

Abstract

The presented work is devoted to the study of perovskite thin films prepared by vacuum thermal co-evaporation. A comprehensive study of perovskite thin film growth during the deposition process was performed by combined time-resolved *in-situ* grazing-incidence wide-angle X-ray scattering (GIWAXS), grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS) and photoluminescence (PL) measurement, utilizing a custom build vacuum chamber. The non-monotonous character of PL emission evolution was observed, which we explain by the enhanced non-radiative recombination of charge carriers due to the formation of defects produced at the grain boundaries during the deposition process. The rate of non-radiative recombination is closely connected with the final performance of perovskite optoelectronic devices. This hypothesis is independently supported by *ex-situ* atomic force microscopy (AFM) measurements and *in-situ* GIWAXS and GISAXS studies. Three different stages of perovskite formation during vacuum co-deposition were identified based on the structural and morphological changes revealed by GIWAXS and GISAXS. The growth of perovskite is initiated by the nucleation of individual grains (Stage I), which is followed by the coalescence of particular grains (Stage II), and finally, is characterized by steady layer growth in a vertical direction (Stage III). The time of coalescence (Stage II) was also confirmed by the analysis of induced stress within the perovskite layer during the vacuum co-deposition utilizing time-resolved *in-situ* GIWAXS and PL, which coincides with the onset of the PL decay. The results are consistent for different perovskite materials – methylammonium lead iodide (MAPbI₃) and formamidinium methylammonium lead iodide (FAMAPbI₃). We report that this stage is crucial for defect passivation strategies to enhance perovskite devices' overall performance. We also demonstrate that such a combined real-time study is a useful tool for tailored defect passivation.

Keywords: *perovskite, vacuum thermal co-deposition, solar cell, GIWAXS, GISAXS, photoluminescence, grain boundary, defects, defects passivation.*

Abstrakt

Predložená práca je venovaná štúdiu tenkých perovskitových vrstiev pripravených pomocou vákuovej termálnej ko-depozície. Bolo vykonané komplexné štúdium rastu tenkých perovskitových vrstiev počas depozičného procesu, za využitia kombinovaných časovo rozlíšených in-situ meraní širokohlého rozptylu röntgenového žiarenia v reflexnej geometrii (GIWAXS), malouhlového rozptylu röntgenového žiarenia v reflexnej geometrii (GISAXS) a fotoluminiscencie (PL) v na mieru vyhotovenej vákuovej depozičnej komore. Bol pozorovaný nemonotónny charakter vývoja emisie PL, ktorý vysvetľujeme zvýšenou neradiatívnou rekombináciou nosičov náboja v dôsledku vzniku defektov na hraniciach zŕn vznikajúcich počas depozičného procesu. Rýchlosť neradiatívnej rekombinácie je úzko spojená s konečnou účinnosťou perovskitových optoelektronických prvkov. Túto hypotézu nezávisle podporujú *ex-situ* merania atomárnej silovej mikroskopie (AFM) nanosených vrstiev a *in-situ* štúdie depozičného procesu vykonané pomocou techniky GIWAXS a GISAXS. Na základe štrukturálnych a morfológických zmien počas depoziície odhalených technikami GIWAXS a GISAXS boli identifikované tri rôzne fázy formovania perovskitu počas vákuovej ko-depozície. Rast perovskitu je iniciovaný nukleáciou jednotlivých zŕn (fáza I), ktorú nasleduje koalescencia (zlučovanie) jednotlivých zŕn (fáza II) a nakoniec je depoziícia perovskitu charakterizovaná postupným rastom vrstvy vo vertikálnom smere (fáza III). Čas koalescencie (fáza II) je tiež potvrdený analýzou indukovaného mechanicého napätia v perovskitovej vrstve počas vákuovej ko-depozície pomocou časovo rozlíšenej in-situ štúdie s využitím techniky GIWAXS a merania fotoluminiscencie, ktorá nastáva práve v čase začiatku útlmu PL. Výsledky sú konzistentné pre rôzne perovskitové materiály – metylamín jodid olovnatý (MAPbI₃) a formamidín metylamín jodid olovnatý (FAMAPbI₃). Štádium koalescencie sme identifikovali ako kľúčové pre pasiváciu tenkých vrstiev na zlepšenie celkovej účinnosti perovskitových optoelektronických prvkov. Taktiež ukazujeme, že takéto kombinované štúdie v reálnom čase sú užitočným nástrojom pre špecifickú pasiváciu defektov.

Kľúčové slová: perovskity, vákuová termálna ko-depozícia, solárne články, GIWAXS, GISAXS, fotoluminiscencia, hranice zŕn, defekty, pasivácia defektov.