

# ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ И ЭФФЕКТИВНОСТИ CsPbI<sub>2</sub>Br ЗА СЧЕТ ДОБАВЛЕНИЯ GdCl<sub>3</sub> В РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ.

Тажибаев Илхом Иброҳимжонович

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, ведущий научный  
сотрудник

Кувондиқов Ваҳобжон Ортиқович

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, старший научный  
сотрудник

Бойназаров Илхом Рустам ўғли

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, базовый  
докторант

Рўзиев Фарид Муртоза ўғли

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, младший  
научный сотрудник

Турғунбоев Абдор Юлчиевич

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, младший  
научный сотрудник

email: [ilhombaynazarov0821@gmail.com](mailto:ilhombaynazarov0821@gmail.com)

tel: +998958771722

**Аннотация:** В последние годы неорганический перовскитный солнечный элемент (ПСЭ) CsPbI<sub>2</sub>Br вызвал большой интерес мировых ученых, в этом направлении было проведено множество экспериментов и исследований и достигнуты отличные результаты. Однако их низкая эффективность и нестабильность препятствуют их коммерциализации. В этой статье мы исследовали повышение эффективности и стабильности ПСЭ CsPbI<sub>2</sub>Br за счет добавления GdCl<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** CsPbI<sub>2</sub>Br, CsPbI<sub>3</sub>, GdCl<sub>3</sub>, ПСЭ, эффективность, стабильность, V<sub>OC</sub>, J<sub>SC</sub>, FF.

## **TURLI KONSENTRATSIYALARDA $GdCl_3$ NI QO'SHISH ORQALI $CsPbI_2Br$ BARQARORLIGI VA SAMARADORLIGINI OSHIRISH**

Tojiboyev Ilhom Ibrohimjonovich

Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti, yetakchi ilmiy xodim

Quvondikov Vaxobjon Ortiqovich

Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti, katta ilmiy xodim

Boynazarov Ilhom Rustam o'g'li

Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti, tayanch doktorant

Ro'ziyev Farid Murtoza o'g'li

Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti, kichik ilmiy xodim

Turg'unboyev Abror Yulchiyevich

Ion-plazma va lazer texnologiyalari institut, kichik ilmiy xodim

email: [ilhomboynazarov0821@gmail.com](mailto:ilhomboynazarov0821@gmail.com)

tel: +998958771722

**Annotatsiya:** So'nggi yillarda  $CsPbI_2Br$  noorganik perovskit quyosh elementi (PQE) dunyo olimlarining katta qiziqishlariga sabab bo'ldi va bu borada ko'plab tajriba va izlanishlar olib borildi hamda ajoyib natijalarga erishildi. Biroq shunga qaramay ularning past samaradorligi va nobarqarorligi ularni tijoratlashtirishga to'sqinlik qilmoqda. Ushbu maqolada biz  $CsPbI_2Br$  PQE ga  $GdCl_3$  qo'shish orqali uning samaradorligi va barqarorligini oshirni tadqiq etdik.

Kalit so'zlar:  $CsPbI_2Br$ ,  $CsPbI_3$ ,  $GdCl_3$ , PQE, samaradorlik, barqarorlik,  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF.

## **INCREASING THE STABILITY AND EFFICIENCY OF $CsPbI_2Br$ BY ADDITION OF $GdCl_3$ AT DIFFERENT CONCENTRATIONS**

Tojiboyev Ilhom Ibrohimjonovich  
Institute of ion-plasma and laser technologies, leading researcher  
Kuvondikov Vakhobjon Ortikovich  
Institute of ion-plasma and laser technologies, senior researcher  
Boynazarov Ilkhom Rustam o'g'li  
Institute of ion-plasma and laser technologies. PhD student  
Ro'ziyev Farid Murtoza o'g'li  
Institute of ion-plasma and laser technologies, junior researcher  
Turg'unboyev Abror Yulchiyevich  
Institute of ion-plasma and laser technologies, junior researcher  
email: [ilhombaynazarov0821@gmail.com](mailto:ilhombaynazarov0821@gmail.com)  
tel: +998958771722

**Abstract:** In recent years, CsPbI<sub>2</sub>Br inorganic perovskite solar cell (PSC) has attracted the great interest of world scientists, and many experiments and researches have been carried out in this regard and excellent results have been achieved. However, their low efficiency and instability prevent their commercialization. In this paper, we investigated the improvement of efficiency and stability of CsPbI<sub>2</sub>Br PSC by adding GdCl<sub>3</sub>.

**Key words:** CsPbI<sub>2</sub>Br, CsPbI<sub>3</sub>, GdCl<sub>3</sub>, PSC, efficiency, stability, V<sub>oc</sub>, J<sub>sc</sub>, FF.

**Введения.** Вероятно, нестабильность органо-неорганических перовскитных материалов является одной из основных проблем коммерческого применения перовскитных фотоэлектрических элементов из-за высокой летучести и гигроскопичности органических компонентов в гибридном перовскитном каркасе [1-5]. Такие проблемы тесно связаны с термически нестабильной природой катионов метиламмония (МА) и формамидиния (ФА), что приводит к проблемам долгосрочной стабильности перовскитных устройств [6-9]. Замена этих органических катионов

неорганическими в полностью неорганической структуре перовскита может смягчить проблему нестабильности соответствующих устройств. До сих пор различные типы полностью неорганических перовскитных материалов исследовались для создания перовскитных солнечных элементов (PSC). Среди них большое внимание привлекли светопоглощающие материалы на основе галогенида цезия и свинца ( $\text{CsPbX}_3$ , где  $X = \text{I}, \text{Br}$  или  $\text{Cl}$ ) благодаря их замечательной стабильности при термических нагрузках (стабильность до  $400^\circ\text{C}$ ) и быстрому прогрессу в производительности клеток. Среди полностью неорганических перовскитных материалов на основе Cs солнечные элементы на основе  $\text{CsPbBr}_3$  были предложены как наиболее стабильные, однако их эффективность еще далека от практического использования из-за их широкой оптической запрещенной зоны ( $\sim 2,3$  эВ), связанной с плохим светопоглощением. [10]. С другой стороны,  $\text{CsPbI}_3$  обладает относительно узкой запрещенной зоной ( $\sim 1,7$  эВ), но страдает от неперовскитного фазового перехода ( $\delta\text{-CsPbI}_3$ ) в условиях окружающей среды [11]. Недавние усилия показали, что смешанно-галогенидная композиция  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  является наиболее многообещающим кандидатом, который демонстрирует минимальный компромисс между оптической запрещенной зоной и фазовой стабильностью [12-13]. Одновременно с этим по-прежнему используются инновационные подходы для дальнейшего повышения эффективности и относительной стабильности перовскита [14-18]. Кроме того, еще одной причиной нестабильности устройства могут быть фазовые переходы внутри перовскита [19]. В этом случае повышенная стабильность устройств на основе  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ , легированных  $\text{FeCl}_2$ , может быть в основном связана с улучшенной морфологией перовскита и пассивацией дефектов, связанной с особой фазовой стабильностью [19-20].

### **Экспериментальные методы и материалы**

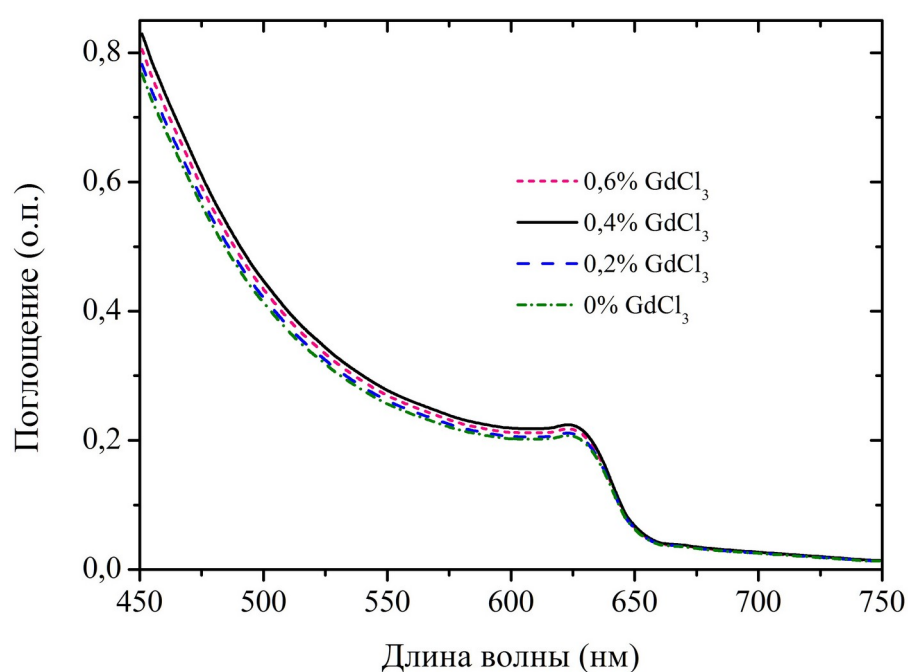
Хлорбензол (ХБ, 99,8%), N, N-диметилформамид (ДМФ, 99,8%) и безводный диметилсульфоксид (ДМСО, 99,8%) были приобретены у Sigma-Aldrich. Хлорид гадолиния ( $\text{GdCl}_3$ , 99,99%) был приобретен у Aladdin. Другие фотогальванические материалы были приобретены у Xi'an Polymer Light Technology Corp и использовались без дополнительной очистки.

Стекла из оксида индия и олова (ITO) непрерывно обрабатывали ультразвуком с деионизированной водой, ацетоном и этанолом в ультразвуковой ванне в течение 15 минут соответственно. Затем стекла ITO были высушены азотным пистолетом и обработаны ультрафиолетовым (УФ) озоном в течение 15 минут для повышения гидрофильности перед использованием. Слои  $\text{TiO}_2$  были получены методом центрифугирования прекурсора  $\text{TiO}_2$ , синтезированного согласно предыдущему отчету [21], на чистые стекла ITO при 3000 об/мин в течение 50 с и сразу же прогретого при 160 °C в течение 20 мин. После естественного охлаждения стекла ITO с покрытием были помещены в перчаточный бокс, заполненный атмосферой азота, для нанесения центрифугированного покрытия на предшественника перовскита. Контрольный раствор прекурсора перовскита  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  готовили согласно данным литературы [22]. Раствор прекурсора перовскита  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  с включенным  $\text{GdCl}_3$  был получен путем введения различных количеств легирующих добавок  $\text{GdCl}_3$  (0%, 0,2%, 0,4% и 0,6% молярного соотношения) в контрольный прекурсор перовскита  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ . Затем общие растворы предшественника  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  перемешивали при 60°C в течение 4 часов перед использованием. Раствор перовскита наносился методом центрифугирования на подложки ITO/ $\text{TiO}_2$  при 1000 об/мин в течение 15 с, а затем при 4000 об/мин в течение еще 45 с. Антирастворитель ХБ быстро капали на пленки в последние 20 с процесса центрифугирования. Затем пленки-прекурсоры последовательно нагревали при 50°C в течение 2 мин и при 160°C в течение 10 мин с получением темно-коричневых слоев перовскита. После этого

раствор предшественника Spiro-OMeTAD, содержащий смесь 90 мг Spiro-OMeTAD, 24 мл литиевой соли бис(трифторметан)сульфонимида (Li-TFSI) и 35 мл 4-трет-бутилпиридина (t-BP) в 1 мл ХБ был нанесен методом центрифугирования на перовскит CsPbI<sub>2</sub>Br при 5000 об/мин в течение 30 с для подготовки слоя транспорта дырок. Солнечные элементы были окончательно доработаны путем нанесения золота толщиной 80 нм на слой Spiro-OMeTAD с помощью термического испарителя в вакуумной камере (2 · 10<sup>-6</sup> мбар, 1 мбар = 100 Па). Эффективная область ПСЭ составляет 0,1 см<sup>2</sup>.

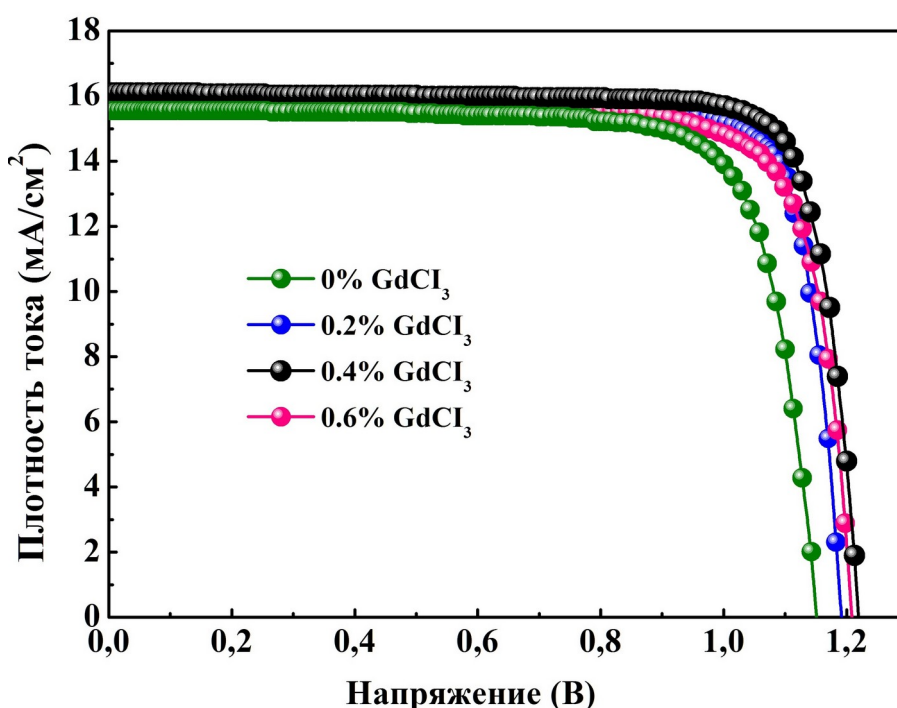
### Результаты и обсуждения

Перовскит CsPbI<sub>2</sub>Br, содержащий GdCl<sub>3</sub>, используется в качестве фотоактивного слоя для демонстрации его фотоэлектрических характеристик. Мы изготовили планарный ПСЭ CsPbI<sub>2</sub>Br со сэндвичевой архитектурой ITO/TiO<sub>2</sub>/перовскит/Spiro-OMeTAD/Au (где Spiro-OMeTAD является сокращением от 2,2',7,7'-тетракис (N, N-ди-п-метоксифениламин)-9,9-спиробифлуорен). Наилучшие кривые JV, статистические распределения и соответствующие фотоэлектрические данные солнечных элементов CsPbI<sub>2</sub>Br с различными концентрациями примесей GdCl<sub>3</sub> описаны на рисунках 1, 2 и в таблице 1 соответственно.



**Рис. 1. Спектр поглощения плёнок CsPbI<sub>2</sub>Br с различными концентрациями примесей GdCl<sub>3</sub>**

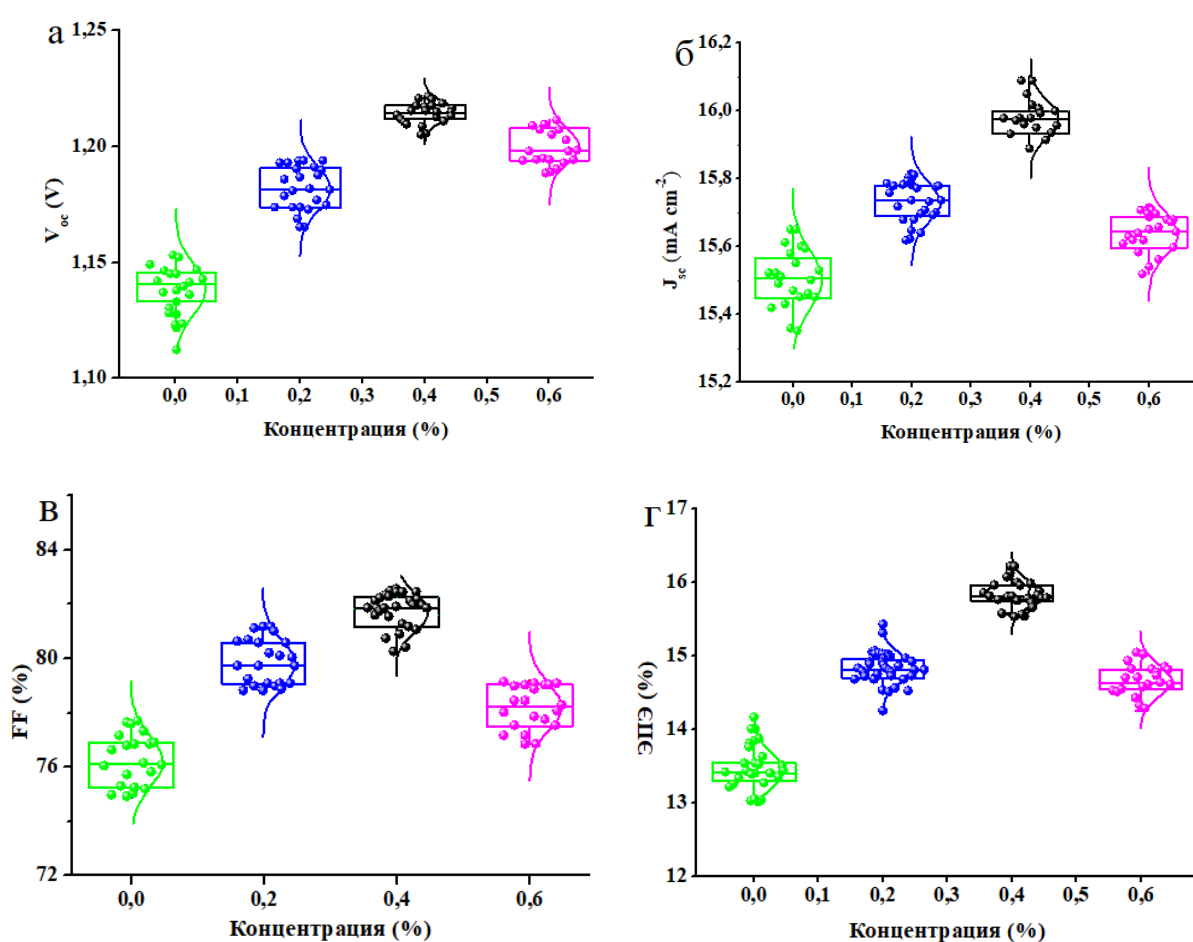
Как показано на рис. 1, оптические свойства пленки CsPbI<sub>2</sub>Br без и с различными концентрациями примесей GdCl<sub>3</sub> проверены методом УФ-видимой (Vis) абсорбционной спектроскопии. Мы можем обнаружить, что оптическая плотность пленки CsPbI<sub>2</sub>Br с содержанием 0,2%, 0,4%, 0,6%, GdCl<sub>3</sub> аналогична оптической плотности контрольной пленки во всей видимой области. Кроме того, оба типа перовскитных пленок имеют одинаковую ширину запрещенной зоны 1,91 эВ, полученную из графиков Таука, что означает, что легирующая добавка GdCl<sub>3</sub> оказывает незначительное влияние на запрещенную зону перовскита CsPbI<sub>2</sub>Br.



**Рис2. J-V кривые ПСЭ с различными концентрациями примесей GdCl<sub>3</sub>.**

Здесь представлены вольт амперные характеристики перовскита CsPbI<sub>2</sub>Br и структур с добавлением к нему GdCl<sub>3</sub> в различных концентрациях. Из рисунка видно, что наименьшее значение здесь зафиксировано при

концентрации 0%, т.е. без добавления  $\text{GdCl}_3$ , а при добавлении к нему 0,2% поверхность, описывающая вольтамперную характеристику, увеличивается, достигая наибольшего значения при 0,4%. Затем он снова начал снижаться на уровне 0,6%. Это означает, что ввод улучшает структуру и после определенного значения ввод становится избыточным, поэтому условие добавления 0,4% является наиболее оптимальным.



**Рисунок 3** Статистика фотоэлектрических параметров 20 независимых устройств для ПСЭ  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  с различными концентрациями примеси  $\text{GdCl}_3$ : (а)  $V_{oc}$ , (б)  $J_{sc}$ , (в) FF и (г) ЭПЭ.

На этом рисунке показаны фотоэлектрические характеристики 20 отдельных структур перовскитных солнечных элементов  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ ,

легированных  $\text{GdCl}_3$  в различных концентрациях, и мы видим, что напряжение холостого хода, плотность тока короткого замыкания, коэффициент заполнения и эффективность преобразования энергии значительно выше, чем в нелегированном состоянии увеличилось, а лучший показатель соответствует 0,4%. Добавленный Cd заменяет Pb в заданных процентных соотношениях в структуре и обеспечивает ее упрочнение, а Cl устраняет дефекты на краевых границах зерен и повышает прочность и эффективность структуры.

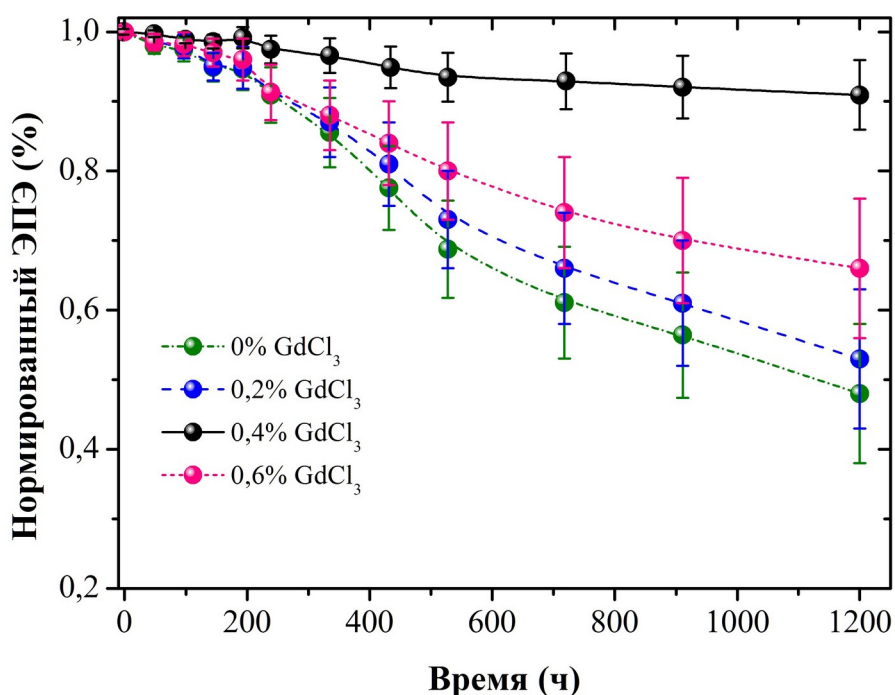
**Таблица 1. Сводка оптимальных и средних фотоэлектрических параметров для  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  ПСЭ без и с различными концентрациями примесей  $\text{GdCl}_3$ , измеренных при обратном сканировании со скоростью сканирования  $0,1 \text{ В с}^{-1}$  при стандартном освещении AM 1,5 ( $100 \text{ мВт см}^{-2}$ ).**

| Образец              | $V_{oc}$ (В) | $J_{sc}$<br>( $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ ) | FF (%) | ЭПЭ (%) |
|----------------------|--------------|--------------------------------------------------|--------|---------|
| 0% $\text{GdCl}_3$   | 1,153        | 15,65                                            | 77,63  | 14,01   |
| 0,2% $\text{GdCl}_3$ | 1,194        | 15,81                                            | 81,16  | 15,32   |
| 0,4% $\text{GdCl}_3$ | 1,222        | 16,09                                            | 82,58  | 16,24   |
| 0,6% $\text{GdCl}_3$ | 1,211        | 15,71                                            | 79,18  | 15,06   |

Контрольные ПСЭ демонстрируют средний ЭПЭ  $13,42\% \pm 0,21\%$ , а лучший эффективность преобразования энергии (ЭПЭ) составляет 14,01% наряду со значением напряжения холостого хода ( $V_{oc}$ ) 1,153 эВ, значением плотности тока короткого замыкания ( $J_{sc}$ )  $15,65 \text{ мА см}^{-2}$ , и значением коэффициента заполнения (FF) 77,63%. Когда в перовскит  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  вводятся примеси  $\text{GdCl}_3$ , все параметры ПСЭ явно улучшаются по сравнению с контрольным ПСЭ, а 0,4% примеси  $\text{GdCl}_3$  дает наилучшие характеристики. 0.4% ПСЭ с включением  $\text{GdCl}_3$  достигает среднего ЭПЭ  $15,85\% \pm 0,17\%$  и

самого высокого ЭПЭ 16,24% вместе с  $V_{OC} = 1,22$  эВ,  $J_{SC} = 16,09$  мА см<sup>-2</sup> и FF = 82,58%.

Далее мы исследуем экологическую стабильность полных ПСЭ, храня неинкапсулированные устройства при относительной влажности 40%. Как показано на рисунке 26(a), ПСЭ с включением 0,4%  $GdCl_3$  демонстрирует выдающуюся устойчивость к окружающей среде и обеспечивает медленное снижение ЭПЭ, сохраняя 91% начальной эффективности через 1200 часов. Тем не менее менее 48% исходного ПСЭ может быть сохранено для контрольных клеток при том же сроке хранения. Мы также тестируем термическую стабильность двух типов солнечных элементов при 85 °С (рисунок 4). Примечательно, что элемент  $CsPbI_2Br$ , содержащий 0,4%  $GdCl_3$ , все еще сохраняет более 90% своей первоначальной эффективности после помещения при 85 °С в перчаточный бокс с азотом на 480 часов, в то время как ЭПЭ контрольного элемента падает до 60% от его начальной эффективности для такого же состояния. Улучшение долговременной термической стабильности можно объяснить улучшением стабильности перовскитной пленки. Замещение позиций Pb мелкогазмерными ионами  $Gd^{3+}$  может усилить взаимодействие связи Pb–I, уменьшая диффузию ионов I– из перовскита  $CsPbI_2Br$  в слой Spiro-OMeTAD [22].



**Рисунок 4** Временная стабильность ПСЭ CsPbI<sub>2</sub>Br с различными концентрациями примесей GdCl<sub>3</sub>. Среднее значение ЭПЭ получается для 10 устройств каждого типа, а столбцы ошибок представляют собой усреднения от 20 устройств.

На рисунке 4 мы видим, что солнечный элемент на основе перовскита CsPbI<sub>2</sub>Br в нелегированном состоянии сохранил эффективность 48% в нормальных условиях после 1200 часов, в то время как солнечные элементы на основе легированного перовскита показали более высокую стабильность производительности. 91%. Таким образом, добавленный GdCl<sub>3</sub> оседает в необходимых точках структуры ПСЭ CsPbI<sub>2</sub>Br, устраняя его дефекты, повышая его стабильность и продлевая срок службы.

### Заключение

В заключение этой работы мы успешно включили GdCl<sub>3</sub> в CsPbI<sub>2</sub>Br для получения ПСЭ с высокой эффективностью и долгосрочной стабильностью, в этом случае мы заменили соответствующее процентное содержание свинца в кристаллической структуре перовскита на Gd<sub>3</sub><sup>+</sup> и улучшили процесс кристаллизации. То есть мы создали более плотную структуру с небольшим

размером зерна и послужили увеличению коэффициента допуска. Более того,  $\text{GdCl}_3$  также уменьшал количество структурных дефектов. В результате увеличение времени рекомбинации зарядов облегчило их перемещение внутри структуры и гарантировало, что ПСЭ не подвергнется быстрой деградации. Добавление  $\text{GdCl}_3$  в  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  позволило сохранить его стабильность от 48% до 91% через 1200 часов. Этим методом можно получить высокоэффективные и стабильные ПСЭ.

**Благодарность.** Данная работа выполнена в рамках проекта Фз 20200929177 Программы фундаментальных исследований Агентства инновационного развития Республики Узбекистан.

### Список литературы

1. A. Ho-Baillie, M. Zhang, C.F.J. Lau, F.-J. Ma, S. Huang, *Joule* 3 (2019) 938–955.
2. W. Xiang, S. Liu, W. Tress, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 2090–2113.
3. Y. Wang, M.I. Dar, L.K. Ono, T. Zhang, et.al., *Science* 365 (2019) 591–595.
4. S. Yi, D. Han, Q. Yuan, Q. Yang, Y. Yang, D.-Y. Zhou, L. Feng, *J. Mater. Chem. C* 8 (2020) 13754–13761.
5. J. Zhang, L. Wang, C. Jiang, B. Cheng, T. Chen, J. Yu, *Adv. Sci.* 8 (2021) 2102648.
6. Q. Zeng, X. Zhang, X. Feng, S. Lu, et.al., *Adv. Mater.* 30 (2018)
7. E. Shen, J. Chen, Y. Tian, Y. Luo, Y. Shen, Q. Sun, T. Jin, G. Shi, Y. Li, J. Tang, *Adv. Sci.* 7 (2019) 1901952.
8. M. Tai, C.F.J. Lau, H. Lin, Z. Wang, *Sol. RRL* 4 (2020) 2000495.
9. X. Wang, X. Ran, X. Liu, H. Gu, S. Zuo, et.al., *Int. Ed.* 59 (2020) 13354–13361.
10. Z. Wang, A.K. Baranwal, M. Akmal kamarudin, P. Zhang, G. Kapil, T. Ma, S. Hayase, *Nano Energy* 66 (2019) 104180.
11. X. Ma, L. Yang, K. Lei, S. Zheng, C. Chen, H. Song, *Nano Energy* 78 (2020) 105354.
12. M. Wang, F. Cao, M. Wang, K. Deng, L. Li, *Adv. Mater.* 33 (2021) 2006745.
13. W. Xiang, Z. Wang, D.J. Kubicki, X. Wang, et.al., *Nat. Commun.* 10 (2019) 4686.
14. T. Li, S. Wang, J. Yang, X. Pu, B. Gao, Z. He, Q. Cao, J. Han, X. Li, *Nano Energy* 82 (2021) 105742.

15. J. Yang, Q. Cao, Z. He, X. Pu, T. Li, B. Gao, X. Li, Nano Energy 82 (2021) 105731.
16. Q. Cao, Z. Li, J. Han, S. Wang, J. Zhu, H. Tang, X. Li, X. Li, Sol. RRL 3 (2019) 1900333.
17. Q. Cao, Y. Li, H. Zhang, J. Yang, J. Han, T. Xu, et.al., Sci. Adv. 7 (2021) eabg0633.
18. F. Xie, C. Chen, Y. Wu, X. Li, M. Cai, X. Liu, X. Yang, L. Han, Energy Environ. Sci. 10 (2017) 1942–1949.
19. G. Tumen-Ulzii, C. Qin, T. Matsushima, M.R. Leyden, U. Balijipalli, D. Klotz, C. Adachi, Sol. RRL 4 (2020) 2000305.
20. T. Ozturk, E. Akman, A.E. Shalan, S. Akin, Nano Energy 87 (2021) 106157
21. S. Wang, Z. Li, Y. Zhang, X. Liu, J. Han, X. Li, Z. Liu, S. Liu, W.C.H. Choy, Adv.Funct. Mater. 29 (2019) 1900417
22. S. Chen, D. Wang, Q. Zheng, Sol. RRL (2020) 2000321.