

На правах рукописи

УСТИНОВА МАРИНА ИГОРЕВНА

**РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ НА
ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕНИЯ Pb^{2+} В КОМПЛЕКСНЫХ ГАЛОГЕНИДАХ СВИНЦА
КАТИОНАМИ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ**

1.4.4 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка - 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук

Научный кандидат химических наук
руководитель: **Трошин Павел Анатольевич**

Официальные **Тамеев Алексей Раисович**
оппоненты: доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, главный научный сотрудник Лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах

Тарасов Алексей Борисович

кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, заведующий лабораторией Новых материалов для солнечной энергетики факультета Наук о материалах

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва

Защита состоится «11» октября 2023 г. в 12:00 ч. на заседании диссертационного совета 24.1.108.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1, актовый зал корпуса общего назначения.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук РАН: www.icp.ac.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Джабиев Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Комплексные галогениды свинца, принадлежащие к структурному типу перовскита AMX_3 (где $A = Cs, CH_3NH_3$ (или MA), $HC(NH_2)_2$ (или FA); $M = Pb$; $X=I, Cl, Br$), уже близки к внедрению в зеленую энергетику благодаря разработке на их основе высокоэффективных солнечных батарей, рекордный к.п.д. которых уже составил 25,8%. Фотовольтаические характеристики данных материалов имеют высокую устойчивость к дефектам решетки, благодаря чему они не требуют высокой очистки и могут легко наноситься в виде пленок из растворов, что служит важным преимуществом и отличает их от кремниевых солнечных панелей. Недавние исследования показали, что в условиях открытого космоса перовскитные солнечные батареи (ПСБ) способны вырабатывать в десятки раз больше энергии в пересчете на единицу массы, чем обычные кремниевые солнечные панели. Однако воздействие света, которое является неизбежным фактором при работе устройств, приводит к быстрому фазовому или химическому разложению этих материалов. Поэтому поиск новых эффективных перовскитных составов с улучшенной фотостабильностью является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. Известны комбинации ионов типа A и X , которые значительно повышают фотостабильность комплексных галогенидов свинца. Тем не менее, достигнутый с их использованием срок службы перовскитных солнечных батарей все еще не достаточен для их практического применения. Частичная или полная замена свинца в фотоактивной системе $APbX_3$ может открыть совершенно новые возможности для управления свойствами перовскитных полупроводников, однако эта область в настоящее время мало изучена. При полной замене Pb^{2+} в $APbI_3$ (где $A = Cs, MA, FA$) сохранение перовскитной структуры возможно с очень ограниченным набором катионов M^{2+} . Например, известны составы $ASnX_3$ с кубической перовскитной решеткой, однако их стабильность остается низкой из-за быстрого окисления олова (II) до (IV), а к.п.д. не превышают 13%. В подавляющем большинстве случаев бессвинцовые перовскитоподобные комплексные галогениды Ge^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{4+} и Ti^{4+} имеют низкую симметрию кристаллической решетки и неоптимальные оптоэлектронные свойства, из-за чего максимальный к.п.д. солнечных батарей на их основе на сегодняшний день не превышает 5,5%. Таким образом, достижение приемлемых к.п.д. устройств на основе бессвинцовых перовскитных или перовскитоподобных систем остается нерешенной задачей.

Компромиссным подходом может стать частичное замещение свинца на катионы других металлов. На сегодняшний день изучено влияние на эффективность ПСБ частичной замены Pb^{2+} на отдельные варианты M^{n+} в перовскитах $APbI_3$ или их модификации сверхстехиометрическими добавками MX_n ($X= I, Cl$ и Br). Проблеме исследования стабильности таких материалов уделяется крайне мало внимания. В то же время, фактически отсутствуют публикации, в которых было бы убедительно доказано внедрение легирующих катионов в структуру йодидных перовскитов $APbI_3$.

Таким образом, в настоящее время отсутствуют систематические исследования влияния замещения свинца другими катионами металлов на структурные и оптоэлектронные свойства и фазовую фотостабильность перовскитных полупроводниковых материалов. Кроме того, не изучена радиационная стойкость перовскитных материалов с частичным замещением свинца на другие катионы, что крайне важно для разработки фотоэлектрических преобразователей для космоса.

Цели и задачи работы. Целью данной диссертационной работы является получение перспективных материалов для перовскитных солнечных батарей с повышенной фотохимической и радиационной стабильностью, используя стратегию частичной замены Pb^{2+} на катионы других металлов в комплексных галогенидах свинца.

В ходе работы решались следующие задачи:

1. Получение тонких пленок материалов $APb_{1-x}M_xI_{-3}$ с частичной заменой Pb^{2+} на широкий ряд катионов других металлов ($M^{n+} = Sn^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, In^{3+}, Ge^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Dy^{2+}, Yb^{2+}, Eu^{2+/3+}, La^{3+}, Ce^{2+}, Nd^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Er^{3+}, Lu^{3+}, Pt^{2+}, Y^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+$ и Cu^+ ; в сумме 31) в трех перовскитных составах ($A = MA^+, Cs^+, (Cs_{0,12}FA_{0,88})^+$).
2. Систематическое исследование структурных и оптоэлектронных свойств полученных материалов и установление взаимосвязей с их составом. Выявление катионов металлов M^{n+} , способных встраиваться в кристаллическую решетку комплексных галогенидов свинца.
3. Изучение фотохимической стабильности пленок $APb_{1-x}M_xI_{-3}$ и выявление катионов металлов M^{n+} , способных подавлять нежелательные реакции фотолиза и увеличивать срок службы полупроводникового материала.
4. Исследование влияния частичной замены Pb^{2+} на M^{n+} на морфологию и фотовольтаические характеристики пленок $APb_{1-x}M_xI_{-3}$ в структуре перовскитных солнечных элементов. Установление взаимосвязей указанных параметров с составом материалов, в том числе с концентрацией (x) катионов металлов M^{n+} .
5. Изучение радиационной стойкости перовскитных систем $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_{-3}$ по отношению к γ -лучам и установление взаимосвязей между составом материалов и их стабильностью.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование влияния частичного замещения Pb^{2+} серией из 31 катионов металлов М на оптические и структурные свойства материалов с составом $APb_{1-x}M_xI_{-3}$ ($A=MA^+, Cs^+, (Cs_{0,12}FA_{0,88})^+$). Впервые показана возможность структурного внедрения широкого ряда катионов металлов на место Pb^{2+} в перовскиты $APb_{1-x}M_xI_{-3}$. Внедрению катионов металлов в фазы $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_{-3}$ иногда препятствует сегрегация перовскита по катионам типа А при формировании материала из растворов. Показано, что кроме катионов Sn^{2+} , частичное внедрение которых приводит к сильному уменьшению ширины запрещенной зоны (E_g), аналогичная менее выраженная тенденция характерна для Bi^{3+} , тогда как внедрение большинства катионов металлов приводит к увеличению E_g .

Установлено, что модификация пленок йодоплюмбата цезия путем частичной замены Pb^{2+} на ряд катионов других металлов (25 катионов) является эффективным способом стабилизации фотоактивной орторомбической γ -фазы $CsPbI_3$ при относительно низких температурах 100-200°C, тогда как немодифицированный $CsPbI_3$ может быть получен в виде черного полиморфа только при $T > 330^\circ C$. В основе этого эффекта лежит образование вторичных стабилизирующих фаз на поверхности и границах зерен перовскита.

Найдены составы $APb_{1-x}M_xI_{-3}$ ($A=MA^+$ и $(Cs_{0,12}FA_{0,88})^+$), которые обеспечивают высокие характеристики перовскитных солнечных батарей. Так, катионы Hg^{2+} и Ba^{2+} не встраиваются в решетку перовскита, но улучшают параметры солнечных батарей на основе $MAPbI_3$ благодаря пассивации поверхностных дефектов. В случае солнечных батарей на основе $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ аналогичный эффект достигается с помощью Ba^{2+} и Ag^+ . Повышение к.п.д. ПСБ на основе $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ достигается также при внедрении Ca^{2+} , Sr^{2+} и Er^{3+} в перовскитную фазу на место Pb^{2+} . Установлена взаимосвязь напряжения холостого хода ячеек (V_{OC}) и E_g с химическим составом образующихся фаз.

Для галогенидных перовскитов $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$ и $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{I}_3$, содержащих два разных катиона типа В в решетке, впервые обнаружена фазовая сегрегация при воздействии белого света с образованием $\gamma\text{-CsPbI}_3$ и неперовскитной фазы, содержащей катионы Ca^{2+} и Sr^{2+} . Найдены катионы металлов, частичная замена которыми Pb^{2+} наиболее перспективна для увеличения фотохимической и радиационной стабильности перовскитных материалов. Впервые показано, что как фактическое включение катионов металлов в решетку перовскита, так и формирование композитоподобных материалов представляют собой перспективные подходы к повышению стабильности перовскитных полупроводников к воздействию белого света и γ -излучения.

Теоретическая и практическая значимость. Проведенное систематическое экспериментальное исследование впервые позволило выяснить катионы каких металлов способны внедряться в кристаллическую решетку свинцово-галогенидных перовскитов, а какие вытесняются на поверхность зерен, что имеет первостепенное фундаментальное значение. Практически важным результатом является демонстрация того, что модификация перовскитов APbI_3 путем частичной замены свинца может быть использована для управления (1) оптоэлектронными свойствами материала, (2) внутренней стабильностью перовскитных пленок, (3) их наноразмерной морфологией и (4) фотовольтаическими свойствами. Таким образом, полученные данные можно использовать для дальнейшего направленного дизайна стабильных и эффективных перовскитных полупроводниковых материалов.

Методология и методы исследования. Пленки $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($\text{A}=\text{Cs}^+$, MA^+ и $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})^+$) наносились на спин-коутере из растворов. В этом случае методом сканирующей электронной микроскопии подтверждается покрытие подложки однородной пленкой. Полностью неорганический перовскит CsPbI_3 отличается от гибридных составов высокой термической устойчивостью, поэтому пленки $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ получали с помощью низкотемпературного и высокотемпературного отжига. Более высокое морфологическое качество пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ было достигнуто с применением термического испарения в вакууме, что позволило значительно повысить к.п.д. ПСБ.

Формирование твердых растворов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ было доказано с использованием трех критериев: (1) изменение параметров тетрагональной решетки перовскитной фазы, определяемое с помощью рентгенофазового анализа (РФА) пленок, (2) изменение ширины запрещенной зоны, найденное из оптических спектров поглощения методом Тауца, и (3) сопутствующий сдвиг длины волны максимума фотолюминесценции (ФЛ) относительно референсных образцов, представляющих собой чистую фазу MAPbI_3 . Так как оптические методы показали себя наиболее удобными, они использовались для установления внедрения катионов металлов в перовскиты $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($\text{A} = (\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})^+$ и Cs^+).

Исследование стабильности полученных материалов к воздействию света проводилось в перчаточном боксе с контролируемой атмосферой чистого азота. Образцы облучались светом со спектром, близким к AM1,5G . Исследование стабильности под действием γ -лучей проводилось в специальной установке с источником ^{60}Co (активность 7,4 кГр/ч) и контролируемой температурой 42°C. Динамика разложения перовскитных пленок отслеживалась по спектрам поглощения. Изменение фазового состава и накопление продуктов разложения (PbI_2 и Pb) определялось с помощью рентгенофазового анализа. Изменение морфологии пленок определялось методами сканирующей электронной микроскопии, атомной силовой микроскопии и ближнепольной инфракрасной спектроскопии.

Фазовая сегрегация перовскита по катионам типа А подтверждалась рентгенофазовым анализом, ближнепольной инфракрасной спектромикроскопией, картированием элементов с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), методами оптической спектроскопии.

Фотовольтаические свойства полученных материалов исследовали в солнечных элементах. Полученные значения токов короткого замыкания подтверждали измерением спектров внешней квантовой эффективности.

Положения, выносимые на защиту

1. Установлены катионы M^{n+} , которые способны к внедрению в перовскитную кристаллическую решетку в положении Pb^{2+} с образованием фаз $APb_{1-x}M_xI_{3}$ ($A=MA^+$, Cs^+ , $(Cs_{0,12}FA_{0,88})^+$) при модификации составов $APbI_3$ путем частичной замены Pb^{2+} . Концентрация катионов M в фазах $APb_{1-x}M_xI_{3}$ влияет на их оптические свойства, в частности ширину запрещенной зоны. Частичное замещение катионов свинца является эффективным способом стабилизации черного γ -полиморфа $CsPbI_3$ при комнатной температуре. Режим отжига пленок $CsPb_{1-x}M_xI_3$ определяет возможность внедрения M^{n+} в перовскитную кристаллическую решетку.

2. Повышение к.п.д. перовскитных солнечных батарей на основе составов $APb_{1-x}M_xI_{3}$ достигается благодаря залечиванию поверхностных дефектов катионами металлов (Ba^{2+} и Hg^{2+} в случае $MAPbI_3$; Ba^{2+} и Ag^+ в случае $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$), а также внедрением катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Er^{3+} в перовскитную кристаллическую решетку. При внедрении катионов повышение к.п.д. связано с зависимостью V_{OC} и E_g образующихся фаз от концентрации катионов M^{n+} .

3. Впервые систематически изучена фотохимическая стабильность составов $APb_{1-x}M_xI_{3}$ в инертной атмосфере. Пленки $MAPb_{0,99}M_{0,01}I_{3}$ ($M = Ba^{2+}$, Zn^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , $Eu^{2+/3+}$, Er^{3+} , Ag^+ и Fe^{2+}), $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I_3$ ($M=Mg^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Tb^{3+} , La^{3+} , Dy^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Sb^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Ag^+) и $CsPb_{1-x}M_xI_{3}$ (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{2+} , Bi^{3+} , Pt^{2+} , Yb^{2+} , Er^{3+} и Lu^{3+}) более устойчивы к фотодеградации, чем их немодифицированные аналоги $APbI_3$. В основе деградации $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ лежит разделение фаз по катионам типа А с образованием $FAPbI_3$ и $CsPbI_3$, чему препятствует модификация состава катионами других металлов. Фактическое включение катионов в решетку перовскита и формирование композитной структуры представляют собой два альтернативных подхода к повышению фотостабильности перовскитных пленок. Данная стратегия способна замедлить фотолиз PbI_2 , одного из основных продуктов разложения гибридных перовскитов $APbI_3$. Показано, что фазы $CsPb_{1-x}M_xI_{3}$ ($M=Ca^{2+}$ и Sr^{2+}) имеют тенденцию к медленной фазовой сегрегации на свету по катионам типа В с образованием γ - $CsPbI_3$ и неперовскитной фазы, содержащей катионы Ca^{2+} и Sr^{2+} .

4. Модификация $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ путем частичного замещения свинца катионами Mg^{2+} , Dy^{3+} , Pt^{2+} , Co^{2+} и Ba^{2+} является перспективным подходом к повышению радиационной стойкости комплексных галогенидов свинца.

Личный вклад автора. Непосредственный вклад автора в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследования, в проведении анализа литературных данных, в планировании и проведении экспериментов по получению перовскитных материалов и изготовлению устройств, составлении и оптимизации методик изготовления перовскитных материалов и солнечных батарей на их основе. Автор получал все электронные спектры поглощения и фотолюминесценции, измерял характеристики солнечных батарей, регистрировал значительную часть рентгенограмм, проводил всю пробоподготовку. Автор

анализировал и интерпретировал данные, активно участвовал в подготовке статей к публикации и апробации работы.

В измерении рентгенограмм также участвовали Шапаева В.В., к.ф.-м.н. Шилов Г.В., Корчагин Д.В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Рентгеноструктурный анализ кристаллосольватов выполнен совместно с к.ф.-м.н. Шиловым Г.В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Определение параметров кристаллической решетки пленок $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ выполнено совместно с к.х.н. Лобановым М.В. (университет Теннесси, США). Данные сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии получены к.ф.-м.н. Дремовой Н.Н. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) и инженером Постновой Е.Ю. (ИФТТ РАН). Картирование пленок с помощью АСМ с ближнепольной ИК-Фурье микроскопией проводилось совместно с к.ф.-м.н. Емельяновым Н.А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Деградиационную динамику пленок $\text{MAPb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{I}_3$ при 85 °С и 95 °С с помощью оптической спектрометрии отслеживал к.х.н. Акбулатов А.Ф. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Регистрацию спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили к.ф.-м.н. Жидков И.С. (ФТИ УрФУ) и д.ф.-м.н. Курмаев Э.З. (ФТИ УрФУ, ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН). Анализ состава пленок методом атомно-абсорбционной спектрометрии выполнен к.х.н. Ивановым А.В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Камеры для облучения светом конструировал м.н.с. Пруднов Ф.А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Толщины пленок определялись методом атомно-силовой микроскопии совместно с к.ф.-м.н. Кузнецовым П.М. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Облучение пленок γ -излучением проводили к.х.н. Куц П.П., д.х.н. Кирюхин Д.П. и к.х.н. Кичигина Г.А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Данные конфокальной микроскопии получены к.т.н. Жидковым М.В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов обеспечивается привлечением целого ряда современных физико-химических методов и подтверждается воспроизводимостью данных. Части работы были представлены на конкурсе на соискание премии им. С. М. Батурина (Черноголовка, 2023, второе призовое место); отмечены грамотой за лучшую презентацию на международной конференции 4th Moscow Autumn Perovskite Photovoltaic International Conference (MAPPIC-2022), Москва, 2022; наградами за лучшие стендовые доклады на конференциях The 2nd School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV 2020, Черноголовка, 2020) и The 1st School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV 2019, Сколково). Отдельные части работы были представлены в виде презентаций на международных конференциях The 3rd International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV 2021, Черноголовка, 2021) и NanoGe Spring Meeting 2022 (NSM22) и в виде постеров на онлайн-конференциях 6th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2020) и Methods to analyze stability of perovskite-type absorbers and solar cells (платформа NanoGe, 2020).

Публикации. По материалам работы опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в РИНЦ, Scopus и Web of Science, а также получено 2 патента.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 225 страницах, включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, раздел обсуждения результатов, выводы, список использованной литературы (305 библиографических записей) и 3 приложения. Текст проиллюстрирован 101 рисунком и 18 таблицами.

Во «Введении» обоснована актуальность темы диссертационной работы, обозначены цели и задачи исследования, описана ее теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследований, сформулированы положения, выносимые на защиту. Дана оценка

научной новизны полученных результатов, представлены сведения об апробации работы, публикациям по результатам проведенных исследований и личном вкладе автора в диссертационную работу. В главе 1 «Обзор литературы» рассмотрены принципы работы перовскитных солнечных батарей, проблемы их оптимального дизайна, структурные и полупроводниковые свойства перовскитных материалов, известные на данный момент представления о механизмах деградации галогенидных перовскитов $APbX_3$. Представлен анализ информации о влиянии легирования материалов $APbX_3$ катионами металлов (М) на их оптоэлектронные свойства, устойчивость на воздухе (в темноте) и фотостабильность. Обозначены методические проблемы в определении локализации М при легировании ими материалов $APbX_3$. Рассмотрены структурные аспекты и оптоэлектронные свойства известных на сегодняшний день бессвинцовых галогенидных перовскитов. В «Экспериментальной части» (главе 2) описаны методики изготовления перовскитных материалов в виде пленок и порошков, а также солнечных батарей на их основе. Описаны инструментальные методы изучения фазового состава, структурных, оптоэлектронных свойств и морфологии пленок. Приведены условия проведения экспериментов по исследованию устойчивости полученных материалов к воздействию света и γ -лучей. Глава 3 «Обсуждение результатов» состоит из 8 разделов, в которых представлены основные результаты.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Обоснование выбора катионов металлов по расчету геометрических факторов

Катионы M^{n+} для частичной замены Pb^{2+} были выбраны исходя из нескольких принципов: задействовать степени окисления от +1 до +4, разные группы периодической системы элементов и широкий диапазон ионных радиусов $R_{M^{n+}}$. Исследуемые катионы металлов обозначены на рис. 1.

Mg ²⁺ Катионы, используемые в этой работе																					
H																	He				
Li	Be	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-right: 5px;">La³⁺</div> <div>Октаэдрический фактор $\mu > 0,41$; $\mu = \frac{R_{M^{n+}}}{R_I^-}$</div> </div>														B	C	N	O	F	Ne
Na	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Mg²⁺ 2p⁶ r=0.75 Å</div>	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 5px;">★</div> <div>Катионы с внешней оболочкой, изоэлектронной оболочке Pb²⁺</div> </div>														Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Ca²⁺ 3p⁶ r=0.92 Å</div>	Sc	Ti	V	Cr	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Mn²⁺ 3d⁵ r=0.72 Å</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Fe²⁺ 3d⁶ r=0.68 Å</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Co²⁺ 3d⁷ r=0.75 Å</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Ni²⁺ 3d⁸ r=0.57 Å</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Cu⁺ 3d¹⁰ r=0.77 Å</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Zn²⁺ 3d¹⁰ r=0.74 Å</div>	Ga	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">★ Ge²⁺ 3d¹⁰ 4s² r=0.77 Å</div>	As	Se	Br	Kr				
Rb	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Sr²⁺ 4p⁶ r=1.18 Å</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Y³⁺ 4p⁶ r=0.90 Å</div>	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Ag⁺ 4d¹⁰ r=1.15 Å</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Cd²⁺ 4d¹⁰ r=0.81 Å</div>	In ³⁺	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">★ Sn²⁺ 4d¹⁰ 5s² r=0.97 Å</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">★ Sb³⁺ 4d¹⁰ 5s² r=0.76 Å</div>	Te	I	Xe				
Cs	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Ba²⁺ 5p⁶ r=1.31 Å</div>		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Pt²⁺ 5d⁸ r=0.80 Å</div>	Au	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Hg²⁺ 5d¹⁰ r=0.61 Å</div>	Tl	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">★ Pb²⁺ 5d¹⁰ 6s² r=1.03 Å</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">★ Bi³⁺ 5d¹⁰ 6s² r=0.79 Å</div>	Po	At	Rn				
Лантаноиды:		<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">La³⁺ 4f⁰ r=1.03 Å</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Ce³⁺ 6s¹ r=1.01 Å</div>	Pr	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Nd³⁺ 4f³ r=0.98 Å</div>	Pm	Sm	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Eu²⁺ 4f⁷ r=1.01 Å</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Gd³⁺ 4f⁷ r=0.94 Å</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Tb³⁺ 4f⁸ r=0.92 Å</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Dy²⁺ 4f¹⁰ r=0.97 Å</div>	Ho	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Er³⁺ 4f¹¹ r=0.89 Å</div>	Tm	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Yb²⁺ 4f¹⁴ r=0.93 Å</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">Lu³⁺ 4f¹⁴ r=0.86 Å</div>					

Ионные радиусы в галогенидных структурах: $R_{M^{n+}} = l_{M-I} - R_I^-$

Рис. 1. Катионы металлов, используемые в этой работе для замены Pb^{2+} , указанные на Периодической системе элементов Д.И. Менделеева

Для теоретической оценки геометрического соответствия радиусов катионов металлов (М) структурному положению Pb^{2+} был использован статистический критерий образования стабильных октаэдров $[MI_6]$ с М в центре $\mu > 0,41$ ($\mu = R_M/R_X$), ранее предложенный для галогенидных перовскитов (Travis W. и др., Chem. Science. 2016. Т. 7. №. 7. Р. 4548-4556). Ему

удовлетворяют рассчитанные значения μ для Ba^{2+} , Sr^{2+} , Eu^{2+} , Sn^{2+} , Dy^{2+} , Yb^{2+} и Ca^{2+} среди двухзарядных катионов, а также Ag^+ , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Y^{3+} и Er^{3+} среди катионов с другими степенями окисления (отмечены на рис. 1). Ожидается, что частичное внедрение этих катионов на место Pb^{2+} наиболее вероятно.

Рассчитанные значения фактора толерантности Гольдшмидта (τ) для составов $APb_{1-x}M_xI_{-3}$ ($x \leq 0,20$) со всеми исследуемыми M^{n+} удовлетворяют ранее предложенному диапазону $\tau < 1,06$ в качестве возможного критерия формирования галогенидных перовскитов. Можно ожидать повышения фазовой стабильности материалов, для которых параметр τ увеличивается при частичном замещении свинца в структурах $CsPbI_3$ ($\tau=0,89$) и $MAPbI_3$ ($\tau=0,95$) катионами M^{n+} с меньшими радиусами. Наоборот, стабильность перовскита $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ ($\tau=1,02$) может повысить частичная замена Pb^{2+} на катионы с радиусом больше $R_{Pb^{2+}}$.

2. Особенности формирования составов $APb_{1-x}M_xI_{-3}$ ($A=MA^+$, Cs^+ , $(Cs_{0,12}FA_{0,88})^+$) из растворов

Для формирования пленок составов $APb_{1-x}M_xI_{-3}$ на спин-коутере были разработаны методики, в основе которых лежит полив из прекурсорных растворов (например, в N,N-диметилформамиде), содержащих AI и PbI_2 , а также от 1 до 20 мол. % соответствующих йодидов металлов MI_n , замещающих PbI_2 . При использовании MI_2 состав образующихся материалов соответствует формуле $APb_{1-x}M_xI_3$, тогда как при гетеровалентном замещении на MI_n ($n=1, 3$ и 4) стехиометрия отличается от типичной «перовскитной» формулы AMX_3 и для простоты будет обозначаться как $APb_{1-x}M_xI_{-3}$. Изначально не было известно, как катионы металлов распределяются в пленках материалов, поэтому эта формула отражает лишь количественное соотношение элементов, а не их совместное присутствие в решетке перовскита, т.е. под термином «замещение» понимается лишь изменение общего химического состава.

Получение качественных пленок на спин-коутере для систем с высокими степенями замещения Pb^{2+} ($x > 0,1$) часто затруднено из-за выпадения осадка кристаллосольватов M^{n+} с молекулами растворителей, что понижает вероятность внедрения M^{n+} в структуру перовскита. Методом рентгеноструктурного анализа определены составы и кристаллические структуры некоторых самопроизвольно образующихся монокристаллов комплексов: $Sr(DMAc)_6I_2$, $Eu(DMAc)_2I_2$, $Y_2(DMF)_{16}I_6$, $Ca(DMAc)_2(DMSO)_4Pb_2I_6$, $Co(DMSO)_6I_2$ и $Co(DMF)_6I_2$.¹ Для верификации содержания замещающего катиона в материалах использована пламенная атомная абсорбционная спектроскопия на примере нескольких составов $MAPb_{1-x}Co_xI_3$.² Степени окисления катионов M^{n+} в пленках $MAPb_{1-x}M_xI_{-3}$ были подтверждены методом РФЭС³ и соответствуют их исходным значениям в MI_n за исключением катионов Eu^{2+} , которые частично окисляются в прекурсор и сосуществуют в равной доле с Eu^{3+} , а также катионов Ge^{2+} и Sn^{2+} , степень окисления которых сложно достоверно определить при загрузке образцов на воздухе.

3. Исследование особенностей строения, фотостабильности и фотовольтаических свойств $MAPb_{1-x}M_xI_{-3}$

Для выявления катионов металлов, которые способны частично замещать Pb^{2+} в структуре перовскита, были определены (1) параметры решетки по данным РФА пленок

¹ Структурный анализ кристаллосольватов выполнен к.ф.-м.н. Шиловым Г.В.

² Пламенную атомно-абсорбционную спектроскопию выполнил к.х.н. Иванов А.В.

³ Спектры РФЭС регистрировали к.ф.-м.н. Жидков И.С. (ФТИ УрФУ) и д.ф.-м.н. Курмаев Э.З. (ФТИ УрФУ, ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН)

МАРbI₃ и МАРb_{1-x}M_xI₃, (2) оптическая ширина запрещенной зоны по спектрам поглощения и (3) длина волны максимума фотолюминесценции (ФЛ).

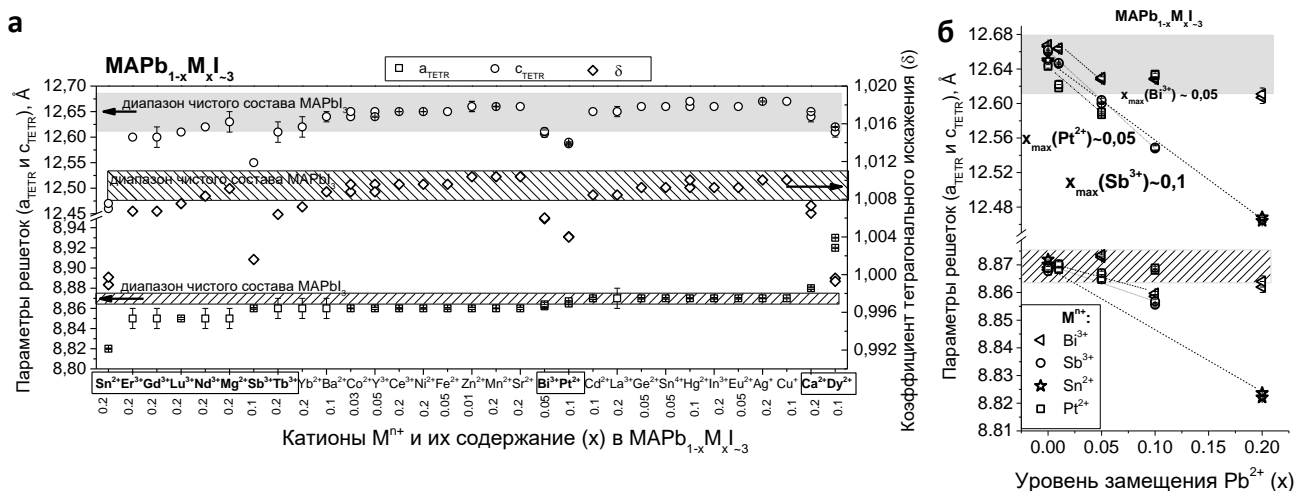


Рис. 2. Рассчитанные значения параметров кристаллической решетки⁴ для пленок МАРb_{1-x}M_xI₃ (а) и примеры их зависимостей от уровня замещения Pb²⁺ (б)

Материалы МАРb_{1-x}M_xI₃ с каждым из 31 катиона металлов при x=0,01-0,20 хорошо описываются в рамках тетрагональной сингонии (пр. гр. I4/mcm) как и референсный состав МАРbI₃. На рис. 2а представлены рассчитанные параметры ячеек (a_{tetr} и c_{tetr}) для всех систем с концентрациями катионов, для которых наблюдаются максимальные отличия от МАРbI₃. Сравнительный анализ найденных параметров решеток показал, что наряду с Sn²⁺, также трехзарядные катионы лантаноидов, Mg²⁺, Ca²⁺, Sb³⁺, Bi³⁺ и Pt²⁺ приводят к сжатию решетки. Найденная закономерность согласуется с тем, что их радиус меньше радиуса Pb²⁺. Наоборот, катионы Dy²⁺, радиус которых больше, приводят к расширению решетки из-за увеличения параметра a_{tetr}. Рассчитанные коэффициенты тетрагонального искажения (δ) показаны на рис. 2а и указывают на повышение симметрии при внедрении катионов Bi³⁺, Sb³⁺, Pt²⁺ и Dy²⁺. Увеличение их степени замещения приводит к переходу от тетрагональной сингонии к псевдокубической, на что указывает уменьшение δ от 1,008 (x=0) до единицы. Нарушение линейной зависимости параметров решеток от степени замещения Mⁿ⁺ (x), т.е. закона Vegарда, указывает на достижение максимального уровня замещения (x_{max}). Например, для серий составов МАРb_{1-x}M_xI₃ при M = Sb³⁺ x_{max} ≈ 0,10, а при M = Bi³⁺, Pt²⁺ и Dy²⁺ x_{max} ≈ 0,05 (рис. 2б).

Если радиусы Mⁿ⁺ и Pb²⁺ очень близки и x_{max} мало, то низкая чувствительность метода РФА не позволяет обнаружить изменение параметров решетки МАРbI₃ при структурной замене Pb²⁺. Более полная картина о внедрении Mⁿ⁺ в перовскитную решетку была получена из анализа спектров оптического поглощения пленок МАРb_{1-x}M_xI₃ (x=0; 0,05; 0,10; 0,20). На рис. 3а в качестве примера показано закономерное смещение низкоэнергетического края полосы поглощения в коротковолновую область при увеличении x от 0 до 0,20 для пленок МАРb_{1-x}Gd_xI₃. Наличие сдвига свидетельствует об увеличении характерной для МАРbI₃ E_g при частичной замене Pb²⁺ катионами Gd³⁺, что доказывает формирование серии новых фаз МАРb_{1-x}Gd_xI₃. Метод Тауца для прямозонных полупроводников позволил определить E_g для всех составов (рис. 3б). Например, при внедрении Gd³⁺ (x=0,20) E_g изменяется от 1,60 до 1,68 эВ. Когда введение Mⁿ⁺ с x от 0,01 в состав пленок не приводит к полному тушению фотолюминесценции (ФЛ), то можно видеть, что изменение E_g всегда сопровождается

⁴ Параметры решеток рассчитаны совместно с к.х.н. Лобановым М.В. (Университет Теннесси, США)

смещением длины волны максимума ФЛ за пределы диапазона, характерного для референсного состава MAPbI_3 (рис. 3в).

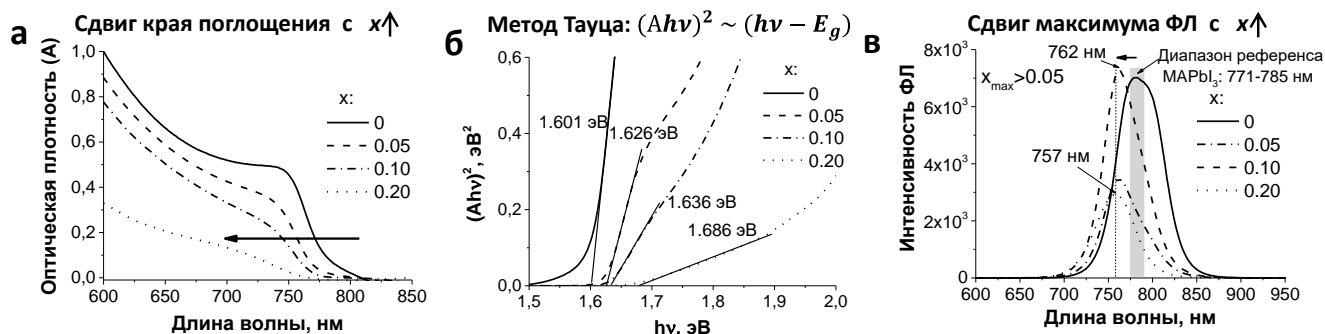


Рис. 3. Динамика изменения положения края поглощения на примере спектров полученных пленок $\text{MAPb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{I}_{3}$ с x от до 0,20 (а) и определение оптической E_g из соответствующих графиков Тауца (б) и спектров ФЛ (в)

На рис. 4 представлена диаграмма, суммирующая найденные методом Тауца значения E_g для составов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3}$ с каждым из 31 катиона M^{n+} . Степень замещения Pb^{2+} , при которой теряется зависимость E_g от концентрации замещающих катионов, указывает на предельное насыщение решетки. Найдено, что катионы лантаноидов (Dy^{2+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+}), катионы с внешней оболочкой, изоэлектронной Pb^{2+} (Sb^{3+} , Sn^{2+} , Bi^{3+}), катионы щелочноземельных металлов (Mg^{2+} и Ca^{2+}), а также Pt^{2+} , способны к частичному структурному замещению Pb^{2+} с предельной концентрацией выше 5% ($x_{\text{max}} \geq 0,05$). Кроме того, обнаружено включение Zn^{2+} , Co^{2+} и Ge^{2+} с меньшей максимальной концентрацией ($x_{\text{max}} \approx 0,01$).

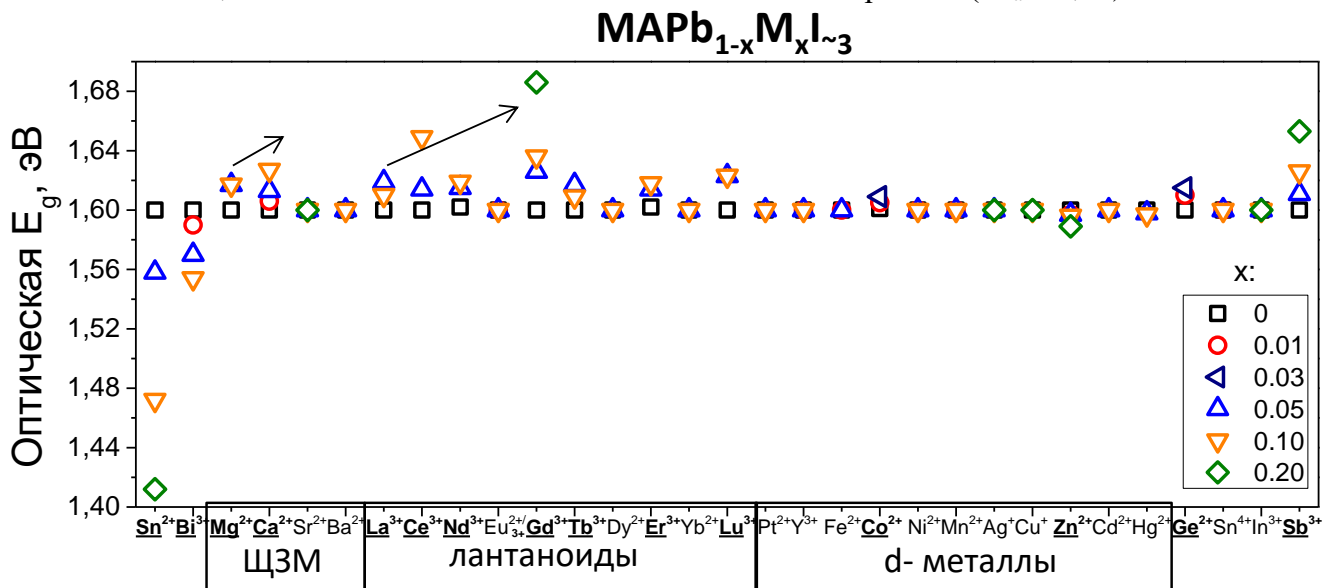


Рис. 4. Значения E_g для составов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3}$ ($x=0,05-0,20$) с 31 катионом металлов M^{n+} , найденные из спектров поглощения с помощью метода Тауца

Катионы остальных металлов не определяются в составе решетки в пределах чувствительности методов и концентрируются в отдельных вторичных фазах (например, йодидах металлов или йодидных комплексах металлов), покрывающих зерна перовскита, придавая материалу композитную структуру. Образование вторичных фаз, содержащих M^{n+} , подтверждено по (1) отсутствию зависимости параметров кристаллической ячейки от уровня замещения, (2) наличию рефлексов РФА примесных фаз (например, CdI_2 , HgI_2 , и др.) и (3) превышению контрольных значений 3:(1-x) для отношения I:Pb по данным РФЭС, что свидетельствует о локализации на поверхности пленки примесных катионов M^{n+} . С помощью

анализа Вильямсона-Холла было установлено, что катионы Bi^{3+} в $\text{MAPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{I}_{-3}$ распределяются в кристаллической решетке не однородно, на что указывает повышение ее микронапряжения с ростом уровня замещения.

Таким образом, проведенный систематический анализ позволил выявить широкий круг катионов, способных внедряться в состав фаз $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$, что разрешает имеющиеся в литературе противоречия и споры о возможности частичной структурной замены Pb^{2+} катионами других металлов. Полученные результаты принципиально важны для дальнейшей разработки новых материалов с заданными свойствами.

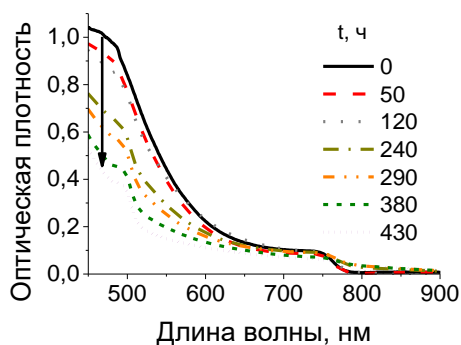


Рис. 5. Эволюция спектра оптического поглощения пленки MAPbI_3 при облучении светом

Для систематического анализа фотохимической стабильности $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ был выбран уровень замещения $x=0,01$. Полученные пленки на стекле подвергались воздействию света мощностью 85 мВт/см^2 при $32 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере N_2 в течение 430 ч. На рис. 5 показан пример динамики спектров оптического поглощения (A) на примере пленки MAPbI_3 . Наблюдается линейная зависимость остаточной оптической плотности при 460 нм, нормализованной на исходную величину (A_t/A_0), от общей дозы облучения светом. Следовательно, разложение пленок $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ при облучении светом представляется реакцией нулевого порядка ($n=0$) с постоянной скоростью $v = d(A/A_0)/dt = k$, где

k - константа скорости. Отношение наклонов прямых для $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ и MAPbI_3 ($k/k_0=v/v_0$) указывает на степень замедления скорости разложения перовскита на свету. Например, в случае Cd^{2+} $v/v_0 \approx 0,44$.

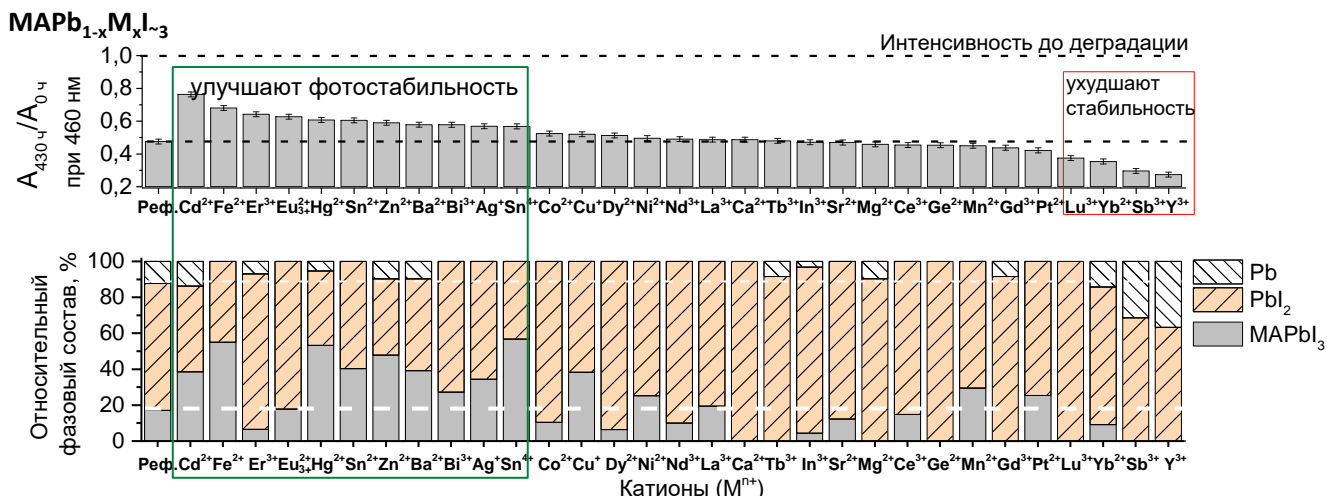


Рис. 6. Сопоставление относительной оптической плотности ($A_{430 \text{ ч}}/A_{0 \text{ ч}}$) при 460 нм и относительного фазового состава пленок $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ после 430 ч облучения светом

Влияние каждого из 31 катиона на фотостабильность полученных материалов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ наглядно видно из диаграммы на рис. 6, где показаны величины $A_{t=430 \text{ ч}}/A_{t=0 \text{ ч}}$ после ~ 430 ч облучения светом. Видно, что катионы Cd^{2+} , Fe^{2+} , Er^{3+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$, Hg^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Ag^+ и Sn^{4+} замедляют разложение перовскита, что подтверждает также относительный фазовый состав материалов после 430 ч облучения, найденный из соотношения интегральных интенсивностей рефлексов РФА. Для этих же материалов наблюдается наименьшее содержание

продуктов разложения перовскитной фазы (PbI_2 и металлического Pb). Наоборот, Lu^{3+} , Yb^{2+} , Sb^{3+} и Y^{3+} ускоряют деградацию материала.

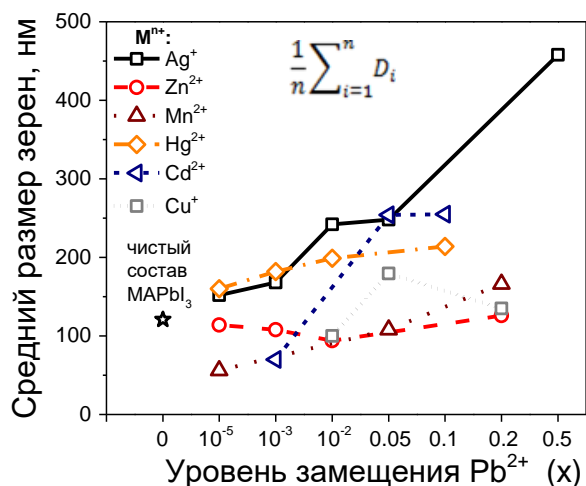


Рис. 7. Зависимость среднего размера зерен от уровня замещения Pb^{2+} катионами, улучшающими морфологию пленок

Фотовольтаические свойства материалов $MAPb_{1-x}M_xI_{3}$ были исследованы в структуре солнечных элементов ИТО/ SnO_2 / $PC_{61}BM$ /перовскит/ $PTA/MoO_{3-\delta}/Ag$, где $PC_{61}BM$ - метиловый эфир [6,6]-фенил- C_{61} -масляной кислоты и PTA - поли[бис(4-фенил)(4-метилфенил)амин].

Для сравнения влияния каждого из катионов металлов был выбран состав с $x=0,01$, чтобы минимизировать возможное влияние вторичных фаз в тех случаях, когда структурная замена Pb^{2+} происходит не в полной степени. Полученные результаты показали высокую толерантность к.п.д. устройств к внедрению ряда M^{n+} с $x=0,01$ в позиции Pb^{2+} . К нему относятся Dy^{2+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} ,

Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} и Co^{2+} . Наоборот, внедрение Bi^{3+} , Pt^{2+} и Ge^{2+} в позиции Pb^{2+} создает глубокие дефекты, на что указывает тушение ими фотолуминесценции. Результаты СЭМ для пленок $MAPb_{1-x}M_xI_{3}$ показали увеличение среднего размера зерен при введении в состав шести из 31 катиона металлов (Ag^+ , Cu^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+}), что благоприятствует достижению высоких к.п.д. устройств (рис. 7).

Однозначное повышение к.п.д. было достигнуто только с помощью катионов Hg^{2+} и Ba^{2+} ($x=0,01$). Даже такие малые степени замещения, как $x=10^{-5}$ -0,01, обеспечивают повышенные значения J_{SC} , V_{OC} и FF и внешней квантовой эффективности (EQE). Например, к.п.д. устройств был улучшен с $14,7 \pm 0,1\%$ до $17,1 \pm 0,5\%$ с помощью $10^{-3}\%$ Ba^{2+} и до $16,0 \pm 0,6\%$ с помощью 1% Hg^{2+} . Поскольку Hg^{2+} и Ba^{2+} не занимают позиции Pb^{2+} в решетке перовскита, то в их случае улучшение фотостабильности и к.п.д. устройств должно быть связано с пассивацией поверхностных дефектов на границах зерен. Данный эффект коррелирует с повышением интенсивности ФЛ в случае Hg^{2+} , что указывает на подавление безызлучательной рекомбинации, и сохранением высокой интенсивности ФЛ в случае Ba^{2+} . Материалы с катионами Cd^{2+} , Er^{3+} , $Eu^{2+/3+}$, Zn^{2+} и Ag^+ ($x=0,01$), которые улучшают фотостабильность, обеспечивают также к.п.д., сравнимые со значениями для $MAPbI_3$. Таким образом, модификация перовскитных пленок этими катионами металлов представляет собой перспективный подход для улучшения фотостабильности комплексных галогенидов свинца с сохранением высокого к.п.д. устройств.

4. Исследование особенностей строения, фотостабильности и фотовольтаических свойств $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_{3}$

Систематический анализ изменений оптической E_g для пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_{3}$ позволил установить, что в структуру перовскита на место Pb^{2+} внедряются катионы лантаноидов (Yb^{2+} , Dy^{2+} , $Eu^{2+/3+}$, Lu^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+}), катионы с внешней оболочкой, изoeлектронной Pb^{2+} (Sn^{2+} , Ge^{2+} и Bi^{3+}), щелочноземельные металлы (Mg^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+}), а также Ni^{2+} с предельной концентрацией $x_{max} \geq 0,05$ (рис. 8). С меньшей концентрацией ($x_{max} \approx 0,01$) внедряются Sb^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} и Mn^{2+} . Найдена закономерность, заключающаяся в сильном

увеличении E_g для фаз $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ с катионами лантаноидов, имеющих полностью заполненную внешнюю f- электронную оболочку (Lu^{3+} и Yb^{2+}).

При анализе рентгенограмм, спектров поглощения и ФЛ пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ ($x=0,01-0,20$) было найдено, что введение в состав некоторых M^{n+} (эти системы выделены на рис. 8 штриховкой) приводит к частичному уменьшению доли катионов Cs^+ в фазе $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ ($E_g = 1,547$ эВ). При этом образуются фазы, близкие по составу к FAPbI_3 и CsPbI_3 . В частности, введение в состав Zn^{2+} ($x=0,2$) приводит к полному разделению перовскитных фаз. Данный эффект характеризуется сдвигом края поглощения и длины волны максимума ФЛ в область меньших энергий, что характерно для фазы FAPbI_3 (1,528 эВ), в то время как край поглощения $\delta/\gamma\text{-CsPbI}_3$ (черной/желтой фазы) с более широкой E_g оказывается скрыт.

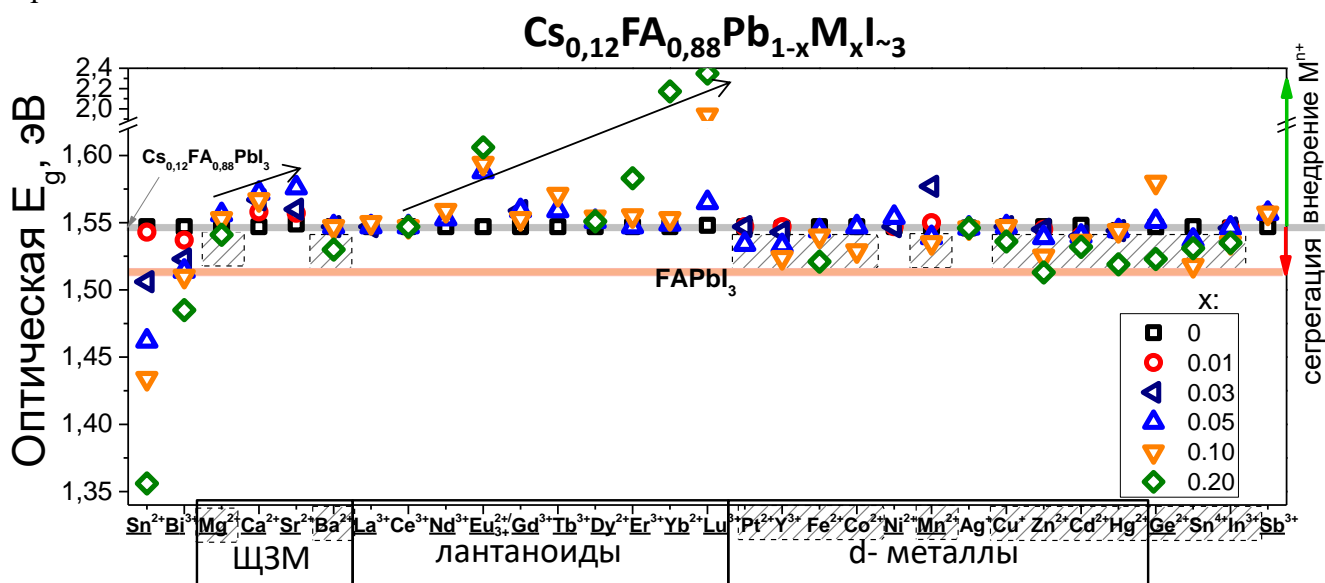


Рис. 8. Оптические E_g , определенные по спектрам поглощения пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ методом Тауца

Отметим, что в отличие от $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$, в состав фаз $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ могут входить некоторые самые крупные катионы: Sr^{2+} с $R=1,18$ Å ($>R_{\text{Pb}^{2+}}=1,03$ Å), двухзарядный лантаноид Yb^{2+} ($R=0,93$ Å) и лантаноид с двойной степенью окисления $\text{Eu}^{2+/3+}$ ($R_{\text{Eu}^{2+}}=1,01$ Å), что согласуется с предположениями, сделанными в разделе 1 на основе расчетов факторов Гольдшмидта. Мы видим также, что катионы Dy^{2+} , внедрение которых в фазу $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ обнаруживалось только по изменению параметров кристаллической ячейки, в составе $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ также приводят к увеличению E_g , определенных методом Тауца.

Стоит отметить, что катионы d-металлов меньше всего склонны к структурной замене Pb^{2+} в обоих гибридных перовскитах. Предельный уровень их внедрения достигает $x_{\text{max}}=0,05$ лишь в случае с Ni^{2+} . Не обнаружено признаков структурного замещения Pb^{2+} катионами Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} и Cd^{2+} с внешней электронной оболочкой d^{10} (группы 11 и 12).

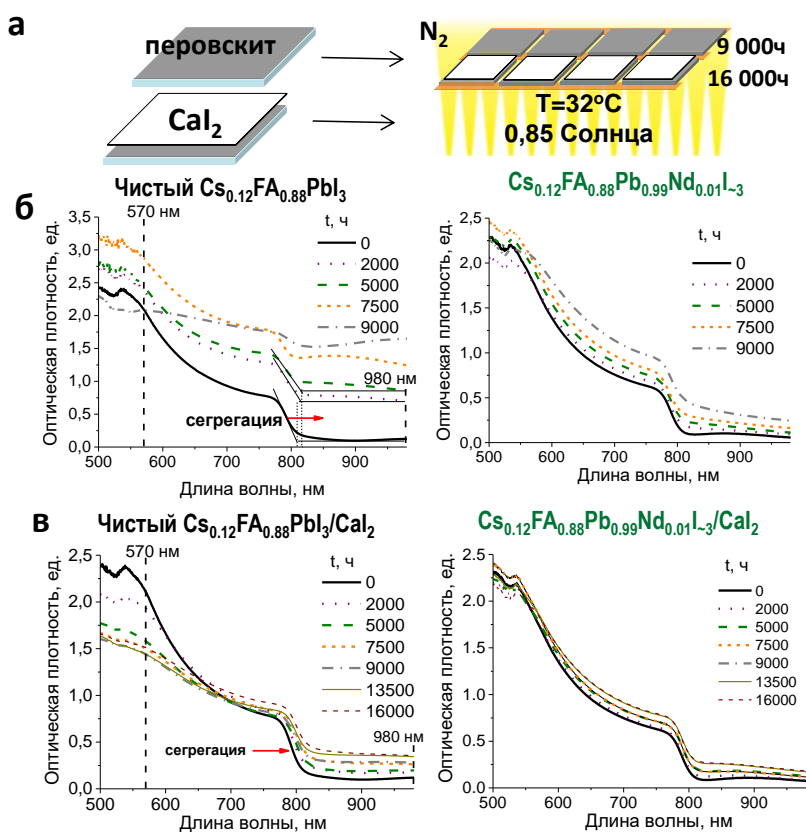


Рис. 9. Схема облучения светом пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ (а). Эволюция спектров поглощения исходного и модифицированных составов на примере $\text{M} = \text{Nd}^{3+}$ без (б) и с (в) покрытием CaI_2

Для экспериментов по изучению фотостабильности $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ была выбрана относительно низкая концентрация M^{n+} ($x=0,01$), чтобы минимизировать возможное влияние разделения фаз. Эксперимент состоял из двух частей: исследования поведения (1) пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ и (2) таких же пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ с пассивирующим покрытием CaI_2 (15 нм), осаждаемым сверху в виде тонкого слоя методом термического испарения. Данные о стабилизирующей роли CaI_2 представлены в патенте [1]. Обе системы стекло/перовскит и стекло/перовскит/ CaI_2 облучались белым светом мощностью 85 мВт/см² при 32°C в атмосфере N_2 в течение 9000 ч и 16000 ч (667 дней) (рис. 9).

Изменение формы

спектров поглощения полученных пленок в ходе облучения определяется совместным вкладом двух процессов: рекристаллизации, приводящей к повышению оптической плотности (А) из-за рассеивания света, и постепенного разложения перовскита, приводящего к снижению А (рис. 9б, в). Поэтому степень разложения пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ отслеживалась по изменению во времени (t) относительной оптической плотности при произвольно выбранной длине волны 570 нм с вычетом рассеивания за порогом поглощения перовскита при 980 нм: $(A_t, \lambda=570 \text{ нм} - A_t, \lambda=980 \text{ нм}) / (A_{t=0}, \lambda=570 \text{ нм} - A_{t=0}, \lambda=980 \text{ нм})$. Фазовый состав пленок в ходе старения определялся методом РФА.

Найдено, что облучение светом пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ приводит не только к образованию известных твердофазных продуктов PbI_2 и Pb^0 , но и к фазовой сегрегации с образованием CsPbI_3 и FAPbI_3 , причем это явление всегда сопутствует разложению. Признаками наличия фазовой сегрегации при облучении светом служили (1) постепенное смещение края поглощения в сторону больших длин волн - с 800 нм до 810-830 нм, что обозначает образование фазы $\text{Cs}_n\text{FA}_{1-n}\text{PbI}_3$ с меньшим содержанием Cs^+ , (2) длинноволновый сдвиг максимума ФЛ, и (3) нарушение равномерного распределения катиона FA^+ в пленках по данным ближнепольной инфракрасной спектроскопии (полоса $\text{C}=\text{N}$ 1712 см⁻¹).⁵

На рис. 10 представлены значения относительной оптической плотности пленок после 4000 ч облучения. Видно, что фотохимическая стабильность $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ повышается по сравнению с немодифицированным составом для $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} и Sr^{2+} среди

⁵ Данные ИК спектроскопии получены совместно с к.ф.-м.н. Емельяновым Н.А.

щелочноземельных металлов и Er^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Tb^{3+} , La^{3+} и Dy^{2+} среди лантаноидов, а также Sn^{4+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Sb^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Ag^+ . Отдельно стоит выделить катионы лантаноидов Tb^{3+} , Nd^{3+} и Gd^{3+} , обеспечивающие практически полное сохранение исходной оптической плотности во всем диапазоне длин волн в течение 6000 ч. Данные РФА для этих образцов после ~ 9000 ч облучения светом показали только наличие 5% примеси PbI_2 по сравнению с референсным материалом $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$, который на этот момент содержал металлический свинец и $\sim 30\%$ PbI_2 . Для указанных систем с Tb^{3+} , Nd^{3+} и Gd^{3+} также отсутствует сдвиг края полосы поглощения и максимума ФЛ, что указывает на подавление ими фазового разделения перовскита на CsPbI_3 и FAPbI_3 . Замедление фазовой сегрегации было также подтверждено данными ближнепольной инфракрасной спектроскопии на примере пленок с Zn^{2+} , Tb^{3+} и Hg^{2+} .

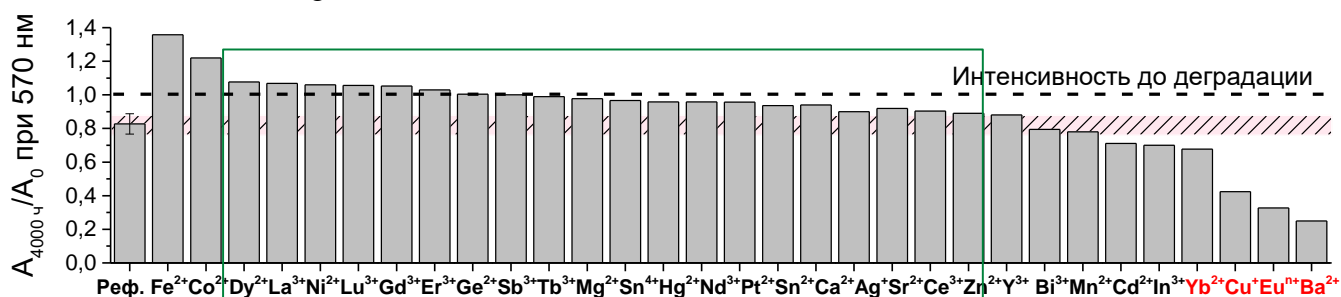


Рис. 10. Относительная оптическая плотность пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ при 570 нм после 4000 ч облучения светом

Было показано, что пассивирующее покрытие CaI_2 может усилить стабилизирующее действие M^{n+} при частичной замене ими Pb^{2+} . В частности, благодаря применению Nd^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Sb^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pt^{2+} , Sn^{4+} пленки $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}/\text{CaI}_2$ содержат не более $\sim 5\text{-}10\%$ продуктов разложения (PbI_2 и Pb^0) после 16 000 ч облучения светом, тогда как в референсных образцах присутствует уже $\sim 20\%$ металлического Pb.

Систематический анализ спектров фототоллюминесценции (ФЛ) пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ использован для поиска наиболее перспективных материалов, которые могли бы обладать оптимальными фотовольтаическими свойствами. Найдено, что интенсивность ФЛ повышается при введении некоторых катионов, локализованных на границах зерен (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+}) и в позиции Pb^{2+} в кристаллической решетке (Ca^{2+} и Sr^{2+}). Высокая интенсивность ФЛ сохраняется также при введении в состав Er^{3+} , Lu^{3+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$, Dy^{2+} , Mn^{2+} , In^{3+} и Y^{3+} . Для материалов с интенсивной ФЛ ожидается сохранение или повышение к.п.д. солнечных элементов в сравнении с немодифицированными пленками. Улучшение фотоллюминесцентных свойств может быть связано как с подавлением безызлучательной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда, так и с появлением дополнительного приповерхностного канала излучательной рекомбинации с участием вторичной фазы. Напротив, показано, что введение в состав $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ катионов Sn^{4+} , Pt^{2+} , Fe^{2+} , Sb^{3+} и Bi^{3+} создает глубокие дефекты, на что указывает сильное тушение фотоллюминесценции (рис. 11а).

Систематически изучено влияние введения в состав перовскитных пленок катионов металлов на параметры солнечных батарей с фотоактивным слоем $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ (структура ИТО/ $\text{SnO}_2/\text{PC}_{61}\text{BM}/\text{перовскит}/\text{PTA}/\text{MoO}_{3-\delta}/\text{Ag}$, рис. 11б). Установлено, что к.п.д. может быть повышен катионами Ba^{2+} ($x=10^{-5}\text{-}10^{-4}$) и Ag^+ ($x=0,01$), которые не встраиваются в решетку перовскита. Повышение к.п.д. солнечных элементов достигается также при внедрении Ca^{2+} ($x=0,01$), Sr^{2+} и Er^{3+} ($x=0,001$) в структуру $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ (рис. 11в). Установлена

взаимосвязь к.п.д. с концентрационной зависимостью напряжения холостого хода (V_{OC}) и E_g образующихся фаз (рис. 11г).

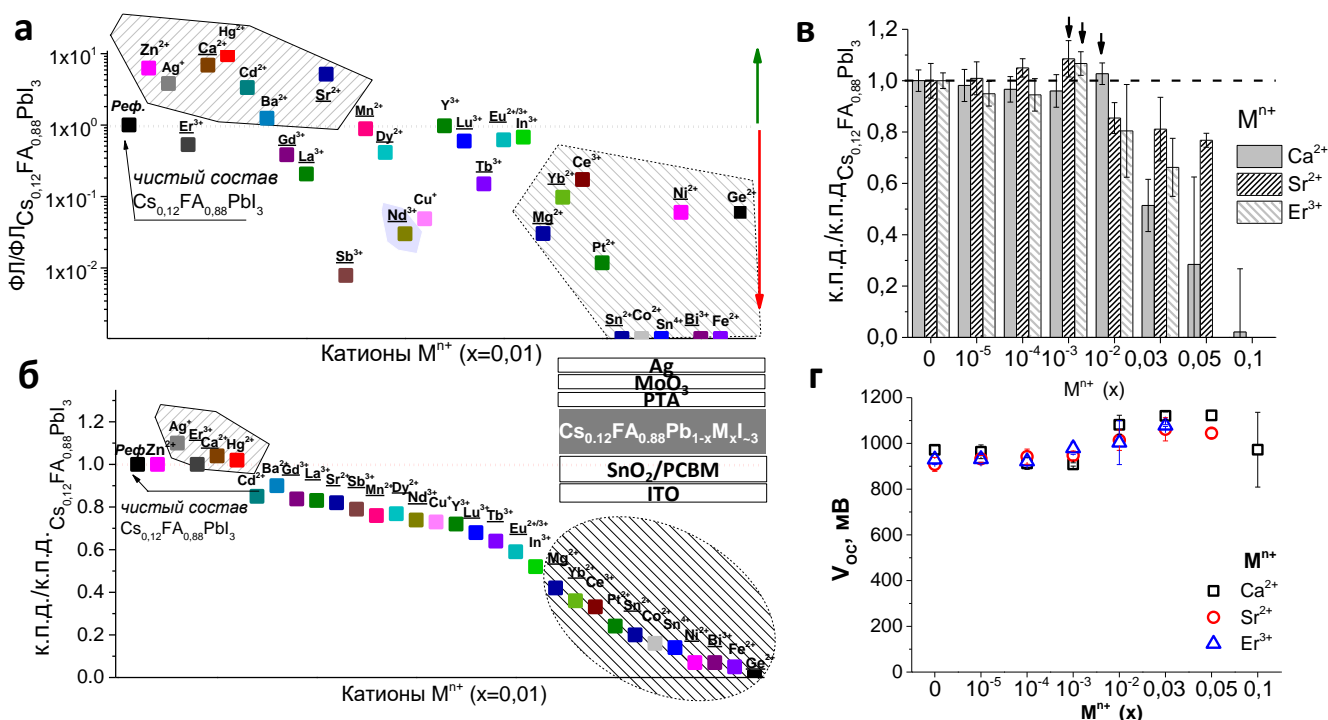


Рис. 11. Интенсивности ФЛ пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I_{3-3x}$ (а) и к.п.д. ПСБ на их основе (б), нормализованные относительно характеристик референсного $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$. Группы катионов выделены штриховкой по признаку толерантности к.п.д. устройств к введению их в состав фотоактивного материала, а катионы, способные структурно внедряться в позицию Pb^{2+} , подчеркнуты. Зависимость к.п.д. (в) и V_{OC} (г) ПСБ с катионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Er^{3+} от уровня замещения

5. Исследование эксплуатационной стабильности солнечных батарей

Исучено влияние частичной замены свинца на фотостабильность солнечных батарей с p-i-p архитектурой (ITO/TiO₂/PC₆₁BA/Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_{3-3x}/PTA/V₂O_{5-δ}/Al, где PC₆₁BA - фенил-С₆₁-масляная кислота) в течение 5000 ч облучения светом (мощность света 85 мВт/см², T=32°C) (рис. 12а). Были использованы максимальные степени замещения, не снижающие эффективность устройств относительно реперной системы с начальным средним к.п.д. ~15%.

На рисунке 12б показаны примеры изменения к.п.д. солнечных элементов, активный слой которых содержит Zn^{2+} ($x=0,01$ и $0,03$), Ca^{2+} ($x=0,01$), Sr^{2+} ($x=0,01$ и $0,03$), Er^{3+} ($x=0,01$), Tb^{3+} и др. ($x=0,001$). Полученные результаты подтверждают положительное влияние введения данного ряда катионов металлов в состав перовскитных пленок на фотостабильность устройств. Отметим, что иногда существует проблема достижения одновременно высокого к.п.д. и фотостабильности. Например, применение всех катионов лантаноидов, кроме Er^{3+} , при $x=0,01$, понижает исходный к.п.д. устройств, тогда как уменьшение x до $0,001$ в отдельных случаях, как с Ce^{3+} , снижает стабилизирующее действие.

Лучшие характеристики были получены в устройствах с Zn^{2+} ($x=0,03$), сохраняющих 70% относительного к.п.д. после 5000 ч облучения светом. При этом остаточный средний к.п.д. составляет 9% (остаточный максимальный к.п.д. равен 10,3%). Исходя из данных, полученных при исследовании фотостабильности системы $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Zn_{0,01}I_3$, можно сделать вывод о способности катионов Zn^{2+} замедлять фотоиндуцированную рекристаллизацию перовскитных пленок.

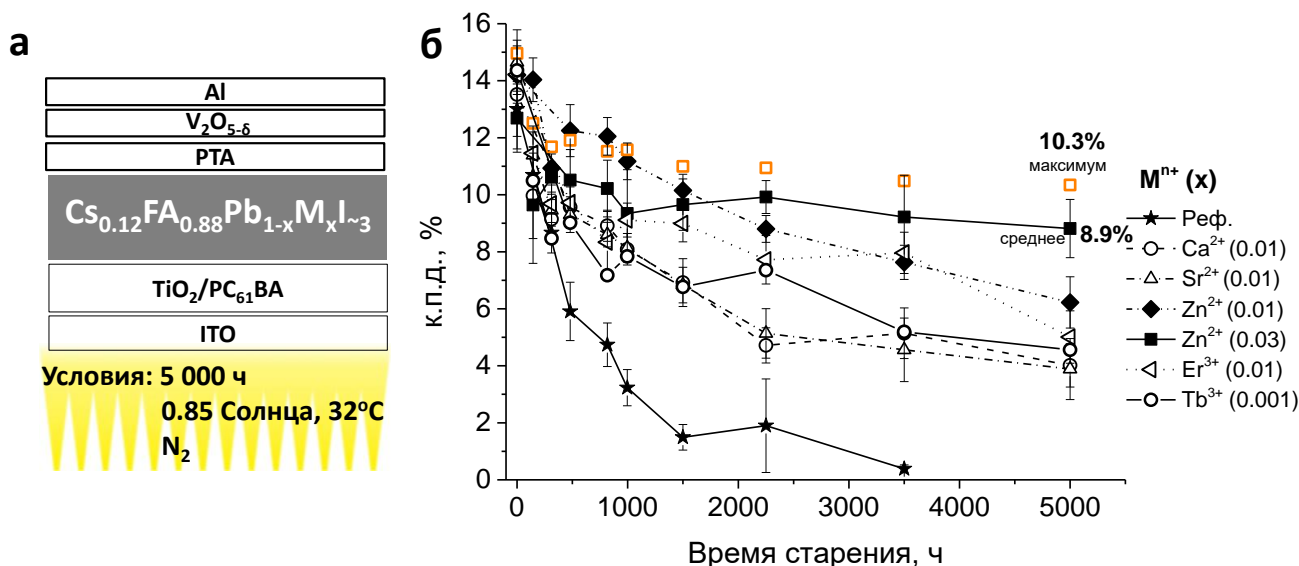


Рис. 12. Изучение эксплуатационной стабильности солнечных батарей на основе $Cs_{0.12}FA_{0.88}Pb_{1-x}M_xI_{-3}$: структура устройств (а) и эволюция их к.п.д. при облучении светом

6. Изучение фотостабильности пленок $Pb_{1-x}M_xI_{-2}$

Тонкие пленки $Pb_{1-x}M_xI_{-2}$ ($x=0,01$ и $0,05$), полученные из растворов на спин-коутере, облучали белым светом в таких же условиях, как и пленки гибридных перовскитов (85 мВт/см^2 , $32 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере N_2). Примеры динамики спектров поглощения пленок PbI_2 и $Pb_{0,95}Fe_{0,05}I_{-2}$ (рис. 13) показывают, что фотолиз PbI_2 обычно происходит с ускорением и сильно замедлен для состава с Fe^{2+} . Интересно, что все исследуемые заместители, кроме Hg^{2+} , улучшают фотостабильность пленок PbI_2 , что видно на рис. 13в по относительной оптической плотности A/A_0 при 360 нм после 400 ч облучения. Отметим, что за этот период сохраняется больше 50% оптической плотности в составах с Bi^{3+} , $Eu^{2+/3+}$, Pt^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} и Co^{2+} . Их стабилизирующее действие подтверждается также отсутствием рефлексов металлического свинца на рентгенограммах (рис. 13г), что должно быть связано с его малым количеством в составе пленки.

Сильное стабилизирующее действие катионов Bi^{3+} , $Eu^{2+/3+}$, Fe^{2+} и Co^{2+} на $Pb_{0,95}M_{0,05}I_{-2}$ хорошо коррелирует с накоплением PbI_2 при фотодеградации $MAPb_{0,99}M_{0,01}I_{-3}$ и $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I_{-3}$ ($M=Bi^{3+}$, $Eu^{2+/3+}$, Fe^{2+} , Co^{2+}). Таким образом, частичная замена Pb^{2+} в той или иной степени положительно влияет на фотостабильность не только перовскитной фазы, но и промежуточного продукта деградации PbI_2 , что должно уменьшать негативное влияние продуктов разложения на к.п.д. ПСБ в условиях эксплуатации.

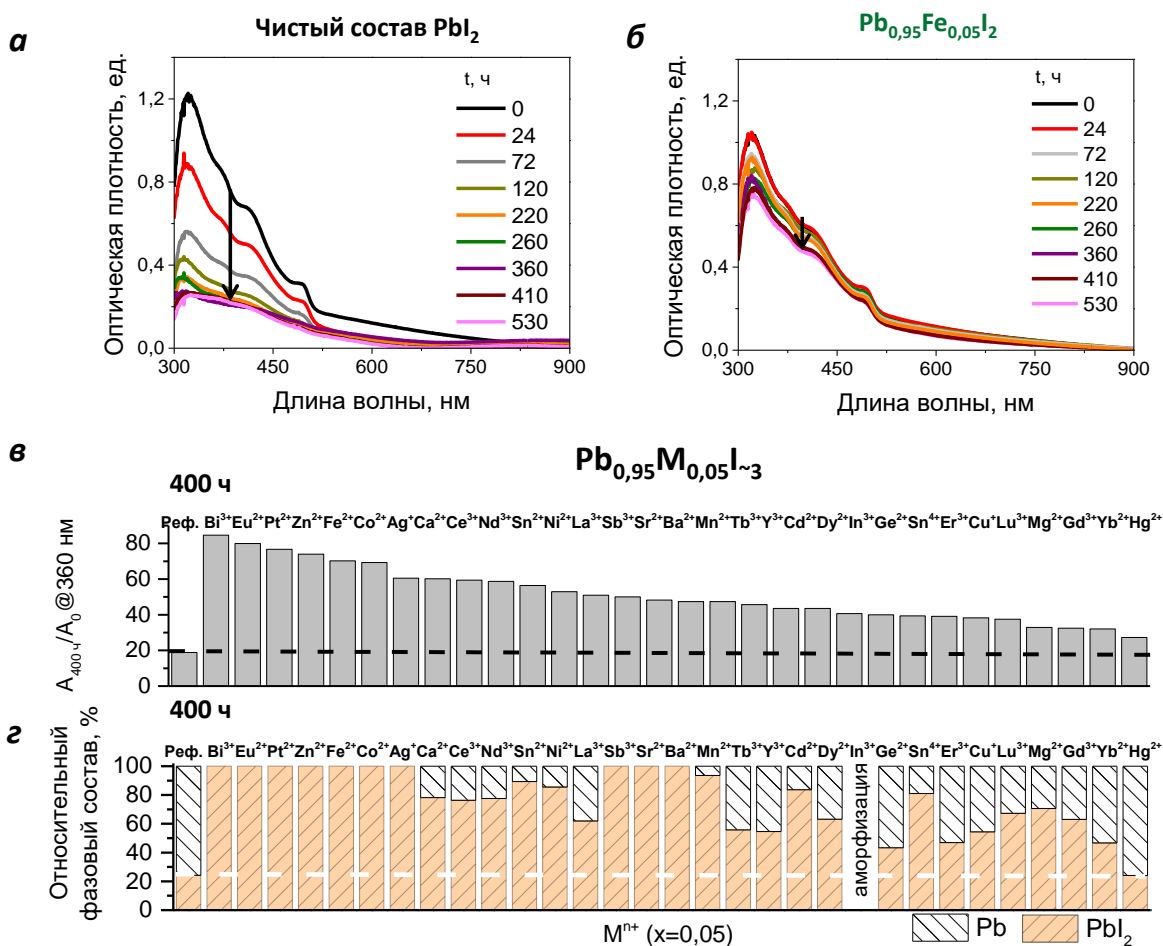


Рис. 13. Поведение спектров поглощения при облучении белым светом пленок PbI_2 (а) и $\text{Pb}_{0,95}\text{M}_{0,05}\text{I}_{-2}$ на примере $\text{M}=\text{Fe}^{2+}$ (б), относительная оптическая плотность после 400 ч облучения светом (в) и относительный фазовый состав облученных пленок по данным РФА (г)

7. Полностью неорганические материалы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$

Материалы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$, полученные при низкотемпературном отжиге

Известно, что фотоактивные фазы CsPbI_3 с узкой шириной запрещенной зоны, в частности, кубическая $\alpha\text{-CsPbI}_3$ и низкосимметричная орторомбическая $\gamma\text{-CsPbI}_3$ фазы, формируются лишь при высоких температурах около 300°C . При более низких температурах они термодинамически не стабильны, что приводит к их спонтанному переходу в широкозонную (желтую) орторомбическую модификацию $\delta\text{-CsPbI}_3$.

В данной работе установлено, что некоторые составы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ ($x=0,03-0,2$) способны формировать темную перовскитную фазу уже при $80-150^\circ\text{C}$, что указывает на их повышенную термодинамическую стабильность в сравнении с немодифицированным CsPbI_3 . Анализ спектров поглощения и фазового состава пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ ($x=0,05-0,2$) показал, что в случае замещения Pb^{2+} на такие катионы, как Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} , In^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$, Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{2+} , Er^{3+} , Yb^{2+} , Lu^{3+} и Pt^{2+} (в сумме 25 из 31), наблюдается образование темной фазы, которую можно отнести к структуре $\gamma\text{-CsPbI}_3$.

Обнаружено, что в полученных материалах катионы металлов находятся в составе вторичных фаз на границах и поверхности зерен, на что указывает (1) отсутствие изменения края полосы поглощения (рис. 14а), (2) изоструктурность полученных материалов $\gamma\text{-CsPbI}_3$ (рис. 14б) и (3) неоднородное распределение M^{n+} в пленках, что показано при элементном

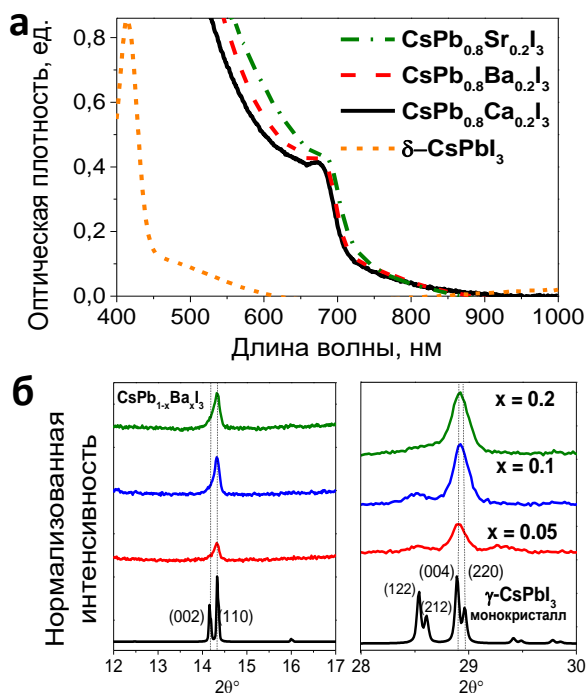


Рис. 14. Спектры поглощения пленок $\text{CsPb}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{I}_3$ с $\text{M}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ (а). Увеличенные фрагменты рентгенограмм пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{VaxI}_3$ ($x = 0,05, 0,10$ и $0,20$), сопоставленные с литературными данными для структуры $\gamma\text{-CsPbI}_3$ (б)

для солнечных батарей (с 10% Ba^{2+} получен к.п.д. 11,4% и внешняя квантовая эффективность (EQE) до 85%), тогда как CsPbI_3 обеспечивает только к.п.д. 6,5% в тех же условиях.

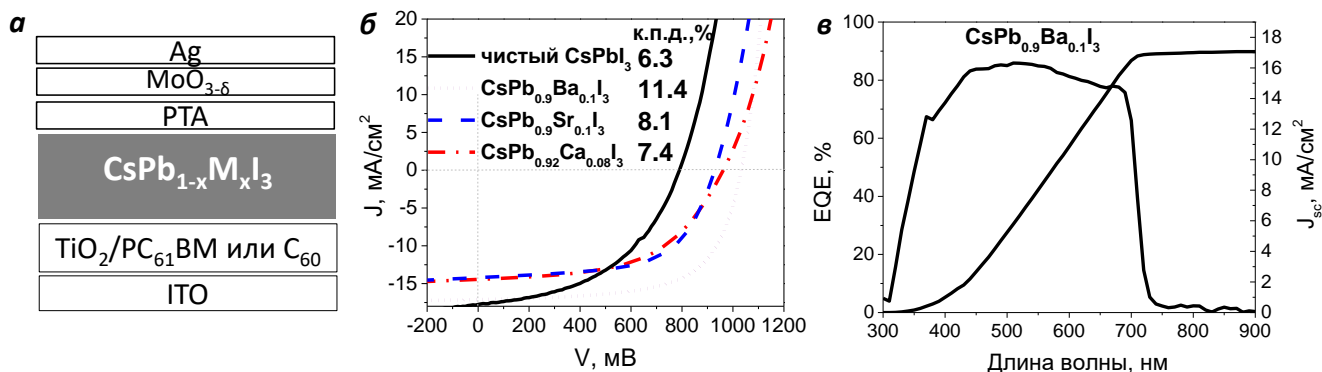


Рис. 15. Структура солнечных элементов типа n-i-p для исследования CsPbI_3 и $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ (а). J - V кривые некоторых лучших устройств на основе CsPbI_3 , $\text{CsPb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{I}_3$, $\text{CsPb}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{I}_3$, $\text{CsPb}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{I}_3$, (б). Спектр EQE устройств на основе $\text{CsPb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{I}_3$ (в)

Концентрация x оказывает большое влияние на стабильность пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$. На рис. 16 показаны зависимости A_t/A_0 при 650 нм в ходе облучения светом материалов со всеми заместителями M^{n+} с оптимальным содержанием, позволяющим получить $\gamma\text{-CsPbI}_3$ в диапазоне 100-200 $^\circ\text{C}$. Отсутствие каких-либо изменений в оптических характеристиках пленок должно давать величину A_t/A_0 , близкую 1. Уменьшение оптической плотности свидетельствует об образовании в материале нефотоактивной желтой модификации δ . Видно, что не испытывают фазовых изменений и выраженной рекристаллизации в течение ~ 1000 ч составы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ с

картировании с помощью EDS. Способность катионов металлов стабилизировать γ -фазу $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ сильно зависит от степени замещения (x): формирование темной пленки наблюдается только при высоких $x > 0,025$ или $> 0,05$. Показано также, что оптимальный диапазон замещения свинца для образования фотоактивной пленки зависит от выбора катиона металла.

Полученные $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ с $\text{M} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ и Gd^{3+} были исследованы в качестве материалов активного слоя в солнечных элементах со структурой n-i-p (FTO/ TiO_2 / PC_{61}BM /перовскит/PTA/ $\text{MoO}_{3.6}$ /Ag) (рис. 15). Для сравнения изготовлены контрольные солнечные элементы с немодифицированным CsPbI_3 , полученным при 350 $^\circ\text{C}$. Нижележащий электрон-транспортный слой PC_{61}BM был заменен на пленки C_{60} , которые более устойчивы термически. Составы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$, полученные из растворов при низкотемпературном отжиге, показывают приемлемые характеристики и могут быть перспективными фотоактивными материалами

Dy^{2+} ($x=0,3$) и Lu^{3+} ($x=0,1$), в течение 2000 ч - с Er^{3+} ($x=0,05$) и Nd^{3+} ($x=0,1$) и в течение 6000 ч - с Yb^{2+} ($x=0,1$).

М (Уровень замещения):

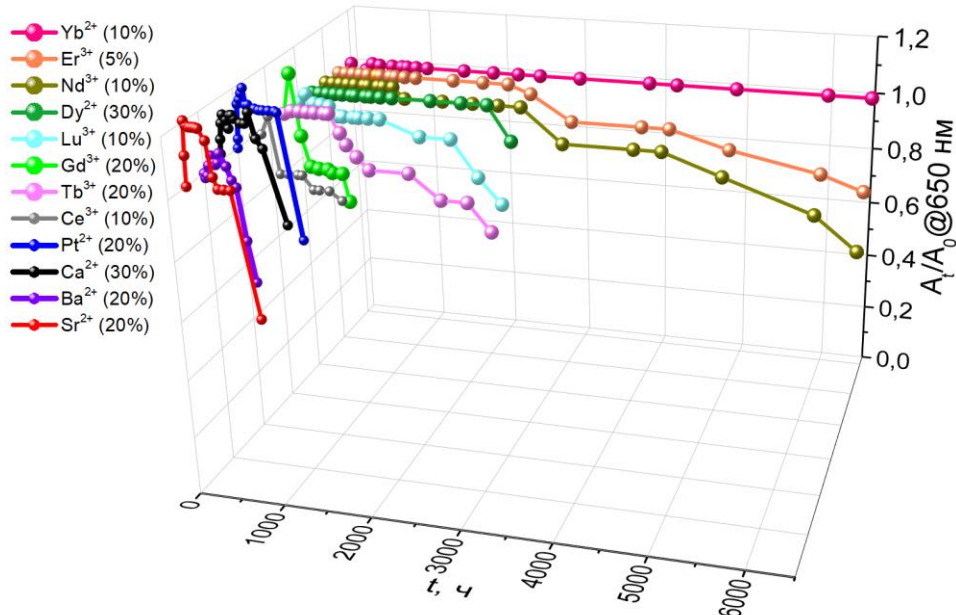


Рис. 16. Эволюция оптической плотности при 650 нм (A_t/A_0) при облучении светом (мощность 85 ± 3 мВт/см², $T=50 \pm 2^\circ\text{C}$, N_2) для пленок наиболее перспективных составов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-3}$, полученных при низкотемпературном отжиге

Материалы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-3}$, полученные при высокотемпературном отжиге

Нагрев пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-3}$ выше верхней границы температурного диапазона их устойчивости (варьируется в пределах $120\text{-}200^\circ\text{C}$) приводит к их пожелтению. Путем систематического скрининга 31 катиона металлов был найден ряд систем $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-3}$ ($0,05 < x < 0,2\text{-}0,5$), которые способны снова формировать темную фотоактивную фазу при $320\text{-}380^\circ\text{C}$. Оптимальными заместителями свинца выступают катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$, Ba^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Bi^{3+} , Dy^{2+} , Tb^{3+} , Yb^{2+} , Er^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} и Lu^{3+} (в сумме 19). Введение в состав пленок остальных 11 катионов не позволяет получить черную фазу в тех же условиях.

Анализ спектров поглощения методом Тауца показал, что среди всех высокотемпературных фотоактивных материалов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-3}$ сильно выделяются системы с катионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Eu^{2+} . Увеличение содержания указанных катионов приводит к значительному смещению края поглощения от 709 нм до 585 нм с изменением цвета пленок с черного на красный при $x=0,2\text{-}0,3$ и оранжевый при $x=0,4\text{-}0,5$ (рис. 17а). Зависимость оптической E_g от уровня замещения свинца практически линейна (рис. 17б). Отклонение от линейности, наблюдаемое в некоторых случаях, связано с неравномерным распределением катионов M^{2+} в структуре материала. Связь E_g с составом пленок дополнительно подтверждается смещением максимума ФЛ в сторону меньших длин волн при увеличении концентрации замещающих катионов.

Для дополнительного подтверждения внедрения катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Eu^{2+} в позицию Pb^{2+} в перовскитной кристаллической решетке был выполнен твердофазный синтез порошков $\text{CsPb}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{I}_3$ (Ca^{2+} , Sr^{2+} и Eu^{2+}) и референсного CsPbI_3 в ампулах с атмосферой N_2 . В этом случае перовскитная фаза формировалась при $\sim 450\text{-}550^\circ\text{C}$. Полученные порошки $\text{CsPb}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{I}_3$ имеют цвета красных оттенков в отличие от черного порошка CsPbI_3 , что связано с включением

катионов $M=Ca^{2+}$, Sr^{2+} и Eu^{2+} в структуру перовскита. Положения рефлексов на рентгенограммах всех порошков совпадают с таковым для черной γ -фазы $CsPbI_3$, что говорит о том, что полученные фазы изоструктурны (рис. 17в). Отсутствие какого-либо видимого смещения рефлексов, вероятно, связано с близостью радиусов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Eu^{2+} и Pb^{2+} .

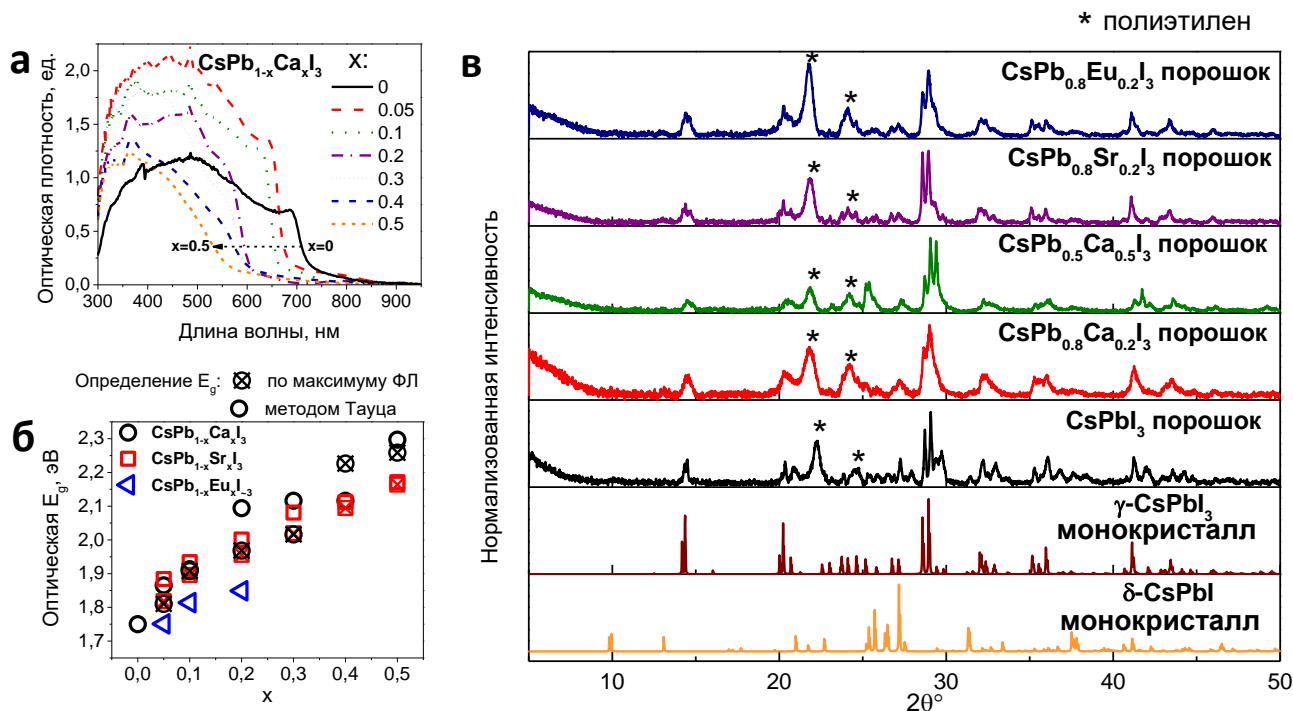


Рис. 17. Оптоэлектронные свойства и дифрактограммы $CsPb_{1-x}M_xI_3$ (Ca^{2+} , Sr^{2+} и Eu^{2+}), полученных при высокотемпературном отжиге: эволюция спектров поглощения в зависимости от уровня замещения Pb^{2+} на примере пленок с $M = Ca^{2+}$ (а), зависимость E_g , оценённых методом Тауца и по длине волны максимума ФЛ, от степени замещения (б) и рентгенограммы порошков, полученных твердофазным синтезом, в сравнении с данными для γ/α - $CsPbI_3$ (в)

Метод спин-коутинга с последующим отжигом, используемый нами для изготовления пленок $CsPb_{1-x}M_xI_3$ из растворов, обеспечивал неоднородное покрытие подложки, что приводило к короткому замыканию электродов солнечных элементов. Для получения морфологически более качественных пленок был успешно применен метод термического испарения. Для этого повторялся десять раз цикл поочередного напыления в вакууме тонких пленок CsI , CaI_2 и PbI_2 из трех источников до достижения общей толщины ~ 150 нм. Толщины каждого из йодидов металлов были рассчитаны с учетом различия их плотностей и стехиометрии получаемого перовскита и были откалиброваны с использованием атомно-силовой микроскопии. Полное диффузионное перемешивание исходных йодидов достигалось при кратковременном отжиге пленок при $320^\circ C$. Составы, полученные термическим испарением и спин-коутингом, обладают сходными оптическими и структурными характеристиками.

Исследование фотовольтаических свойств материалов, полученных термическим испарением, проводилось в структуре солнечных элементов ИТО/ TiO_2/C_{60} /перовскит/РТА/ $V_2O_{5.8}$ /Ag. Составы $CsPb_{0.95}Ca_{0.05}I_3$ и $CsPb_{0.9}Ca_{0.1}I_3$ обеспечили наиболее высокие к.п.д. 9,0 и 9,8%, соответственно, а также квантовую эффективность до 78%, что сопоставимо с референсными устройствами на основе $CsPbI_3$. Эти характеристики являются весьма обнадеживающими учитывая большую ширину запрещенной зоны модифицированных

материалов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$. Кроме того, эффективность устройств имеет потенциал для дальнейшего улучшения за счет совершенствования технологии их изготовления.

Исследование фотостабильности материалов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$, полученных при низкотемпературном отжиге, показало, что наиболее перспективны составы с Yb^{2+} (стабильны в течение 6000 ч), Er^{3+} и Nd^{3+} (2000 ч), Dy^{2+} и Lu^{3+} (1000 ч).

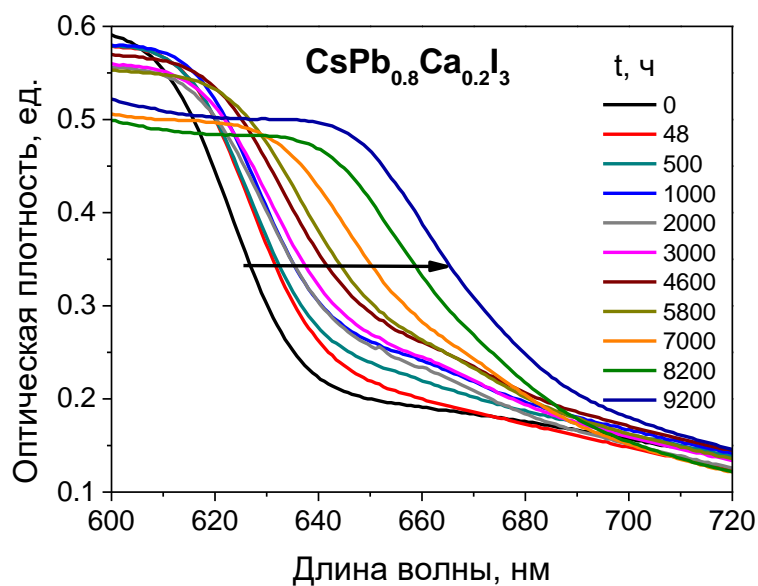


Рис. 18. Демонстрация фазовой сегрегации по катионам типа В: изменение края полосы поглощения пленки $\text{CsPb}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{I}_3$, полученной при высокотемпературном отжиге, в ходе облучения

Среди материалов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$, полученных при высокотемпературном отжиге, наиболее устойчивы к воздействию света составы с катионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} , Dy^{2+} , Bi^{3+} и Pt^{2+} : их пленки сохраняют практически исходную оптическую плотность в течение >1500 ч непрерывного облучения. Тем не менее, динамика края полосы поглощения пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ и Sr^{2+}) указывает на уникальную фазовую сегрегацию по катионам типа В с образованием в конечном итоге $\gamma\text{-CsPbI}_3$ и неперовскитной фазы (вероятно, CsMI_3), содержащей катионы Ca^{2+} или Sr^{2+} (рис. 18).

Стабильность комплексных галогенидов свинца при воздействии γ -лучей

При исследовании радиационной стойкости перовскитных пленок использовался источник γ -лучей ^{60}Co с активностью 7,4 кГр/ч, температура в камере с образцами составляла 42°C , образцы были в герметичной упаковке с исходной атмосферой азота.⁶ В качестве пластиковой подложки для перовскитных пленок был использован полиэтилентерефталат (PET), обладающий сравнительно высокой радиационной стойкостью: понижение оптического пропускания при облучении происходит только в коротковолновом диапазоне.

Полученные результаты позволили получить более полное представление о процессе фазового разделения $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ на черные полиморфы $\alpha\text{-FAPbI}_3$ и $\gamma\text{-CsPbI}_3$. Чистая γ -фаза CsPbI_3 имеет низкую термическую устойчивость, из-за чего в условиях эксперимента при 42°C испытывает переход в желтую δ -фазу. Данный процесс сопровождается скачкообразным снижением оптической плотности пленок в диапазоне 450-800 нм (рис. 19а). Смещение края поглощения в сторону больших длин волн при накоплении материалом дозы 2000 кГр свидетельствует об образовании фазы $\alpha\text{-FAPbI}_3$, E_g которой меньше, чем для $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$. При высоких дозах на рентгенограммах обнаруживаются также сигналы металлического свинца, которые коррелируют с образованием в пленках многочисленных пор, которые, вероятно, связаны с разложением материала и образованием органических летучих продуктов.

Показано, что в материалах $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_3$ с низкой долей катионов металлов (M^{n+}) около 1 мол. % значительно замедлен процесс фазовой сегрегации и образование металлического свинца по сравнению с $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$. Как видно из рис. 19б, один из

⁶ Облучение пленок γ -излучением проводили к.х.н. Куц П.П., д.х.н. Кирухин Д.П. и к.х.н. Кичигина Г.А.

стабильных материалов с катионами Mg^{2+} сохраняет исходную оптическую плотность в пленках во всем диапазоне длин волн после получения дозы 5500 кГр. Замедление фазовой сегрегации в $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Mg_{0,01}I_3$ подтверждается отсутствием изменений в спектрах поглощения и в морфологии пленок при облучении дозами до 5500 кГр. Положительное влияние введения в состав катионов Mg^{2+} подтверждают и данные ближнепольной инфракрасной спектроскопии⁷. Наблюдается значительно более однородное распределения катиона FA^+ в пленках $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Mg_{0,01}I_3$ после облучения дозой 3000 кГр по сравнению с немодифицированными пленками $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$. Обратный сценарий наблюдался для пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Sb_{0,01}I_{3-x}$, для которых наблюдается потеря катиона FA^+ по всей поверхности, вероятно, из-за протекающего радиолиза. На рис. 19в показана динамика изменения фазового состава пленок в ходе облучения. Видно, что катионы Mg^{2+} также замедляют образование металлического свинца. Систематическое изучение радиационной стойкости пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I_{3-x}$ с разными катионами металлов показало, что фазовое разделение фотоактивного материала и образование Pb^0 также подавляется при замене 1% Pb^{2+} на катионы Dy^{2+} , Pt^{2+} , Co^{2+} и Ba^{2+} .

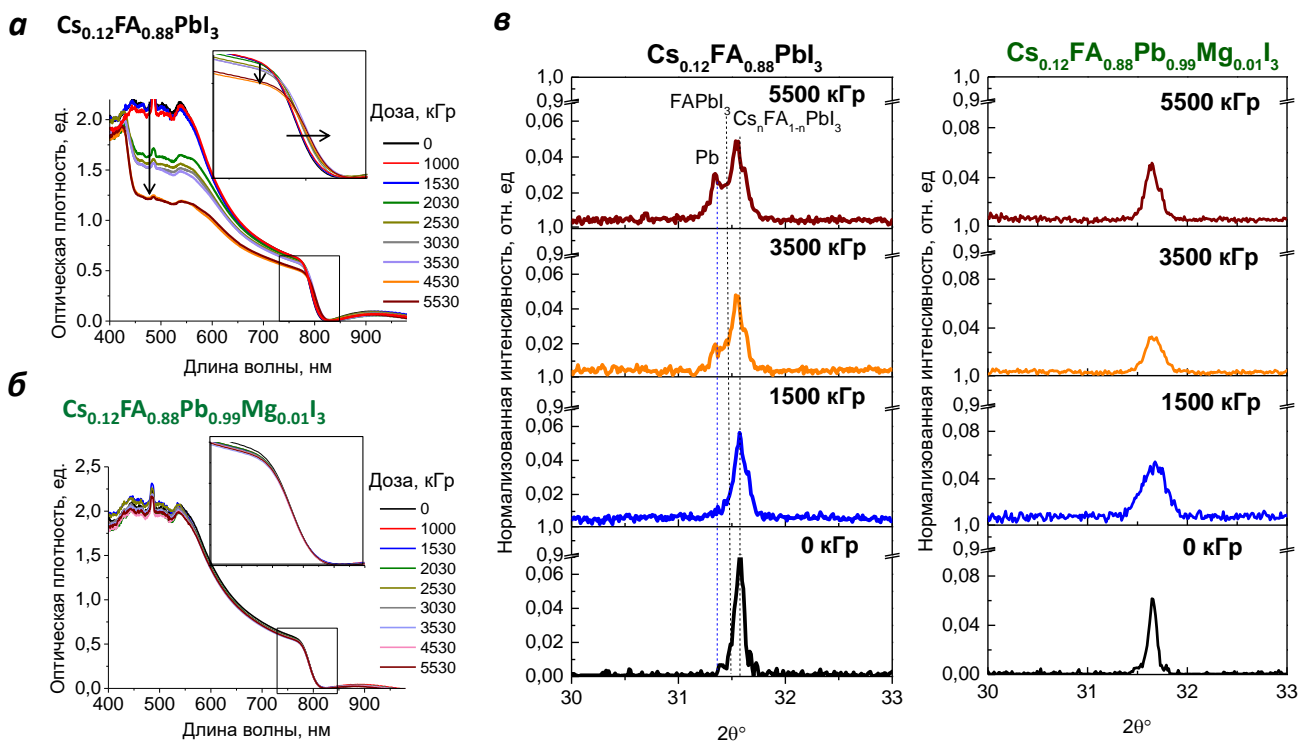


Рис. 19. Динамика изменения спектров поглощения (а-б) и рентгенограмм (в) пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ и $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Mg_{0,01}I_3$ в ходе γ -облучения до ~ 5500 кГр

ВЫВОДЫ

1. Проведено первое систематическое исследование обширного ряда систем $APb_{1-x}M_xI_{3-x}$ ($A=MA^+$, Cs^+ , или $(Cs_{0,12}FA_{0,88})^+$) с частичной заменой Pb^{2+} на широкий ряд катионов металлов (M^{n+} , всего 31). Детальный анализ параметров кристаллической решетки, спектров поглощения и фотолюминесценции полученных материалов позволил установить катионы способные к внедрению в перовскитную кристаллическую решетку в положении Pb^{2+} и системы, в которых катионы M^{n+} локализуются в составе отдельных фаз, т.е. они приобретают композитную структуру. В частности, показано, что частичная замена Pb^{2+} на катионы металлов M^{n+} (25

⁷ ИК-Фурье микроскопия проведена совместно с к.ф.-м.н. Емельяновым Н.А.

систем) позволяет получить черный γ -полиморф CsPbI_3 при низкотемпературном отжиге за счет образования составов композитной природы.

2. Установлена возможность замещения Pb^{2+} катионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Eu^{2+} с образованием перовскитных фаз $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ в условиях высокотемпературного отжига. Для систем $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}$ и Sr^{2+}) обнаружен уникальный процесс: фотоиндуцированное разделение фаз по катиону В с образованием доменов, насыщенных катионами M^{2+} (вероятно CsMI_3), и Pb^{2+} (состав близок к γ - CsPbI_3).

3. Исследование фотохимической стабильности полученных материалов $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-3}$ позволило определить составы, устойчивость которых на свету значительно выше по сравнению с их немодифицированными аналогами APbI_3 (Zn^{2+} , Tb^{3+} , и др.). Положительный эффект достигается с помощью двух комплементарных вариантов модификации - как с использованием встраивающихся в кристаллическую решетку материала катионов (Tb^{3+} , Gd^{3+} , и др.), так и для систем, в которых M^{n+} локализуются в отдельных фазах (Hg^{2+} , Zn^{2+} , и др.), которые позволяют залечивать дефекты в структуре перовскитных зерен и на их поверхности (в т.ч. межзеренных границах). Фотодеградация $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ сопровождается разделением фаз по катионам типа А с образованием FAPbI_3 и CsPbI_3 ; этот процесс замедляется или полностью блокируется при модификации материала некоторыми катионами M^{n+} (Nd^{3+} , Zn^{2+} , и др.).

4. Показано, что подход, основанный на частичном замещении свинца на катионы других металлов, эффективен не только для повышения фотостабильности, но и радиационной стойкости. Пленки $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-3}$ (Mg^{2+} , Dy^{2+} , Pt^{2+} , Co^{2+} и Ba^{2+}) показали значительно большую стабильность при воздействии γ -лучей с дозой до 5 МГр по сравнению с $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$, что связано с подавлением радиолиза с образованием отдельных фаз FAPbI_3 , CsPbI_3 и металлического Pb.

5. Установлена закономерность между составом полученных пленок $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-3}$ и изменением их оптоэлектронных свойств, а также морфологии при введении в состав замещающих катионов M^{n+} . Для ряда полученных систем $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-3}$ достигнуты более высокие характеристики в перовскитных солнечных элементах, что связано с увеличением размеров зерен, залечиванием поверхностных дефектов (Ba^{2+} и Hg^{2+} в случае MAPbI_3 ; Ba^{2+} и Ag^+ в случае $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$) и внедрением катионов в структуру перовскита (Ca^{2+} , Sr^{2+} и Er^{3+} в случае $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$). В последнем случае повышение к.п.д. связано с увеличением E_g образующихся фаз, что ведет к росту напряжения холостого хода устройств.

Перспективы дальнейшей разработки темы состоят в поиске оптимального способа получения качественных перовскитных пленок, что должно повысить фотовольтаические характеристики и стабильность ПСБ. В частности, катионы металлов, которые не внедряются регулярно в перовскитную структуру и концентрируются на границах зерен, могут оказать более эффективное стабилизирующее действие при применении других способов модификации ими материала, заранее направленных на их преимущественное расположение на поверхности в виде йодидов или других фаз А-М-Х (А - органические катионы, Cs^+ , Rb^+ и другие; Х - галогенид-ионы).

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных журналах, индексируемых WoS и Scopus:

1. **Ustinova M.I.**, Mikheeva M.M., Shilov G. V., Dremova N.N., Frolova L., Stevenson K.J., Aldoshin S.M., Troshin P.A. Partial Substitution of Pb^{2+} in CsPbI_3 as an Efficient Strategy to Design Fairly Stable All-Inorganic Perovskite Formulations // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2021.

– Т. 13. – № 4. – С. 5184-5194.

2. Akbulatov A.F., **Ustinova M.I.**, Gutsev L., Tsarev S.A., Dremova N.N., Zhidkov I., Luchkin S.Y., Ramachandran B.R., Frolova L., Kurmaev E.Z., Stevenson K.J., Aldoshin S.M., Troshin P.A. When iodide meets bromide: Halide mixing facilitates the light-induced decomposition of perovskite absorber films // Nano Energy. – 2021. – Т. 86. – С. 106082.
3. Akbulatov A.F., **Ustinova M.I.**, Shilov G. V., Dremova N.N., Zhidkov I.S., Kurmaev E.Z., Frolova L.A., Shestakov A.F., Aldoshin S.M., Troshin P.A. Temperature Dynamics of MAPbI₃ and PbI₂ Photolysis: Revealing the Interplay between Light and Heat, Two Enemies of Perovskite Photovoltaics // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2021. – Т. 12. – № 18. – С. 4362-4367.
4. Kuznetsov I.E., Kuznetsov P.M., **Ustinova M.I.**, Zakirov K.E., Troshin P.A., Akkuratov A. V. Novel (X-DADAD)_n Polymers with Phenylene and Fluorene Blocks as Promising Electronic Materials for Organic and Perovskite Solar Cells // physica status solidi (a). – 2021. – Т. 218. – № 7. – С. 2000816.
5. Tepliakova M.M., Mikheeva A.N., Frolova L.A., Boldyreva A.G., Elakshar A., Novikov A. V., Tsarev S.A., **Ustinova M.I.**, Yamilova O.R., Nasibulin A.G., Aldoshin S.M., Stevenson K.J., Troshin P.A. Incorporation of Vanadium(V) Oxide in Hybrid Hole Transport Layer Enables Long-term Operational Stability of Perovskite Solar Cells // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – Т. 11. – № 14. – С. 5563-5568.

Патенты

1. Патент № 2788942 Российская Федерация. Фотовольтаическое устройство с перовскитным фотоактивным слоем и неорганическим пассивирующим покрытием на основе галогенидов металлов и способ изготовления этого устройства : № 2021104992 : заявл. 26.02.2021 : опубл. 26.01.2023 / С. Л. Никитенко, Л. А. Фролова, **М. И. Устинова**, С. М. Алдошин, П. А. Трошин. – 38 с.
2. Патент № 2789133 Российская Федерация. Сопряженный полимер на основе замещенного флуорена, бензотиадиазола и тиофена и его применение в качестве дырочно-транспортного материала в перовскитных солнечных батареях : № 2021104991 от 26.02.2021 : опубл. 30.01.2023 / И. Е. Кузнецов, **М. И. Устинова**, С. М. Алдошин, П. А. Трошин. – 14 с.