  $\text{FAPbI}_3$ . При наличии верхнего защитного слоя пленка  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  стабильна. Фотовольтаические свойства дендритных структур отличаются от свойств основной части пленок  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$ . При освещении на дендритных

структурах накапливается дополнительный отрицательный заряд, создающий потенциал  $U_{\text{light}} = -100$  мВ. При переходе к темноте происходит медленная разрядка дендритных структур (на шкале времен 20–30 мин). Образцы  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  с верхним защитным слоем достаточно однородны и не содержат дендритных структур. Можно предположить, что наличие дендритных структур является признаком деградации перовскитных пленок  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  и необходимо предпринимать меры по недопущению их возникновения.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-62-00022, <https://rscf.ru/project/24-62-00022/>

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] NREL efficiency chart 2024, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html/>
- [2] B. Chen, P.N. Rudd, S. Yang, Y. Yuan, J. Huang. Chem Soc. Rev., **48**, 3842 (2019).
- [3] S.A. Kulkarni, T. Baikie, P.P. Boix, N. Yantara, N. Mathews. J. Mater. Chem. A: Mater., **2**, 9221 (2014).
- [4] D.T. Cuzzupé, F. Ünlü, K. Lě, R. Bernhardt, M. Wilhelm. Sci. Rep., **12**, 10241 (2022).

- [5] Z. Huang, Y. Bai, X. Huang, J. Li, Y. Wu, Y. Chen, K. Li, X. Niu, N. Li, G. Liu, Y. Zhang, H. Zai. *Nature*, **623**, 531 (2023).
- [6] V.L. Pool, B. Dou, D.G. Van Campen. *Nature Commun.*, **8**, 14075 (2017).
- [7] M. Lyu, N.G. Park. *Solar RRL*, **4**, 2000331 (2020).
- [8] M.P.U. Haris, S. Kazim, S. Ahmad. *ACS Appl Energy Mater.*, **14**, 24546 (2021).
- [9] A. Yakusheva, D. Saranin, D. Muratov, P. Gostishchev. *Small*, **18**, 2201730 (2022).
- [10] J. Yang, Y. Chen, W. Tang, S. Wang, Q. Ma, Y. Wu. *J. Energy Chem.*, **48**, 217 (2020).
- [11] P. Gostishchev, D. Saranin, L. Luchnikov, D. Muratov. *Solar RRL*, **7**, 2200941 (2023).
- [12] J. Xu, C.C. Boyd, Z.J. Yu, A.F. Palmstrom, D.J. Witter, B.W. Larson, R.M. France, J. Werner. *Science*, **367**, 1097 (2020).
- [13] J.S. Yun, J. Kim, T. Young, R.J. Patterson. *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1705363 (2018).
- [14] N.A. Manshor, Q. Wali, K.K. Wong, S.K. Muzakir, A. Fakhruddin, L. Schmidt-Mende, R. Jose. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 21629 (2016).
- [15] E.J. Juarez-Perez, L.K. Ono, M. Maeda, Y. Jiang. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 9604 (2018).
- [16] Q. Wali, Y. Iqbal, B. Pal, A. Lowe, R. Jose. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **179**, 102 (2018).
- [17] D.Yu. Usachov, V.Yu. Davydov, V.S. Levitskii. *ACS Nano*, **11**, 6336 (2017).
- [18] D. Necas, P. Klapetek. *Cent. Eur. J. Phys.*, **10**, 181 (2012).
- [19] F. Ke, C. Wang, C. Jia, N.R. Wolf, J. Yan, S. Niu, T.P. Devereaux, H.I. Karunadasa, W.L. Mao, Y. Lin. *Nature Commun.*, **12**, 461 (2021).
- [20] T. Leijtens, E.T. Hoke, G. Grancini, D.J. Slotcavage, G.E. Eperon, J.M. Ball, M. De Bastiani. *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500962 (2015).
- [21] Y. Deng, Z. Xiao, J. Huang. *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500721 (2015).
- [22] A.A. Vasilev, D.S. Saranin, P.A. Gostishchev, S.I. Didenko, A.Y. Polyakov, A. Di Carlo. *Optical Mater.: X*, **16**, 100218 (2022).

Редактор Г.А. Оганесян

## Dendritic structural inhomogeneities in thin $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$ layers for perovskite solar cells

M.S. Dunaevskiy<sup>1,2</sup>, P.A. Alekseev<sup>1,2</sup>, A.N. Smirnov<sup>1</sup>, P.A. Gostishchev<sup>3</sup>, D.O. Gren<sup>3</sup>, A.D. Furasova<sup>2</sup>, D.S. Saranin<sup>2,3</sup>, E.I. Terukov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia  
<sup>2</sup> ITMO University,  
197101 St. Petersburg, Russia  
<sup>3</sup> NUST MISiS,  
119049 Moscow, Russia

**Abstract** A Kelvin probe microscopy study of thin films of  $\text{Cs}_{0.2}(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  ( $0.5\ \mu\text{m}$ ) with a frontal passivation coating of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 nm) was performed. When using liquid-phase growth methods of  $\text{Cs}_{0.2}(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$ , the surface morphology is characterized by the presence of shagreen and surface profile fluctuations in the range of tens of nanometers due to the presence of stresses in the crystal lattice. Dendritic structural inhomogeneities with lateral dimensions of  $10\ \mu\text{m}$  and occupying about 25% of the surface were detected. A comprehensive Kelvin probe microscopy analysis allowed us to determine that the composition of the dendrites corresponds to  $\delta\text{-CsPbI}_3$ . This indicates phase segregation in multicationic films with a non-passivated frontal surface. It is shown that in the absence of the upper protective layer, the initial  $\text{Cs}_{0.2}(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  film is transformed into dendritic regions of  $\delta\text{-CsPbI}_3$  and surrounding regions of  $\text{FAPbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$ . In the presence of the front passivation layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the  $\text{Cs}_{0.2}(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_{0.8}\text{PbI}_{2.93}\text{Cl}_{0.07}$  film is stable. The photopotential of the films and dendritic inhomogeneities under illumination was studied. It was found that under illumination with diffused sunlight, the dendritic structures are charged with a negative charge and a residual potential of  $U_{\text{res}} = -100\ \text{mV}$  arises. When the illumination is turned off, a small residual potential arises at the boundaries of the dendritic structures, which weakens with a characteristic time of 20–30 minutes.