

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ  
ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ФИЦ ПХФ И МХ РАН)**

*На правах рукописи*

**Устинова Марина Игоревна**


**Инженерия состава и кристаллической структуры комплексных  
галогенидов свинца для повышения стабильности и эффективности  
перовскитных солнечных батарей**

Специальность 1.4.4 – Физическая химия

**Научный доклад**

**Об основных результатах научно-квалификационной работы  
(диссертации)**

Научный руководитель:  к.х.н. Трошин Павел Анатольевич

Рецензент:  к.х.н. Фролова Любовь Анатольевна

Рецензент:  к.ф.-м.н. Бабенко Сергей Дмитриевич

**Черноголовка, 2023**

## Введение

### Актуальность работы

Комплексные галогениды свинца, принадлежащие к структурному типу перовскита  $AMX_3$  (где  $A = Cs, MA^+, FA^+$ ;  $M = Pb$ ;  $X=I, Cl, Br$ ), уже близки к внедрению в зеленую энергетику благодаря разработке на их основе высокоэффективных солнечных батарей, рекордный к.п.д. которых уже составил 25,8% [1]. Фотовольтаические характеристики данных материалов имеют высокую устойчивость к дефектам решетки [2], благодаря чему они не требуют высокой очистки и могут легко наноситься на многие поверхности из растворов, что служит важным преимуществом и отличает их от кремниевых солнечных панелей. Недавние исследования показали, что в условиях открытого космоса перовскитные солнечные батареи способны вырабатывать в десятки раз больше энергии в пересчете на единицу массы, чем обычные кремниевые солнечные панели [3]. 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 стабильностью к воздействию света остается актуальной задачей.

Известны комбинации ионов типа  $A$  и  $X$ , которые сильно повышают фотостабильность этих материалов, но, к сожалению, она все еще не достаточна. Частичная или полная замена свинца в фотоактивной системе  $APbX_3$  может открыть совершенно новые возможности для управления их свойствами, однако эта область в настоящее время мало изучена. Например, при полной замене  $Pb^{2+}$  в  $APbX_3$  (где  $A = Cs, MA^+, FA^+$ ;  $X = I, Cl, Br$ ) сохранение перовскитной структуры возможно с очень ограниченным выбором катиона  $M^{2+}$ . 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% [4]. В подавляющем большинстве структура бессвинцовых перовскитоподобных комплексов, например на основе  $Ge^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Sn^{4+}$  и  $Ti^{4+}$ , имеет 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%. [5]. Таким образом, достижение приемлемых к.п.д. устройств на основе бессвинцовых перовскитных или перовскитоподобных систем пока является нерешенной задачей.

Компромиссным подходом может стать частичное замещение свинца на катионы других металлов. При этом, как правило, исследования ограничиваются изучением влияния частичной замены  $Pb^{2+}$  на  $M^{n+}$  в перовскитах  $APbI_3$  или их модификации добавками  $MX_n$  в сверхстехиометрических концентрациях на эффективность ПСБ. Проблеме исследования стабильности таких материалов уделяется крайне мало внимания. Нет публикаций, в которых были бы описаны экспериментальные доказательства внедрения легирующих катионов в структуру йодидных перовскитов  $APbI_3$  [6].

Таким образом, в настоящее время отсутствуют систематические исследования влияния замещения свинца другими катионами металлов на структурные и оптоэлектронные свойства материалов, а также их фазовую фотостабильность. Кроме того, важную роль играет выбор оптимальной методологии изготовления исследуемых составов, а также изучение их фотостабильности в условиях с контролируемой инертной атмосферой без контакта с влагой и кислородом воздуха для обеспечения надежных и

воспроизводимых данных об истинной (не связанной с действием агрессивной атмосферы) стабильности исследуемых материалов.

Дополнительно, большой интерес представляют исследования устойчивости комплексных галогенидов свинца с частичным замещением свинца на другие катионы при воздействии радиации. Так как ионизирующее  $\gamma$ -излучение является одним из наиболее высокоэнергетических воздействий в околоземной орбите, то важно приблизиться к пониманию механизмов деградации свинцово-галогенидных перовскитов под действием гамма-излучения и оценить применимость стратегии частичной замены свинца для улучшения их радиационной стойкости.

### Цели и задачи работы

Целью данной диссертационной работы является систематическое изучение замещения  $Pb^{2+}$  в комплексных галогенидах свинца серией из 31 катиона металлов ( $Sn^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Dy^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$ ,  $Eu^{2+/3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{2+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$  и  $Cu^+$ ) для выявления их влияния на структуру, фотовольтаические свойства и стабильность перовскитных пленок к воздействию света и  $\gamma$ -излучения.

В ходе работы выполнялись следующие задачи:

1. Получение различными методами (спин-коутинг, термическое испарение в вакууме, твердофазный синтез) и режимами отжига пленочных материалов общего состава  $APb_{1-x}M_xI_{3-x}$  с частичной заменой  $Pb^{2+}$  на 31 катион других металлов ( $M^{n+}$ ) в трех перовскитных составах ( $MAPbI_3$ ,  $CsPbI_3$  и  $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ ) для установления влияния  $M^{n+}$  на изменение структуры, оптических и оптоэлектронных свойств и выявления катионов металлов, способных встраиваться в структуру перовскита;
2. Установление влияния частичной замены  $Pb^{2+}$  на  $M^{n+}$  на фотовольтаические свойства, включающее тестирование составов  $APb_{1-x}M_xI_{3-x}$  в качестве активного слоя солнечных батарей;
3. Исследование фотостабильности новых пленочных материалов  $APb_{1-x}M_xI_{3-x}$  для выделения их наиболее перспективных составов;
4. Исследование влияния катионов металлов  $M^{n+}$  на стабильность  $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$  к облучению  $\gamma$ -лучами.

### Научная новизна

Впервые проведено систематическое исследование влияния частичного замещения  $Pb^{2+}$  серией из 31 катионов металлов на структуру и оптические свойства перовскитных систем  $APb_{1-x}M_xI_{3-x}$  ( $A=MA^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Cs_{0,12}FA_{0,88}$ ),  $M$  – катионы металлов) и показана возможность образования ряда новых фаз  $APb_{1-x}M_xI_{3-x}$ . Внедрению катионов металлов в фазы  $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_{3-x}$  иногда препятствует сегрегация перовскита по катионам типа  $A$  при формировании материала из растворов. Найдено, что кроме катионов  $Sn^{2+}$ , частичное внедрение которых приводит к сильному уменьшению ширины запрещенной зоны, аналогичная, но менее выраженная тенденция характерна для  $Bi^{3+}$ , тогда как внедрение большинства катионов металлов приводит к ее увеличению.

Найдено, что модификация состава с помощью частичной замены  $Pb^{2+}$  на ряд катионов других металлов (25 катионов) является способом стабилизации фотоактивной орторомбической  $\gamma$ -фазы  $CsPbI_3$  при относительно низких температурах 100-200°C, тогда как не модифицированный состав  $CsPbI_3$  может быть получен в виде черного полиморфа только при  $T > 330^\circ C$ . В основе этого эффекта стоит образование вторичных 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 могут обеспечить высокие характеристики перовскитных солнечных батарей. Доказано, что катионы  $Hg^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  улучшают фотовольтаические параметры солнечных батарей на основе  $MAPbI_3$  благодаря пассивации поверхностных дефектов без однородного внедрения в решетку перовскита. 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 этого эффекта с концентрационной зависимостью  $V_{OC}$  и ШЗЗ образующихся фаз.

Показано, что оба вида воздействия на фазу  $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ , облучение белым светом и  $\gamma$ -лучами, приводит не только к ее разложению на  $PbI_2$  или  $Pb$ , но и к сегрегации перовскита по положению катионов типа А на фазы  $\gamma/\delta$ - $CsPbI_3$  и  $\alpha$ - $FAPbI_3$ . Для галогенидных перовскитов впервые наблюдался такой эффект как фазовая сегрегация по положению катионов типа В при воздействии белого света на примере полученных фаз  $CsPb_{1-x}M_xI_{-3}$  с  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ . Впервые доказано, что фактическое включение катионов металлов в решетку перовскита и формирование композитоподобной структуры представляют собой два мощных способа повышения стабильности перовскитов к воздействию белого света и  $\gamma$ -излучения. Выделены катионы металлов, частичная замена которыми  $Pb^{2+}$ , наиболее перспективна для продления фотохимической и радиационной стабильности перовскитных материалов.

**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. С практической точки зрения показано, что модификация перовскитов  $APbI_3$  частичной заменой свинца может быть использована для управления (1) оптоэлектронными свойствами материала, (2) внутренней стабильностью перовскитных пленок и (3) их наноразмерной морфологией, а также как (4) фотовольтаическими свойствами. Таким образом, получены экспериментальные данные, которые можно использовать для направленного дизайна стабильных и эффективных перовскитных материалов.

#### Методология и методы исследования

Пленки  $APb_{1-x}M_xI_{-3}$  ( $A=Cs^+$ ,  $MA^+$  и  $(Cs_{0,12}FA_{0,88})^+$ ) наносились на спин-коутере из растворов. В этом случае достигается однородная покрываемость пленкой подложки. Так как полностью неорганический перовскит  $CsPbI_3$  отличается от гибридных составов высокой термической устойчивостью, то для получения пленок  $CsPb_{1-x}M_xI_{-3}$  использовался также высокотемпературный отжиг. Их более высокое морфологическое качество было достигнуто с применением термического испарения в вакууме, что позволило значительно повысить к.п.д. солнечных элементов.

Формируемость твердых растворов  $MAPb_{1-x}M_xI_{-3}$  была доказана, используя три критерия: это (1) изменение параметров тетрагональной решетки перовскитной фазы, определяемое с помощью рентгенофазового анализа пленок, (2) изменение ширины запрещенной зоны, определяемое методом Тауца по оптическим спектрам поглощения, и (3) сопутствующий сдвиг длины волны максимума ФЛ относительно референсных

образцов, представляющих собой чистую фазу  $\text{MAPbI}_3$ . Так как оптические методы более удобны для наших экспериментов, внедрение катионов металлов в перовскиты  $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$  ( $\text{A} = (\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})^+$  и  $\text{Cs}^+$ ) определялось по второму и третьему критерию.

Исследование стабильности к воздействию света полученных материалов проводилось в перчаточном боксе с контролируемой инертной атмосферой. Для этого образцы облучались светом со спектром, близким к AM 1,5 G. Исследование стабильности под действием  $\gamma$ -радиации проводилось в уникальной установке с источником  $^{60}\text{Co}$  (активность 7,4 кГр/ч) и контролируемой температурой. В эксперименте суммарные дозы радиации были значительно увеличены относительно накапливаемых за 20 лет эксплуатации в космосе (10 кГр) для лучшего проявления эффектов, которые плохо обнаруживаются при низких дозах. Динамика разложения перовскитов отслеживалась по спектрам поглощения. Степень деградации гибридных перовскитов дополнительно подтверждалась по наличию продуктов разложения ( $\text{PbI}_2$  и  $\text{Pb}$ ), определяемых с помощью рентгенофазового анализа, и разрушению морфологии по снимкам сканирующей электронной микроскопии.

Сегрегация перовскита по катионам типа А обнаруживалась с помощью рентгенофазового анализа, ближнепольной ИК-Фурье-микроскопии, картированием элементов с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, оптической и фотолюминесцентной спектроскопии.

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

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность результатов обеспечивается привлечением ряда физико-химических методов и подтверждается воспроизводимостью данных. Часть работы была представлена на конкурсе имени С. М. Батурина (Черноголовка, 2023), где заняла второе призовое место; награждена грамотой за лучшую презентацию на международной конференции 4<sup>th</sup> Moscow Autumn Perovskite Photovoltaic International Conference (MAPPIC-2022), Москва, 2022; получила награды за лучшие постеры на конференциях The 2nd School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV20, 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 подготовлены 5 публикаций в рецензируемых научных журналах, входящем в перечень ВАК Министерства образования и науки РФ и в библиографическую и реферативную базы данных Scopus и Web of Science, а также 9 тезисов докладов на международных научных конференциях. Получено 2 патента.

**Личный вклад автора.** Задачи исследования поставлены совместно с научным руководителем к.х.н. Трошиным П.А. Автор проводил анализ литературных данных, планировал и проводил эксперименты по получению перовскитных материалов и устройств, включая составление и оптимизацию большинства методик изготовления

перовскитных материалов и солнечных батарей на их основе. Автор проводил все измерения методами оптической и фотолюминесцентной спектроскопии, измерял фотовольтаические характеристики солнечных батарей, регистрировал значительную часть рентгенограмм, проводил всю пробоподготовку. Автор активно участвовал в анализе и интерпретации данных, 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 к.ф.-м.н. Шиловым Г.В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Определение параметров решеток перовскита в пленках  $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$  выполнено к.х.н. Лобановым М.В. (университет Теннесси, США). Результаты сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии получены к.ф.-м.н. Дремовой Н.Н. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Картирование пленок с помощью АСМ с ближнепольной ИК-Фурье микроскопией проводил к.ф.-м.н. Емельянов Н.А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Деградиционную динамику при 85°C и 95°C пленки  $\text{MAPb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{I}_{-3}$  с помощью оптической смектроскопии отслеживал к.х.н. Акбулатов А.Ф. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Регистрацию спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 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 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 методом атомно-силовой микроскопии определялись совместно с к.ф.-м.н. Кузнецовым П.М. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Облучение пленок  $\gamma$ -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). Конфокальная микроскопия осуществлялась к.т.н. Жидковым М.В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

### Содержание работы

В **первой главе** рассмотрен принцип работы перовскитных солнечных батарей (ПСБ), особенности их оптимального дизайна, кристаллические структуры исследуемых перовскитных составов и особенности их полиморфных превращений, известные на данный момент представления о механизмах деградации галогенидных перовскитов  $\text{APbX}_3$ . Проведен анализ имеющихся публикаций по влиянию легирования материалов  $\text{APbX}_3$  катионами металлов на предмет их внедрения в структуру на место  $\text{Pb}^{2+}$ , влияния на фотовольтаические свойства, морфологию, стабильность на воздухе (в темноте) и к воздействию света. Показано многообразие перовскитоподобных составов с полной заменой  $\text{Pb}^{2+}$  в  $\text{APbX}_3$ .

Во **второй главе** описаны методики изготовления перовскитных материалов и солнечных батарей на их основе, условия проведения экспериментов по исследованию устойчивости к воздействию света  $\gamma$ -лучей и методы их характеристики. Уточняются особенности измерения образцов физико-химическими методами: оптической и фотолюминесцентной спектроскопией, рентгенофазовым и рентгеноструктурным анализом, атомно-абсорбционной спектроскопией, картирование поверхности с помощью зондовой микроскопии, совмещенной с ближнепольной ИК-Фурье-спектроскопией, сканирующей электронной и конфокальной микроскопией, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

**Третья глава** посвящена обсуждению результатов и состоит из 8 разделов.

#### 1. Обоснование выбора катионов металлов по расчету геометрических факторов

Для оценки способности внедрения катионов металлов использованы известные геометрические статистические критерии для йодидных перовскитов. Катионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,

$\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  среди двухзарядных катионов и  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  среди обладающих другими степенями окисления удовлетворяют критерию, ранее предложенному Трависом для галогенидных перовскитов, согласно которому, необходимым условием образования стабильных октаэдров  $[\text{MX}_6]$  является  $\mu > 0,41$  (рис. 1) [7]. При степени замещения  $x \leq 0,20$  все возможные составы  $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$  с исследуемыми катионами металлов также удовлетворяют критерию для фактора толерантности  $t < 1,06$ . Можно предположить, что частичное внедрение катионов  $\text{M}^{n+}$  с радиусом, меньшим относительно  $\text{Pb}^{2+}$ , может приблизить факторы толерантности  $\text{CsPbI}_3$  ( $t=0,89$ ) и  $\text{MAPbI}_3$  ( $t=0,95$ ) ближе к единице и таким образом повысить стабильность фотоактивной фазы. В то время как для замены  $\text{Pb}^{2+}$  в составе  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{MI}_3$  ( $t=1,02$ ) могут подойти  $\text{M}^{n+}$  с большими или равными  $R_{\text{Pb}^{2+}}$ .

H	Катионы, используемые в этой работе																He					
Li	Be	$\text{La}^{3+}$	Фактор октаэдричности $\mu = \frac{R_{\text{M}^{n+}}}{R_{\text{I}^-}} > 0,41$														B	C	N	O	F	Ne
Na	$\text{Mg}^{2+}$ 2p <sup>6</sup> r=0.75 Å	★ Изoeлектронные катионы														Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	$\text{Ca}^{2+}$ 3p <sup>6</sup> r=0.92 Å	Sc	Ti	V	Cr	$\text{Mn}^{2+}$ 3d <sup>5</sup> r=0.72 Å	$\text{Fe}^{2+}$ 3d <sup>6</sup> r=0.68 Å	$\text{Co}^{2+}$ 3d <sup>7</sup> r=0.75 Å	$\text{Ni}^{2+}$ 3d <sup>8</sup> r=0.57 Å	$\text{Cu}^+$ 3d <sup>10</sup> r=0.77 Å	$\text{Zn}^{2+}$ 3d <sup>10</sup> r=0.74 Å	Ga	$\text{Ge}^{2+}$ 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> r=0.77 Å	As	Se	Br	Kr					
Rb	$\text{Sr}^{2+}$ 4p <sup>6</sup> r=1.18 Å	$\text{Y}^{3+}$ 4p <sup>6</sup> r=0.90 Å	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	$\text{Ag}^+$ 4d <sup>10</sup> r=1.15 Å	$\text{Cd}^{2+}$ 4d <sup>10</sup> r=0.81 Å	$\text{In}^{3+}$ 4d <sup>6</sup> r=0.68 Å	★ $\text{Sn}^{2+}$ 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> r=0.97 Å	★ $\text{Sb}^{3+}$ 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> r=0.76 Å	Te	I	Xe					
Cs	$\text{Ba}^{2+}$ 5p <sup>6</sup> r=1.31 Å		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	$\text{Pt}^{2+}$ 5d <sup>8</sup> r=0.80 Å	Au	$\text{Hg}^{2+}$ 5d <sup>10</sup> r=0.61 Å	Tl	★ $\text{Pb}^{2+}$ 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> r=1.03 Å	★ $\text{Bi}^{3+}$ 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> r=0.79 Å	Po	At	Rn					
Лантаноиды:		$\text{La}^{3+}$ 4f <sup>0</sup> r=1.03 Å	$\text{Ce}^{3+}$ 6s <sup>1</sup> r=1.01 Å	Pr	$\text{Nd}^{3+}$ 4f <sup>1</sup> r=0.98 Å	Pm	Sm	$\text{Eu}^{2+}$ 4f <sup>7</sup> r=1.01 Å	$\text{Gd}^{3+}$ 4f <sup>7</sup> r=0.94 Å	$\text{Tb}^{3+}$ 4f <sup>8</sup> r=0.92 Å	$\text{Dy}^{2+}$ 4f <sup>10</sup> r=0.97 Å	Ho	$\text{Er}^{3+}$ 4f <sup>11</sup> r=0.89 Å	Tm	$\text{Yb}^{2+}$ 4f <sup>14</sup> r=0.93 Å	$\text{Lu}^{3+}$ 4f <sup>14</sup> r=0.86 Å						

Рис. 1. Катионы металлов, использованные в работе для замены  $\text{Pb}^{2+}$ , указанные на периодической таблице

## 2. Особенности формирования составов $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$ из растворов

Частичное замещение  $\text{Pb}^{2+}$  в  $\text{APbI}_3$  катионами других металлов достигалось путем замены части  $\text{PbI}_2$  в растворе прекурсора, представляющего собой смеси солей  $\text{AI}$  и  $\text{PbI}_2$  в растворителях (например, DMF) стехиометрическим количеством соответствующих иодидов металлов  $\text{MI}_n$  для достижения определенного уровня замещения от 1 до 20 мол. %. При использовании  $\text{MI}_2$  состав образующихся материалов может быть представлен формулой  $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ , тогда как при гетеровалентном замещении на  $\text{MI}_n$  ( $n=1, 3$  и  $4$ ) стехиометрия отличается от типичной «перовскитной» формулы  $\text{AMX}_3$  и для упрощения будет обозначаться как  $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$ . Изначально не известно, как катионы металлов могут распределяться по материалу, поэтому эта формула изначально означает лишь количественное соотношение катионов, а не структурное вхождение катионов  $\text{M}^{n+}$  в решетку перовскита, и под термином «замещение» понимается только изменение общего химического состава. Пленки перовскита наносились на спин-коутере.

В прекурсор было обнаружено выпадение кристаллосольватов металлов с молекулами растворителей в виде осадка, особенно при применении высоких концентраций  $\text{M}^{n+}$ , что осложняет как формирование качественных пленок, так и возможное внедрение катионов. Методом рентгеноструктурного анализа определены их составы и кристаллические структуры:  $\text{Sr}(\text{DMAc})_6\text{I}_2$ ,  $\text{Eu}(\text{DMAc})_2\text{I}_2$ ,  $\text{Y}_2(\text{DMF})_{16}\text{I}_6$ ,  $\text{Ca}(\text{DMAc})_2(\text{DMSO})_4\text{Pb}_2\text{I}_6$ ,  $\text{Co}(\text{DMSO})_6\text{I}_2$  и  $\text{Co}(\text{DMF})_6\text{I}_2$ .<sup>1</sup> Для верификации содержания

<sup>1</sup> Структурный анализ кристаллосольватов выполнен к.ф.-м.н. Шиловым Г.В.

замещающего катиона в материалах использован метод ААС на примере нескольких составов  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Co}_x\text{I}_3$ .<sup>2</sup> Степени окисления  $\text{M}^{n+}$  подтверждены методом РФЭС<sup>3</sup> в свежих пленках  $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$  и соответствуют исходным значениям в  $\text{MI}_n$ , за исключением катионов  $\text{Eu}^{2+}$ , которые частично окисляются в прекурсор и сосуществуют в равной доле с  $\text{Eu}^{3+}$ .

### 3. Исследование частичной замены $\text{Pb}^{2+}$ в $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ на внедрение катионов металлов в структуру, фотовольтаические свойства и фотостабильность

Для определения включения катионов металлов в решетку перовскита была использована комбинация трех методов: уточнение параметров решетки по данным РФА пленок  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ , определение оптической ШЗЗ по спектрам поглощения и длине волны максимума фотолюминесценции (ФЛ).

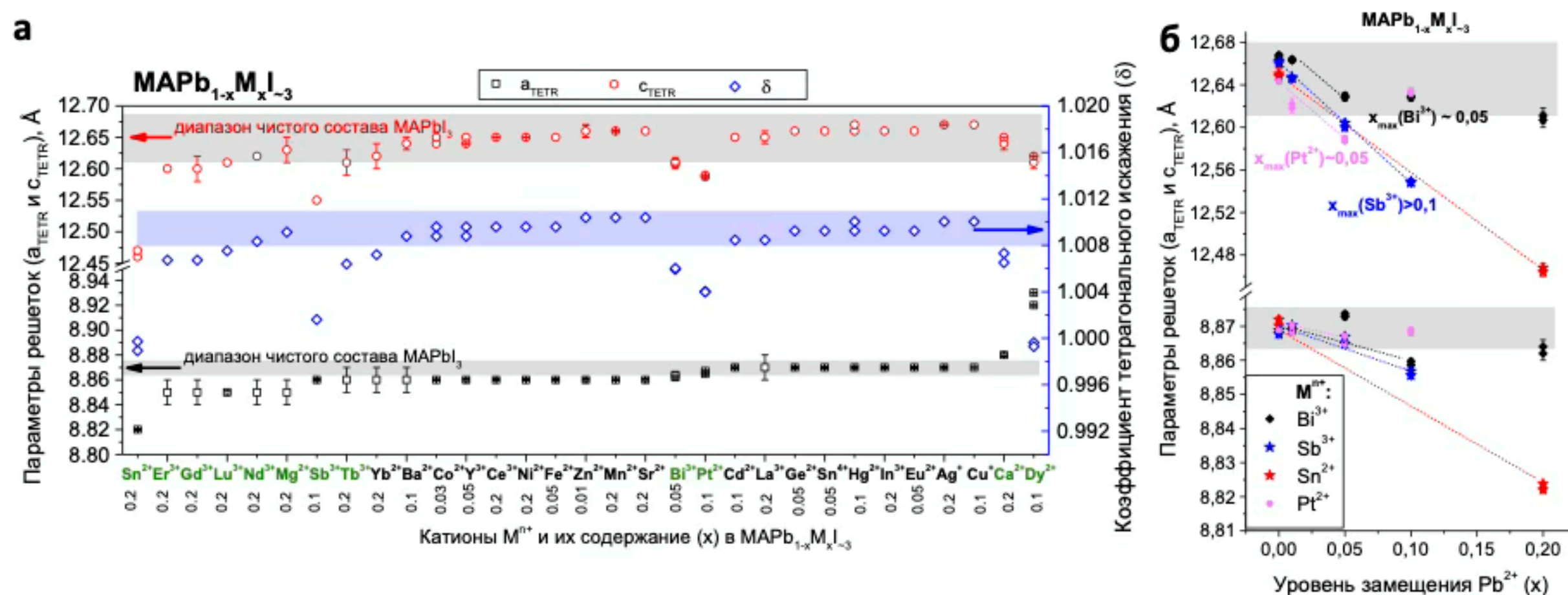


Рис. 2. Рассчитанные значения параметров решеток<sup>4</sup>  $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$  перовскитной фазы (а) и примеры зависимостей параметров элементарных ячеек от уровня замещения  $\text{Pb}^{2+}$

Перовскитная фаза материалов  $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$  со всеми 31 катионами при  $x=0,01-0,20$  хорошо описываются в рамках тетрагональной сингонии (пр. гр.  $I4/mcm$ ), как и референсный состав  $\text{MAPbI}_3$ . На рис. 2 представлены рассчитанные параметры ячеек ( $a_{\text{tetr}}$  и  $c_{\text{tetr}}$ ) для всех систем с концентрациями катионов, приводящими к максимально отклонению от статистического диапазона, определенного для чистого состава. Систематический структурный анализ выявил, что наряду с  $\text{Sn}^{2+}$ , трехзарядные катионы лантаноидов,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Pt}^{2+}$  приводят к сжатию решетки. Это согласуется с тем, что их радиус меньше радиуса  $\text{Pb}^{2+}$ . Наоборот, катионы  $\text{Dy}^{2+}$  приводят к сильному увеличению объема решетки из-за изменения параметра  $a_{\text{tetr}}$ . Расчет коэффициентов тетрагонального искажения показал, что внедрение катионов  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  и  $\text{Dy}^{2+}$  приводит к переходу тетрагональной симметрии в псевдокубическую, что видно по его приближению от 1,008 ( $x=0$ ) к единице. Для ряда составов сделана оценка максимального уровня замещения ( $x_{\text{max}}$ ), которому соответствует нарушение линейной зависимости по Вегарду параметров решеток от степени замещения  $\text{M}^{n+}$  ( $x$ ). Из рис. 2б видно, что для  $\text{Sb}^{3+}$   $x_{\text{max}} \sim 0,10$  и только  $x_{\text{max}} \sim 0,05$  для  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Pt}^{2+}$ . С помощью метода Вильямсона-Холла было найдено, что включение катионов  $\text{Bi}^{3+}$  происходит неоднородно.

С помощью спектров поглощения пленок  $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$  в УФ-видимой области установлено влияние модификации состава на изменение ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) с применением метода Тауца и сделать вывод о встраивании  $\text{M}^{n+}$  в структуру перовскита.

<sup>2</sup> Пламенную атомно-абсорбционную спектрометрию выполнил к.х.н. Иванов А.В.

<sup>3</sup> 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)

<sup>4</sup> Параметры решеток рассчитаны к.х.н. Лобановым М.В. (Университет Теннесси, США)

На рис. 3 показан пример смещения низкоэнергетического края полосы поглощения составов  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{I}_3$  влево при увеличении  $x$  от 0 до 0,20. Таким образом, расположение  $\text{Gd}^{3+}$  в позициях  $\text{Pb}^{2+}$  подтверждается не только изменением параметров решетки, но и постепенным расширением запрещенной зоны от 1,60 до 1,68 эВ (рис. 3б). Когда присутствие катионов металлов в высокой концентрации не приводит к полному тушению фотолюминесценции пленок, то можно видеть, что изменение  $E_g$  всегда сопровождается смещением длины волны максимума ФЛ за пределы референсного диапазона (рис. 3в).

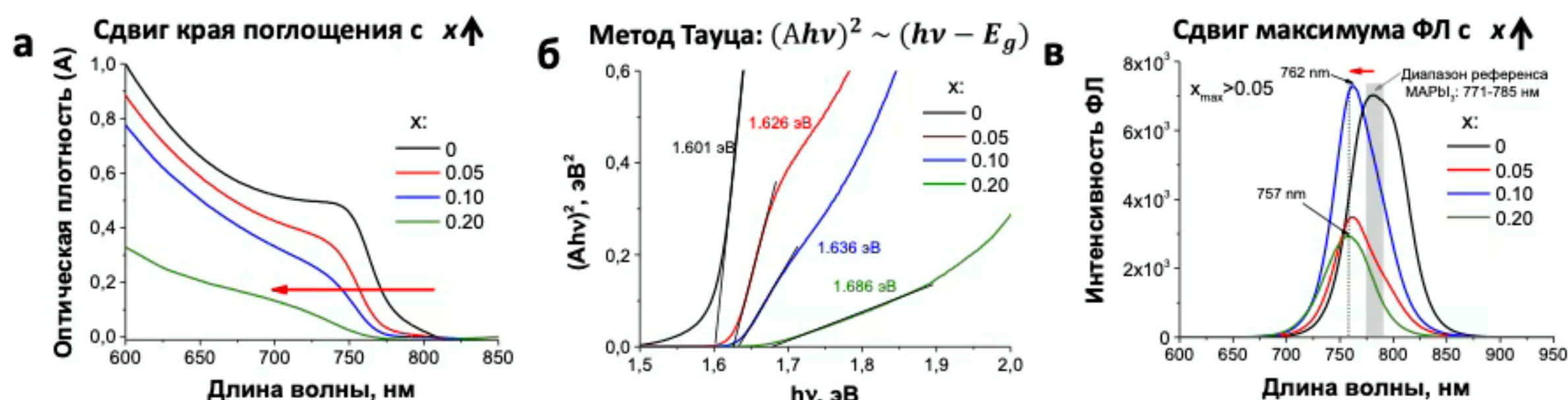


Рис. 3. Анализ на предмет внедрения в структуру  $\text{M}^{n+}$  перовскита по оптоэлектронным свойствам на примере пленок  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{I}_3$ : спектры поглощения (а), графики Тауца (б) и ФЛ (в) с  $x$  от 0 до 0,20

На рис. 4 представлена диаграмма, суммирующая полученные значения  $E_g$  по анализу края полос поглощения методом Тауца для всех составов  $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$  с 31 катионом  $\text{M}^{n+}$ . Степень замещения  $\text{Pb}^{2+}$ , при которой теряется зависимость  $E_g$  от концентрации примеси, указывает на предельное насыщение ею решетки. В результате найдено, что катионы лантаноидов ( $\text{Dy}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ), катионы с внешней оболочкой, изоэлектронной  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ), щелочноземельных металлов ( $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ), а также  $\text{Pt}^{2+}$ , способны к частичному структурному замещению  $\text{Pb}^{2+}$  с предельной концентрацией выше 5% ( $x_{\text{max}} \geq 0,05$ ). Кроме того, обнаружено включение  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ge}^{2+}$  с меньшей максимальной концентрацией ( $\sim 1\%$ ). Катионы остальных металлов не определяются в составе решетки в пределах обнаружения нашими методиками и концентрируются во вторичных фазах (например, йодидах металлов или йодидных комплексах металлов) покрывающих зерна перовскита, придавая материалу композитную структуру. Их наличие подтверждается количественным анализом поверхности с помощью РФЭС по превышению отношению  $\text{I}:\text{Pb}$  контрольных значений  $3:(1-x)$ , что эквивалентно насыщению поверхности пленки примесными катионами  $\text{M}^{n+}$ .

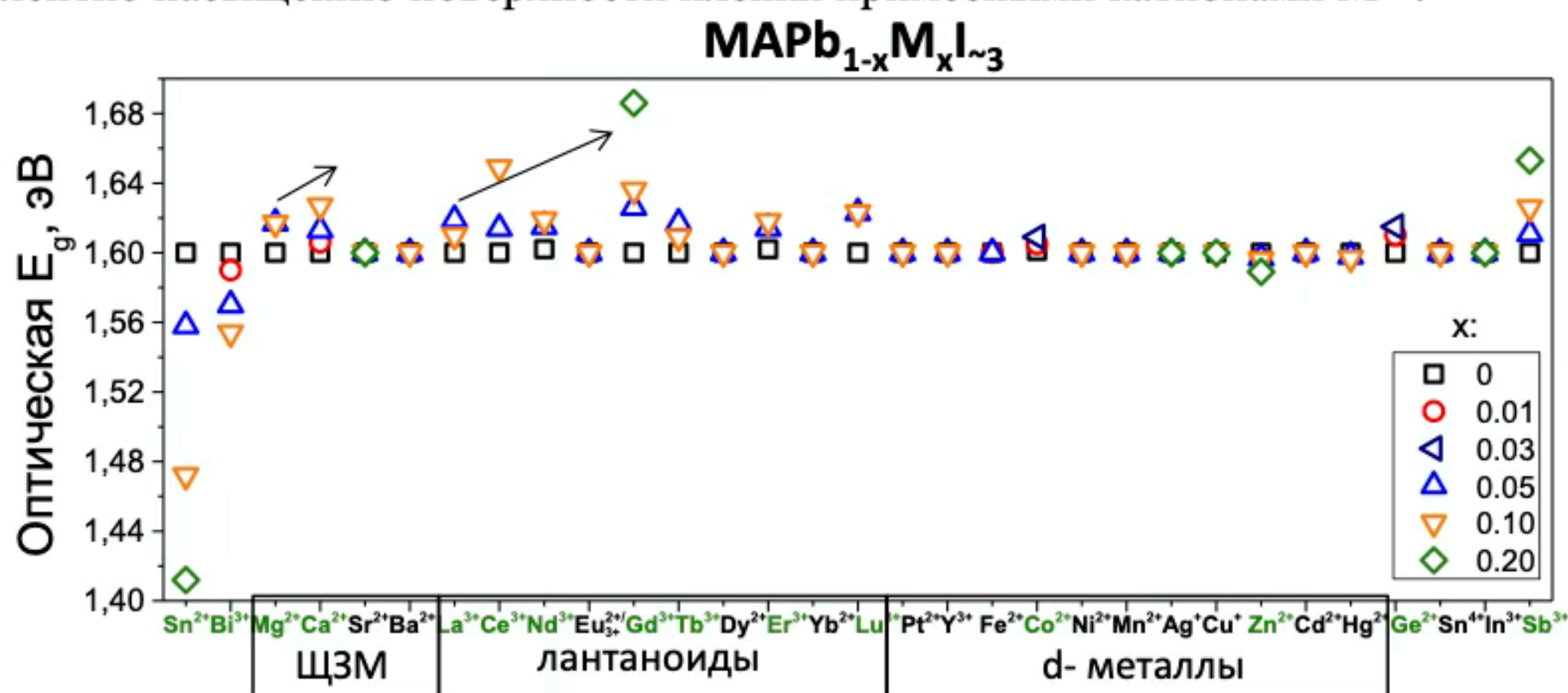


Рис. 4. Значения  $E_g$  для составов  $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$  ( $x=0,05-0,20$ ) с 31 катионом металлов  $\text{M}^{n+}$ , найденные с помощью метода Тауца

Исследование влияния модификации состава  $\text{MAPbI}_3$  катионами металлов на фотостабильность проведено в стехиометрии  $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ . Пленки на стекле подвергались воздействию светом  $85 \text{ мВт/см}^2$  при  $32 \text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{N}_2$  в течение  $>400$  ч. На рис. 5а показан пример отслеживания динамики деградации сформированных составов по спектрам поглощения UV-vis. Зависимости величин  $A/A_0$ , которые представляет собой нормализованную на начальное значение остаточную оптическую плотность при 460 нм, от общей дозы облучения, полученной пленками  $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$  хорошо описываются линейными кривыми. Следовательно, вызванное светом разложение перовскитной пленки представляется фотохимической реакцией нулевого порядка ( $n=0$ ) с постоянной скоростью  $\nu = d(A/A_0)/dt = k$ , где  $k$  - константа скорости. По отношению наклонов для  $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$  и  $\text{MAPbI}_3$  ( $k/k_0 = \nu/\nu_0$ ) проведена оценка степени замедления разложения перовскита (например,  $\nu/\nu_0 = 0,44$  в случае  $\text{Cd}^{2+}$ ). Для сравнения влияния каждого из 31 катионов на рис. 5б показаны величины  $A_{t=430 \text{ ч}}/A_{t=0 \text{ ч}}$  после  $\sim 430$  ч облучения светом. Видно, что катионы  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+/3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Sn}^{4+}$  замедляют разложение перовскита. Наоборот,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  его ускоряют (выделены красным). Более низкое содержание продуктов разложения ( $\text{PbI}_2$  и  $\text{Pb}^0$ ) в лучших составах  $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$  относительно  $\text{MAPbI}_3$  подтверждается методом РФА.

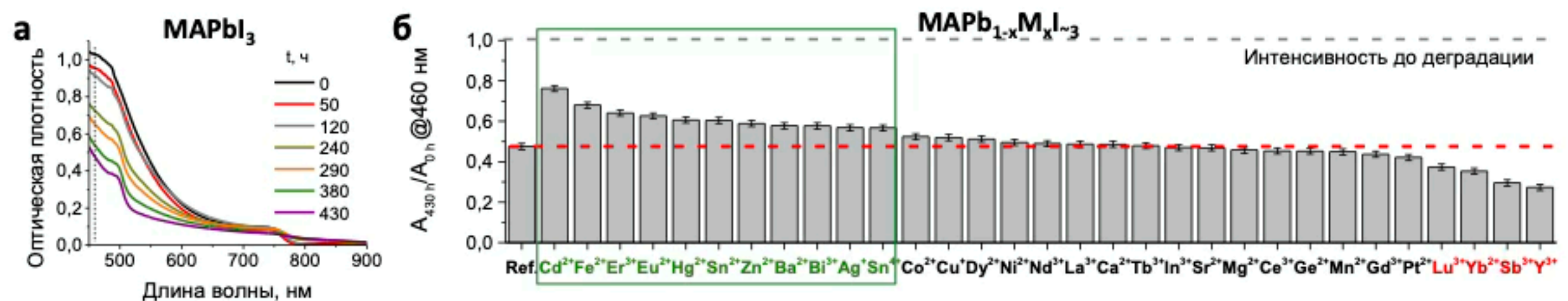


Рис. 5. Эволюция спектров поглощения (UV-vis) на примере пленки  $\text{MAPbI}_3$  (а) и нормализованная оптическая плотность при 460 нм ( $A_{430 \text{ ч}}/A_{0 \text{ ч}}$ ) пленок  $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$

Фотовольтаические свойства материалов  $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$  были исследованы в структуре солнечных элементов ИТО/ $\text{SnO}_2$ /PC<sub>61</sub>BM/перовскит/PTA/ $\text{MoO}_{3-\delta}$ /Ag. Для сравнения влияния всех заместителей была выбрана степень замещения  $x=0,01$ , чтобы минимизировать возможное влияние вторичных фаз, в тех случаях, когда структурная замена  $\text{Pb}^{2+}$  происходит не в полной степени  $x$ . Установлена высокая толерантность фотовольтаических характеристик ПСБ на основе  $\text{MAPbI}_3$  к внедрению ряда катионов металлов в позиции  $\text{Pb}^{2+}$  при  $x=0,01$ . Среди них  $\text{Dy}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Наоборот, внедрение  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  и  $\text{Ge}^{2+}$  в позиции  $\text{Pb}^{2+}$  создает глубокие дефекты и приводит к тушению фотолюминесценции.

Однозначное повышение к.п.д. было достигнуто только с помощью катионов  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  ( $x=0,01$ ). Составы с их содержанием были протестированы в солнечных элементах в более широком диапазоне, с  $x$  от  $10^{-5}$  до 0,1. В оптимальном диапазоне концентраций ( $x=10^{-5}$ -0,01) они обеспечивают повышенные значения  $J_{\text{SC}}$ ,  $V_{\text{OC}}$  и FF. К.п.д. лучших устройств был повышен с  $14,7 \pm 0,1\%$  до  $17,1 \pm 0,5\%$  с помощью  $10^{-3}\%$   $\text{Ba}^{2+}$  и до  $16,0 \pm 0,6\%$  с помощью  $1\%$   $\text{Hg}^{2+}$ . Напомним, что  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в том же диапазоне концентраций ( $x=0,01$ ) улучшают фотостабильность  $\text{MAPbI}_3$ . Поскольку, как мы уже показали, оба катиона,  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , не занимают позиции  $\text{Pb}^{2+}$  в решетке перовскита, улучшение к.п.д. устройств и фотостабильности этих составов должно быть связано с пассивацией поверхностных дефектов на границах зерен. Таким образом, полученные результаты показали, что

модификация перовскитных пленок различными катионами металлов представляет собой перспективный подход для оптимизации их стабильности и эффективности.

#### 4. Исследование частичной замены $Pb^{2+}$ в $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_3$ на внедрение катионов металлов в структуру, фотовольтаические свойства и фотостабильность

Систематический анализ, заключающийся в идентификации изменения оптической  $E_g$  пленок  $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_3$ , содержащих больший ( $FA^+$ ) и меньший ( $Cs^+$ ) по размеру катионы относительно  $MA^+$  выявил внедрение катионов лантаноидов ( $Yb^{2+}$ ,  $Dy^{2+}$ ,  $Eu^{2+/3+}$ ,  $Lu^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ), катионов с внешней оболочкой, изоэлектронной  $Pb^{2+}$  ( $Sn^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$  и  $Bi^{3+}$ ), щелочноземельных металлов ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ ), а также  $Ni^{2+}$  с предельной концентрацией  $\geq 5\%$  (рис. 6). С меньшей концентрацией ( $\sim 1\%$ ) внедряются  $Sb^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ . В ряду лантаноидов найдена закономерность, заключающаяся в сильном увеличении ШЗЗ фаз  $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_3$  с катионами лантаноидов, имеющих полностью заполненную внешнюю f- электронную оболочку ( $Lu^{3+}$  и  $Yb^{2+}$ ).

Анализируя спектры поглощения и ФЛ пленок  $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_3$  ( $x=0,01-0,20$ ), было найдено, что в некоторых системах повышение концентрации заместителя  $M^{n+}$  приводит к частичному или полному выделению катионов  $Cs^+$  из фазы  $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$  ( $E_g = 1,547$  эВ) при формировании пленки с образованием  $CsPbI_3$  и  $FAPbI_3$ . При этом происходит сдвиг вправо края поглощения и длины волны максимума ФЛ, что соответствует сигналу фазы  $FAPbI_3$ , имеющей более узкую  $E_g$  (1,528 эВ), в то время как край поглощения  $\delta/\gamma$ - $CsPbI_3$  (черной/желтой фазы) с более широкой  $E_g$  будет скрыт.

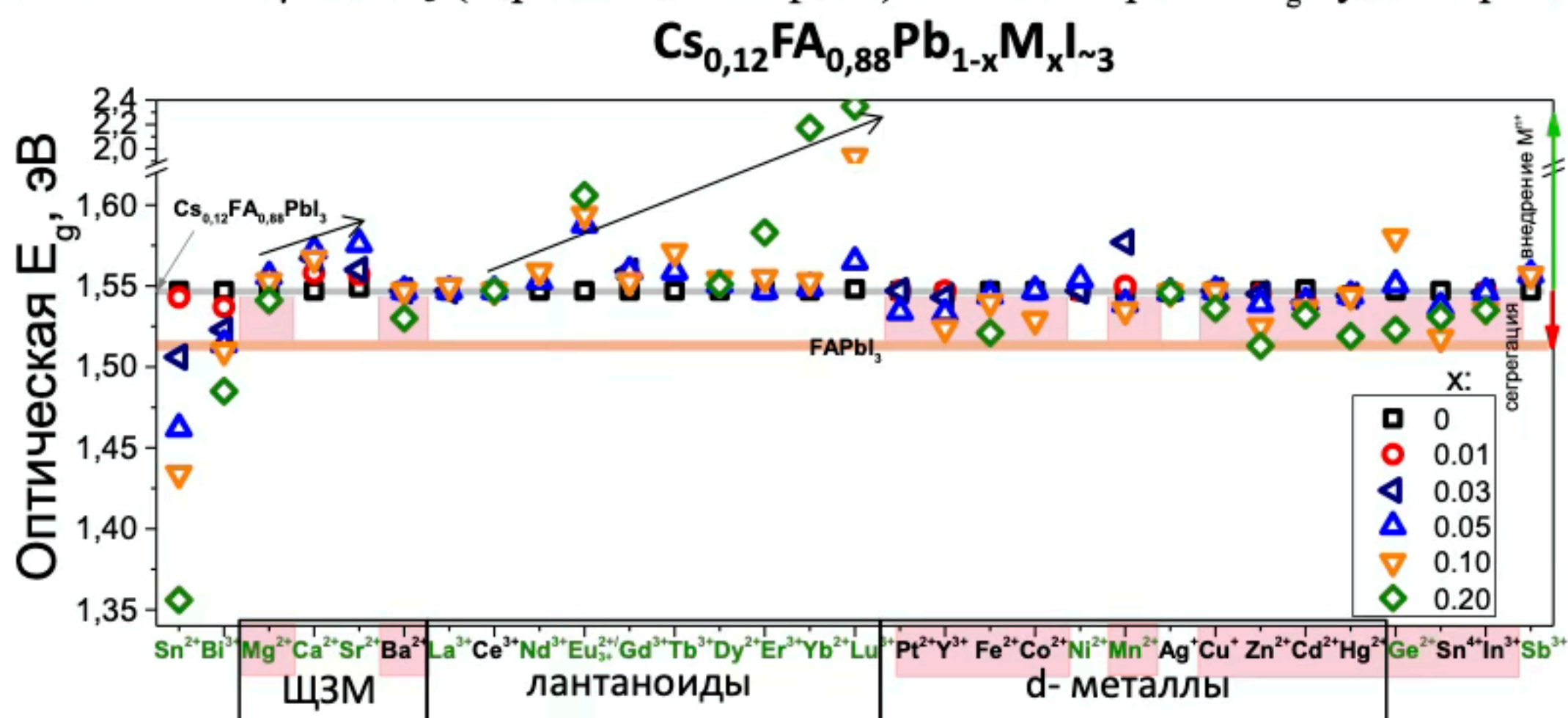


Рис. 6. Оптические  $E_g$ , определенные по спектрам поглощения пленок  $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_3$  методом Тауца

Отметим, что в отличие от  $MAPb_{1-x}M_xI_3$ , в состав фаз  $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_3$  могут входить некоторые самые крупные катионы:  $Sr^{2+}$  с  $R=1,18 \text{ \AA}$  ( $>R'_{Pb^{2+}}=1,03 \text{ \AA}$ ), двухзарядный лантаноид  $Yb^{2+}$  ( $R=0,93 \text{ \AA}$ ) и лантаноид с двойной степенью окисления  $Eu^{2+/3+}$  ( $R_{Eu^{2+}}=1,01 \text{ \AA}$ ). Мы видим также, что катион  $Dy^{2+}$ , внедрение которого в фазу  $MAPb_{1-x}M_xI_3$  визуализировалось только по изменению параметров ячейки, в составе  $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_3$  также становится видно на графиках Тауца по увеличению  $E_g$ , что, вероятно, связано с тем, что  $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$  имеет более узкую  $E_g$  по сравнению с  $MAPbI_3$ .

Стоит отметить также, что d-переходные металлы, особенно относимые к группам 11 и 12 (с внешней электронной оболочкой  $d^{10}$ ) меньше всего склонны к структурной замене  $Pb^{2+}$  в обоих гибридных перовскитах, что согласуется также с характерными для них низкими предельными уровнями внедрения  $x_{max}$ , достигающими 0,05 в единственном случае с  $Ni^{2+}$ .

Отличия в предельной степени внедрения одних и тех катионов металлов в гибридные свинцово-галогенидные перовскиты с разными катионами типа А могут быть

связаны с сегрегацией по положению катионов типа А. Например, среди исследуемых лантаноидов не найдено признаков внедрения только катионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ , и их введение в систему способствует частичной потере  $\text{Cs}^+$  фазой  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  при формировании пленки.

Фотостабильность пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$  изучалась на стекле, как в их исходном виде, так и с дополнительным пассивирующим покрытием  $\text{CaI}_2$  (15 нм), осаждаемым в виде тонкого слоя методом термического испарения в вакууме на пленки-дублиеры  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ . Для сравнения испытывались также референсные образцы  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  и  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3/\text{CaI}_2$ . Далее обе системы стекло/перовскит и стекло/перовскит/ $\text{CaI}_2$  облучались белым светом мощностью  $85 \text{ мВт/см}^2$  при  $32^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{N}_2$  в течение 9000 ч и 16000ч. Исследование продолжалось в течение двух лет (675 дн.) ввиду высокой стабильности полученных материалов, достигнутой благодаря совместному применению частичного замещения свинца и пассивирующего покрытия  $\text{CaI}_2$  (15 нм), стабилизирующая роль которого впервые была выявлена коллегами в нашей лаборатории.

Особенностью изменения референсного состава  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  при воздействии света является наложение двух процессов: рекристаллизации пленок в процессе деградации, приводящей к повышению оптической плотности из-за рассеивания света, и постепенного разложения перовскита, приводящего к ее снижению (рис. 7а,б). Поэтому степень разложения перовскитных материалов на его основе с образованием продуктов  $\text{PbI}_2$  и  $\text{Pb}^0$  отслеживалась по относительному изменению относительной оптической плотности при произвольной 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 процессе старения определялся методом РФА.

Было найдено, что воздействие света на фазу  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  приводит не только к образованию известных твердых продуктов сегрегации  $\text{PbI}_2$  и  $\text{Pb}^0$ , но и к сегрегации на  $\text{CsPbI}_3$  и  $\text{FAPbI}_3$ , причем явление сегрегации всегда сопутствует разложению. Фотохимическую стабильность пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  улучшают катионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  среди щелочноземельных металлов и  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{2+}$  среди лантаноидов, а также  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ . Найдено, что эти катионы металлов усиливают стабилизирующее действие покрытия  $\text{CaI}_2$ . Отдельно стоит выделить катионы лантаноидов  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , обеспечивающие практически полное сохранение начальной оптической плотности во всем диапазоне длин волн в течение 6000 ч. Результаты РФА этих образцов после  $\sim 9000$  ч воздействия света показали только наличие 5% примеси  $\text{PbI}_2$  по сравнению с референсом чистого  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ , содержащего металлический свинец и  $\sim 30\%$   $\text{PbI}_2$ .

Для всех составов  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$  измерены стационарные спектры фотолюминесценции пленок на стекле. Получено идеальное совпадение с результатами для  $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ , состоящими в наиболее сильном тушении ФЛ катионами  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , создающими дефекты глубокого типа (рис. 8а). К ним также добавляются  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$  (создание глубоких дефектов в случае  $\text{Sn}^{2+}$  вызвано частичным окислением до  $\text{Sn}^{4+}$  при кристаллизации пленки [8]). Известно, что снижение концентрации носителей заряда, в частности с помощью создания дефектов решетки, продлевает стабильность перовскитов. Действительно, все эти катионы повышают фотостабильность соответствующих перовскитных пленок.

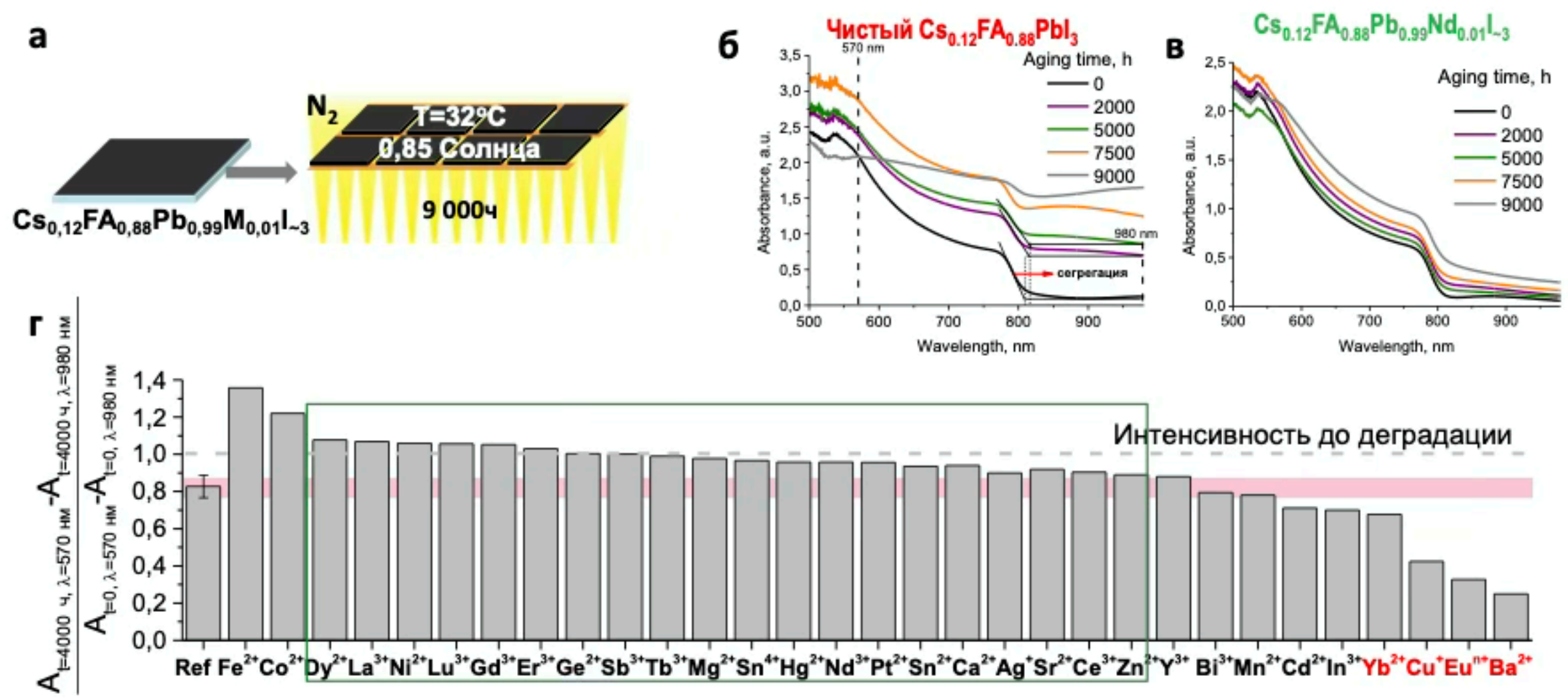


Рис. 7. (а) Схема облучения светом пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ . Эволюция спектров поглощения (UV-vis) на примере пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  (б) и  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{I}_{-3}$  без покрытия  $\text{CaI}_2$  (в). Нормализованная оптическая плотность при 570 нм после 4000 ч облучения светом

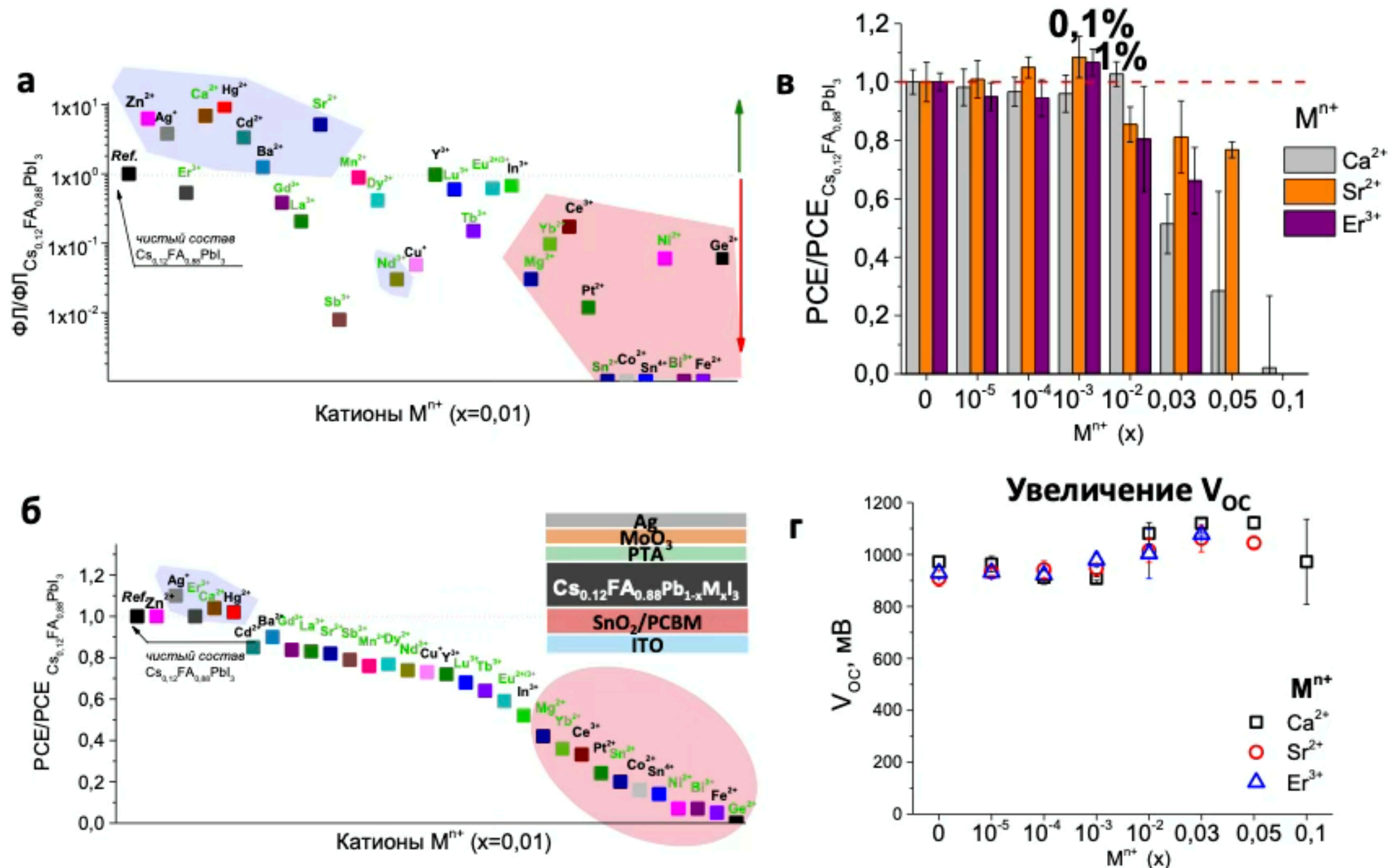


Рис. 8. Интенсивности ФЛ пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$  (а) и к.п.д. ПСБ на их основе, нормализованные относительно референсных характеристик  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ . Катионы объединены в группы синим и красным по признаку толерантности к.п.д. устройств, и выделены зеленым катионы, способные структурно внедаться в позицию  $\text{Pb}^{2+}$

Повышение ФЛ пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$  характерно для заместителей, локализованных на границах зерен ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$ ) и в структурной позиции  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ ). От них и от сохраняющих сигнал почти той же интенсивности катионов  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+/3+}$ ,  $\text{Dy}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  можно ожидать в той же концентрации ( $x=0,01$ ) сохранения высоких к.п.д. солнечных элементов или его улучшения. Повышение сигнала ФЛ часто является следствием повышения концентрации фотогенерирующихся носителей заряда при ионизации примеси. Однако другой причиной может быть влияние гетероперехода при двухфазности состава, из-за чего появляются дополнительные приповерхностные каналы рекомбинации с участием вторичной фазы.

Систематически изучено влияние катионов металлов на устойчивость параметров 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/ $\text{SnO}_2$ / $\text{PC}_{61}\text{BM}$ /перовскит/РТА/ $\text{MoO}_{3-\delta}$ /Ag (рис. 8б). Найдено, что к.п.д. может быть повышен катионами  $\text{Ba}^{2+}$  ( $x=10^{-5}$ - $10^{-4}$ ) и  $\text{Ag}^+$  ( $x=0,01$ ), которые не встраиваются в решетку перовскита. Повышение к.п.д. солнечных элементов достигается также при внедрении  $\text{Ca}^{2+}$  ( $x=0,01$ ),  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  ( $x=0,001$ ) в фазу  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$  (рис. 8в). Установлена взаимосвязь этого эффекта с концентрационной зависимостью  $V_{\text{OC}}$  и ШЗЗ образующихся фаз (рис. 8г).

### 5. Исследование эксплуатационной стабильности солнечных батарей

Для подтверждения положительного влияния (или его отсутствия) частичной замены свинца на фотостабильность перовскитных материалов были изготовлены солнечные батареи с архитектурой n-i-p (ИТО/ $\text{TiO}_2$ / $\text{PC}_{61}\text{BA}$ / $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ /РТА/ $\text{V}_2\text{O}_{5-\delta}$ /Al) для исследования устойчивости их параметров в ходе облучения светом в течение 5000 ч (мощность света  $85 \text{ мВт/см}^2$ ,  $T=32^\circ\text{C}$ ) (рис. 9а). Были выбраны катионы, которые уже показали свою перспективность в повышении фотостабильности пленок перовскита на стекле. Использовались их максимальные концентрации, не снижающих эффективность относительно контрольных устройств с начальным средним к.п.д.  $\sim 15\%$ .

На рисунке 9 показана динамика изменения к.п.д. солнечных элементов при воздействии света, активный слой которых содержит  $\text{Zn}^{2+}$  ( $x=0,01$  и  $0,03$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  ( $x=0,01$ ),  $\text{Sr}^{2+}$  ( $x=0,01$  и  $0,03$ ),  $\text{Er}^{3+}$  ( $x=0,01$ ), и другие катионы, а именно  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , использованные в более низкой концентрации ( $x=0,001$ ) для получения схожих с референсом начальных к.п.д. Полученные результаты подтвердили положительное влияние всех перечисленных заместителей, кроме  $\text{Ce}^{3+}$  ( $x=0,001$ ) на фотостабильность перовскитной фазы. Дело в том, что часто присутствует проблема достижения одновременно высокой эффективности и стабильности. Например, применение всех катионов лантаноидов, кроме  $\text{Er}^{3+}$ , при  $x=0,01$  понижает исходный к.п.д. устройств, тогда как уменьшение  $x$  до  $0,001$  в отдельных случаях, как с  $\text{Ce}^{3+}$ , не эффективно для улучшения стабильности.

Лучшие характеристики были получены на устройствах с  $\text{Zn}^{2+}$  ( $x=0,03$ ), 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 пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Zn}_{0,01}\text{I}_3$ , нужно отметить, что особое преимущество в применении катионов  $\text{Zn}^{2+}$  связано с подавлением ими поверхностной рекристаллизации.

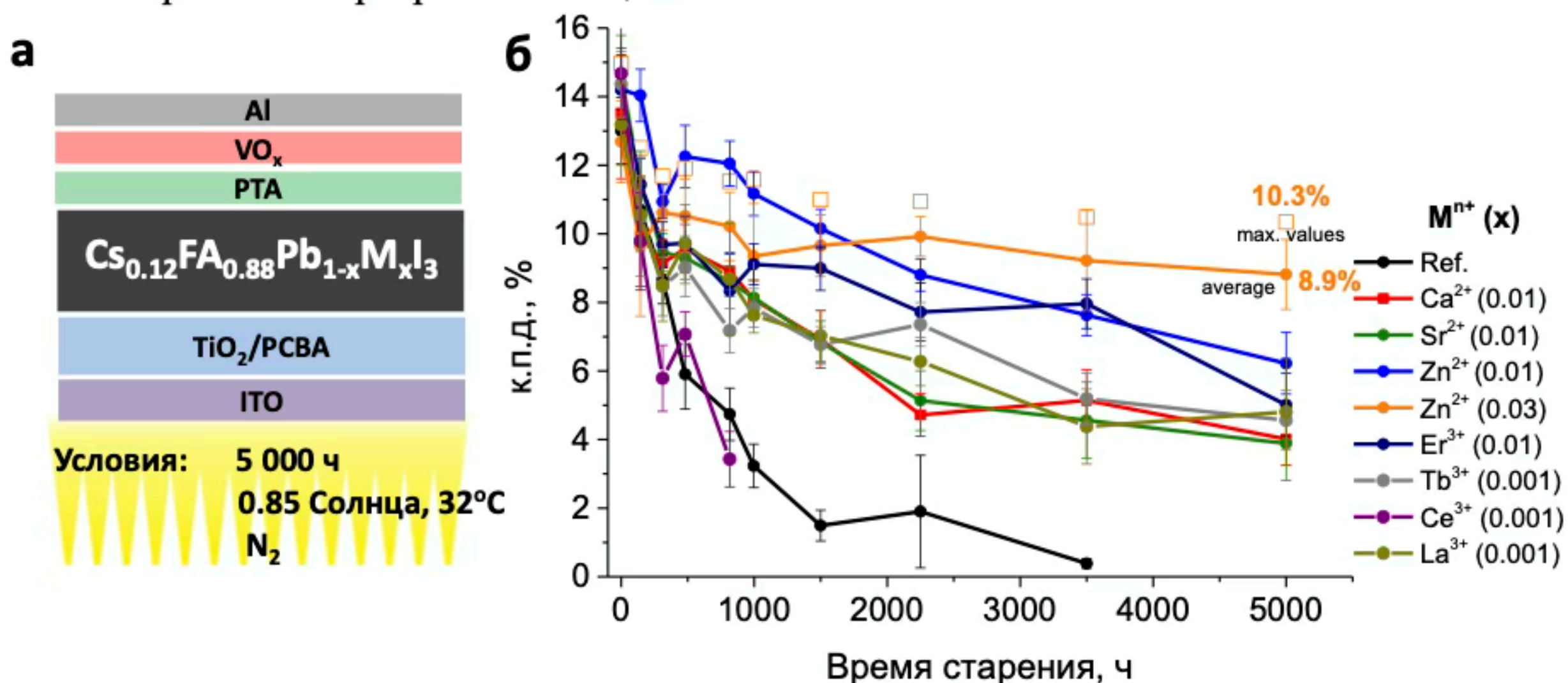


Рис. 9. Изучение эксплуатационной стабильности солнечных батарей на основе  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ : структура устройств (а) и эволюция их к.п.д. при воздействии света

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

В тех же контролируемых условиях были подвержены облучению белым светом тонкие пленки  $Pb_{0,95}M_{0,05}I_{2-x}$ , полученные из растворов на спин-коутере. в течение >400 ч. Динамика деградации отслеживалась с помощью периодического измерения оптической плотности (A) в диапазоне UV-vis в течение >400 ч. Примеры поведения спектров поглощения пленок  $PbI_2$  и  $Pb_{0,95}Fe_{0,05}I_{2-x}$  при воздействии света (рис. 10) показывают, что фотолиз  $PbI_2$  происходит с ускорением и сильно замедлен в составе с  $Fe^{2+}$ . Интересно, что все исследуемые заместители, кроме  $Hg^{2+}$ , улучшают фотостабильность пленок  $PbI_2$ , что видно на рисунке 10в по относительной оптической плотности  $A/A_0$  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 совпадает с отсутствием рефлексов РФА металлического свинца (рис. 10г), что должно быть связано с его малым количеством в составе пленки.

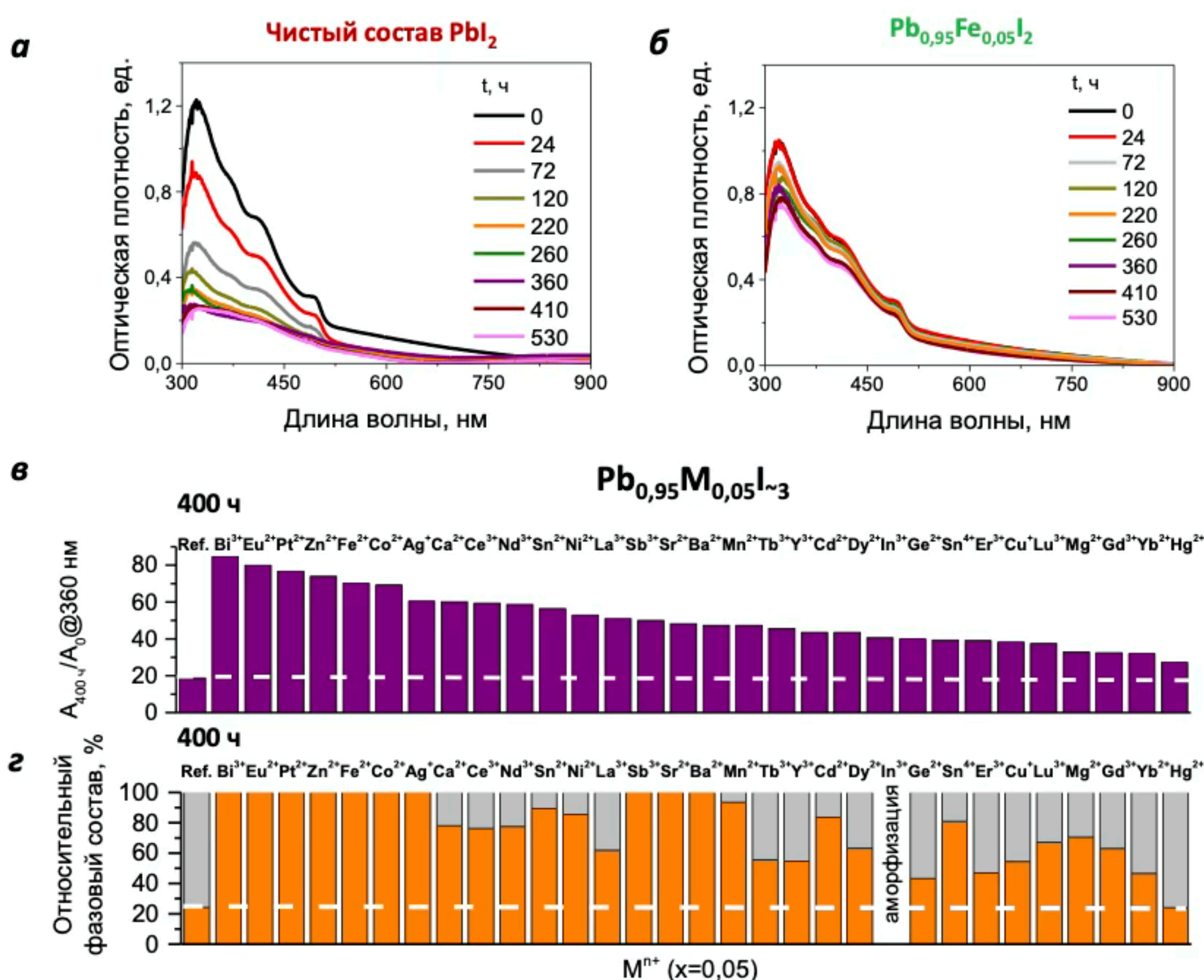


Рис. 10. Поведение спектров поглощения при облучении белым светом пленок  $PbI_2$  (а) и  $Pb_{0,95}M_{0,05}I_{2-x}$  на примере  $M=Fe^{2+}$  (б), относительная оптическая плотность после 400 ч фотодegradации (в), сопоставленная с примерным относительным фазовым составом пленок, полученным по результатам РФА

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

## 7. Полностью неорганические материалы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$

### 7.1 Материалы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ , полученные при низкотемпературном отжиге

Фотоактивные модификации  $\text{CsPbI}_3$  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  $300^\circ\text{C}$  [9]. При более низких температурах они термодинамически не стабильны, что приводит к их спонтанному переходу в широкозонную (желтую) орторомбическую модификацию  $\delta\text{-CsPbI}_3$  [10].

Была найдена серия из 25 катионов металлов ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+/3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  и  $\text{Pt}^{2+}$ ), которая позволяет образовываться черной орторомбической  $\gamma$ -фазе  $\text{CsPbI}_3$  уже при относительно низких температурах  $100\text{-}200^\circ\text{C}$ , тогда как не модифицированный  $\text{CsPbI}_3$  может быть получен в виде черного полиморфа только при  $T > 330^\circ\text{C}$ . По отсутствию изменения края полосы поглощения (рис. 11а), изоструктурности перовскитной фазы черному  $\gamma\text{-CsPbI}_3$  (рис. 11б) и неоднородному распределению  $\text{M}^{n+}$  при элементном EDS картировании (рис. 11в) сделан вывод, что в основе стабилизации фотоактивной перовскитной фазы лежит образование вторичных фаз на границах и поверхности зерен. Способность катионов металлов стабилизировать фазу  $\gamma$  в материалах  $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$  сильно зависит от степени замещения ( $x$ ): эффект проявляется только при  $x$  выше  $\sim 0,025$ .

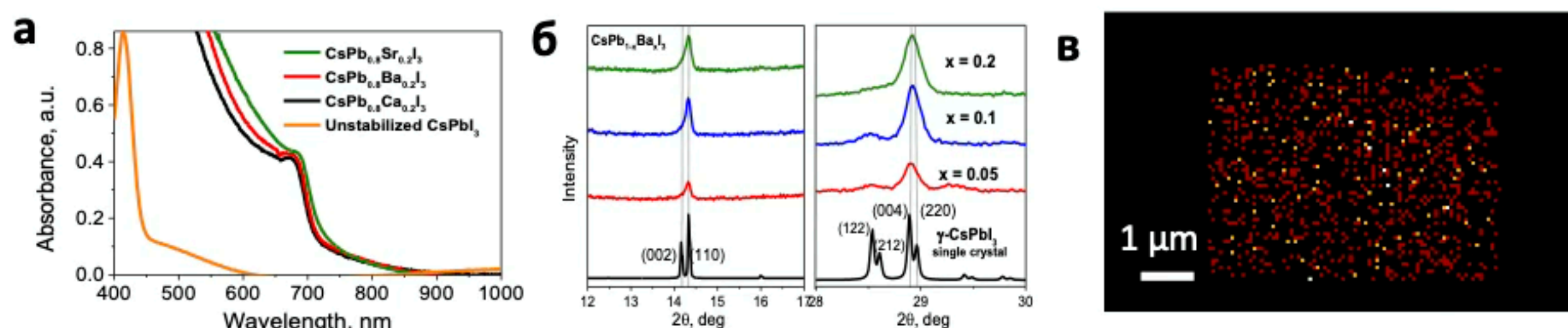


Рис. 11. Спектры поглощения пленок  $\text{CsPb}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{I}_3$  с  $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  (а). Основные рефлексы РФА пленок  $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$  при  $x = 0,05$ ,  $0,10$  и  $0,20$ , сопоставленные с литературными данными структуры  $\gamma\text{-CsPbI}_3$  [9] (б). Неоднородное распределение элемента  $\text{Ba}^{2+}$  в пленке  $\text{CsPb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{I}_3$  по результатам EDS<sup>5</sup>

Полученные материалы  $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$  с  $\text{M} = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  были применены в качестве активного слоя в солнечных элементах n-i-p структуры FTO/ $\text{TiO}_2$ /PC<sub>61</sub>BM/перовскит/PTA/ $\text{MoO}_3$ - $\delta$ /Ag (рис. 12). Для сравнения их параметров изготовлены контрольные солнечные элементы с чистым составом  $\text{CsPbI}_3$ , полученным при  $350^\circ\text{C}$ . Ниже лежащий слой PC<sub>61</sub>BM был заменен на слой C<sub>60</sub>, который более устойчив 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 для солнечных батарей (с 10%  $\text{Ba}^{2+}$  получен к.п.д. 11,4%), тогда как  $\text{CsPbI}_3$  обеспечивает только 6,5%.

<sup>5</sup> Элементное картирование методом EDS выполнила к.ф.-м.н. Дремова Н.Н.

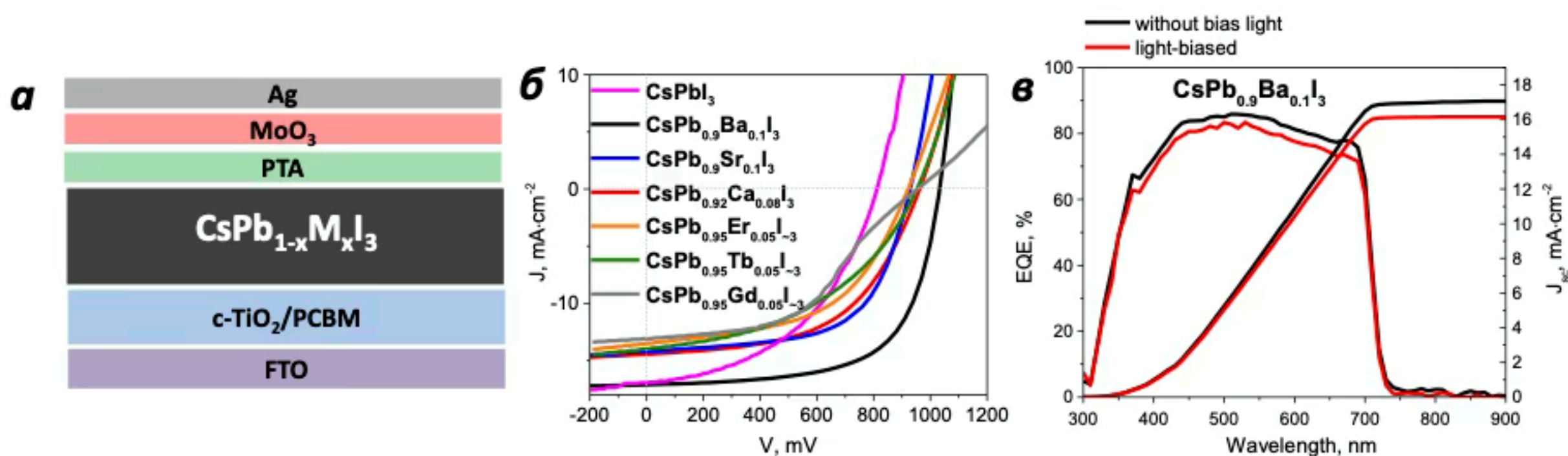


Рисунок 12 - Структура солнечных батарей в конфигурации n-i-p для тестирования материалов  $\text{CsPbI}_3$  и  $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$  в качестве активного слоя (а).  $J$ - $V$  кривые лучших устройств с  $\text{CsPbI}_3$ ,  $\text{CsPb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{I}_3$ ,  $\text{CsPb}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{I}_3$ ,  $\text{CsPb}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{I}_3$ ,  $\text{CsPb}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{I}_3$ ,  $\text{CsPb}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{I}_3$  и  $\text{CsPb}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{I}_3$  (б). Спектры EQE устройств с  $\text{CsPb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{I}_3$ , показывающие влияние приложенного света на  $J_{sc}$  (в)

Концентрация  $x$  играет большую роль на стабильность пленок  $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ . На обобщающей диаграммы (рис. 13) показаны зависимости  $A_t/A_0$  при 650 нм в ходе облучения светом материалов со всеми заместителями  $\text{M}^{n+}$  с наиболее оптимальным содержанием, позволяющими получить  $\gamma$ - $\text{CsPbI}_3$  в диапазоне 100-200°C. Отсутствие каких-либо изменений в оптических характеристиках пленок должно давать величину, близкую 1. Уменьшение оптической плотности свидетельствует о переходе материала в нефотоактивную желтую модификацию. Видно, что не испытывают фазовых изменений и выраженной рекристаллизации в течение ~1000 часов составы  $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$  с  $\text{Dy}^{2+}$  ( $x=0,3$ ) и  $\text{Lu}^{3+}$  ( $x=0,1$ ), в течение 2000 ч с  $\text{Er}^{3+}$  ( $x=0,05$ ) и  $\text{Nd}^{3+}$  ( $x=0,1$ ) и в течение 6000 ч с  $\text{Yb}^{2+}$  ( $x=0,1$ ).

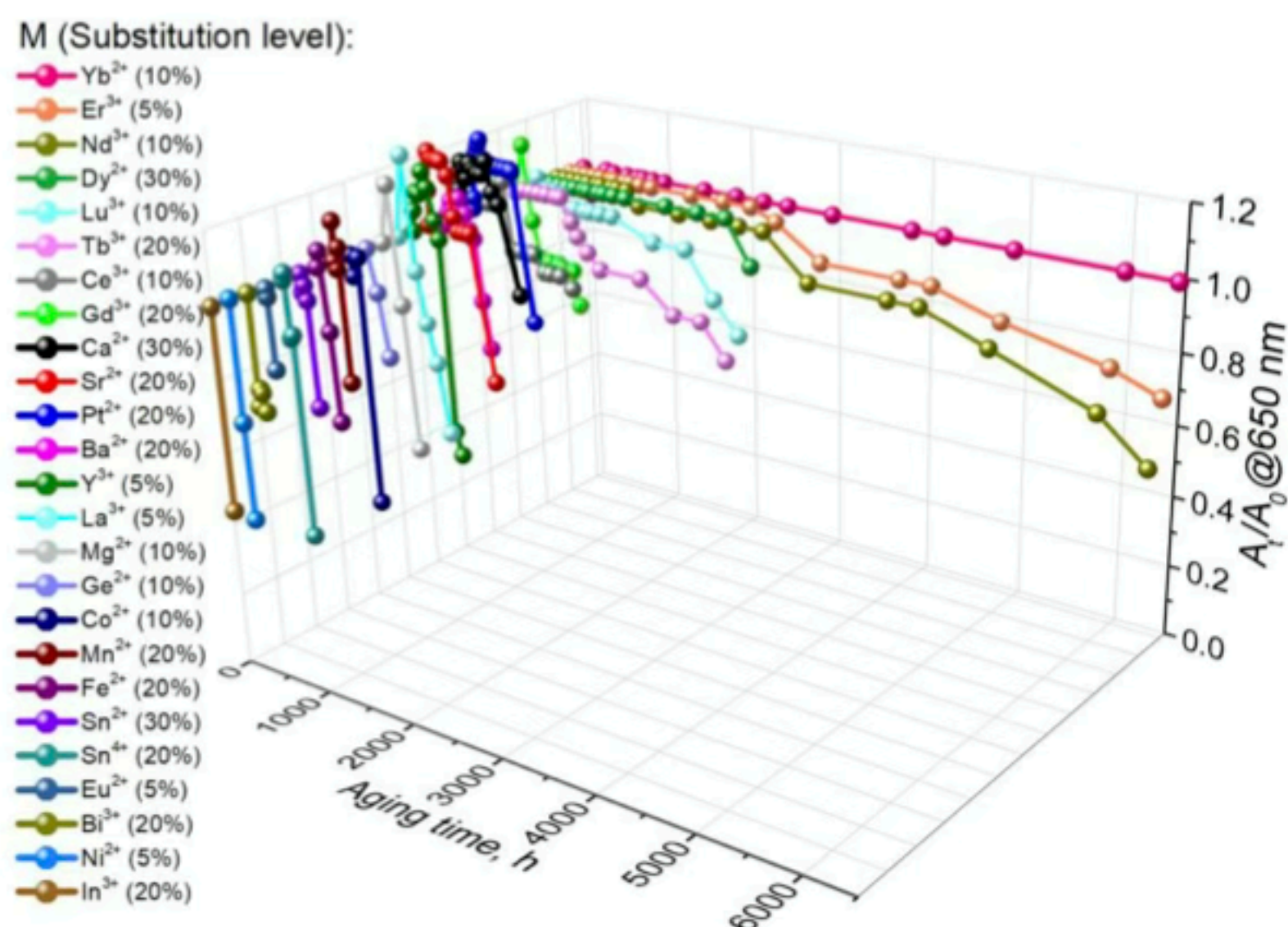


Рис. 13. Эволюция нормализованной оптической плотности при 650 ( $A_t/A_0$ ) для всех составов с наиболее оптимальным содержанием  $\text{M}^{n+}$  от времени облучения светом (мощность  $85 \pm 3$  мВт/см<sup>2</sup>,  $T=50 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ )

## 7.2 Материалы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ , полученные при высокотемпературном отжиге

Нагрев таких составов выше температуры устойчивости, специфической для каждой системы из диапазона 120-200°C, приводит к их пожелтению. Путем систематического скрининга 31 катиона металлов был найден ряд систем  $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$  (с  $x$  от 0,05 до 0,2-0,5), которые способны вернуться в фотоактивное состояние при 320-380°C. При этом

замещающими свинец катионами являются  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+/3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$  (в сумме 19 шт.). Применение остальных 11 катионов не позволяет получить черную фазу в тех же условиях.

Анализ спектров поглощения методом Тауца показал, что из всех высокотемпературных фотоактивных материалов  $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$  применение катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  приводит к беспрецедентно уникальному изменению оптических свойств пленок (рис. 14а). Увеличение их содержания постепенно создает значительное смещение края поглощения от 709 нм до 585 нм с изменением цвета с черного на красный при  $x=0,2-0,3$  и оранжевый при  $x=0,4-0,5$ . Нелинейная зависимость оптической  $E_g$  от уровня замещения свинца является непрямым свидетельством неравномерного внедрения катионов в структуру перовскита (рис. 14б). Изменение цвета пленок связано не только с оптическим эффектом, но и с изменением оптоэлектрических характеристик: смещение максимума ФЛ в сторону коротких длин волн при увеличении концентрации замещающих катионов полностью соответствует изменению положения края поглощения.

Для дополнительного подтверждения встраивания катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в позицию  $\text{Pb}^{2+}$  перовскитной структуры нами был выполнен твердофазный синтез порошков составов  $\text{CsPb}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{I}_3$  и референса  $\text{CsPbI}_3$  (рис. 14в). Полученные порошки  $\text{CsPb}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{I}_3$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ ) имеют цвета красных оттенков в отличие от черного порошка чистого  $\text{CsPbI}_3$ , что согласуется с включением катионов  $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в структуру перовскита. Положения рефлексов на рентгенограммах всех порошков совпадают с черной  $\gamma$ -фазы  $\text{CsPbI}_3$ , что говорит об изоструктурности полученных фаз (рис. 14г). Отсутствие какого-либо видимого смещения рефлексов, вероятно, связано с сильной близостью радиусов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ .

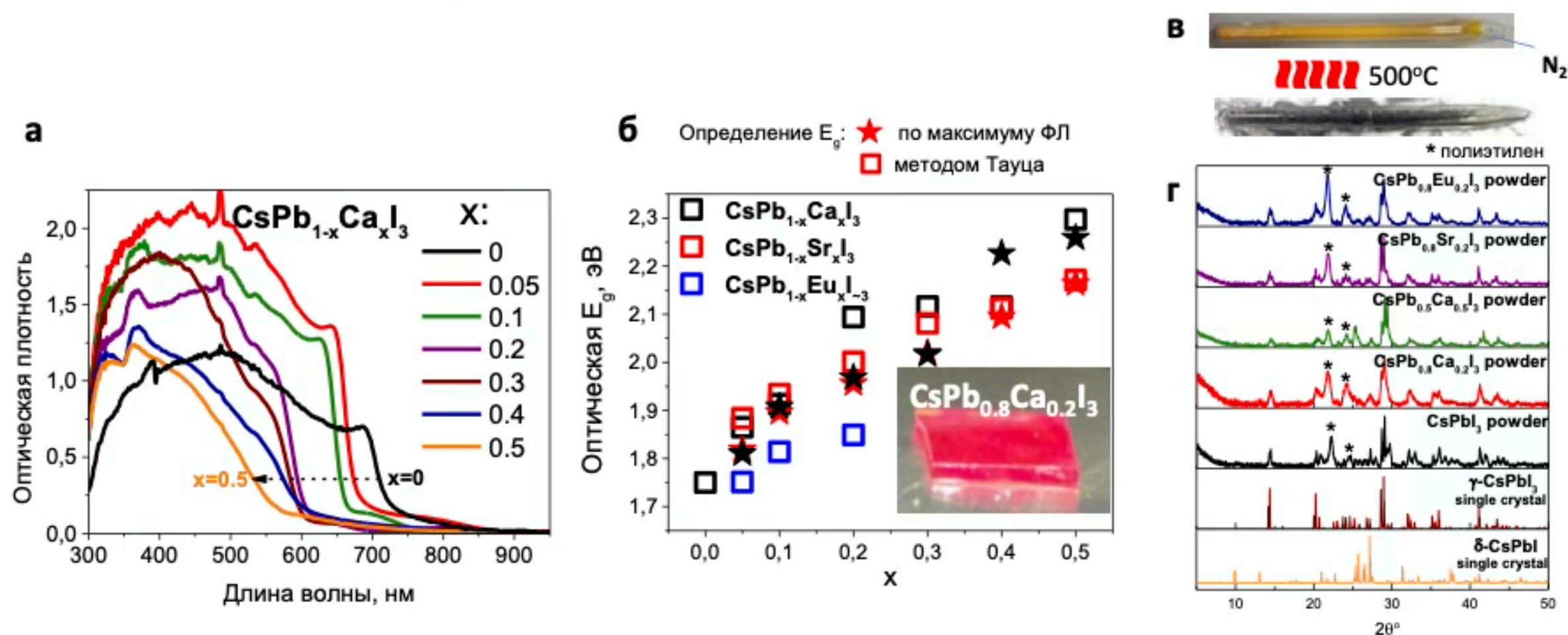


Рис. 14. Установление структурной замены  $\text{Pb}^{2+}$  катионами металлов в  $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$  по спектрам поглощения на примере  $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$  (а) Зависимость  $E_g$  от концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , и  $\text{Eu}^{2+/3+}$  на основе метода Тауца и длины волны максимума фотолюминесценции (на вставке изображена фотография пленки с 20%  $\text{Ca}^{2+}$ ) (б). Схема твердофазного синтеза порошков  $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$  (в) и их рентгенограммы<sup>6</sup> (г)

Метод спин-коутинга с последующим отжигом, используемый нами для изготовления пленок  $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$  из растворов, приводил к неоднородному и неполному покрытию подложки из-за испарения растворителя, что приводило к короткому замыканию солнечных батарей. Для получения более качественных пленок был успешно

<sup>6</sup> Регистрацию рентгенограмм порошков методом РФА выполнил к.ф.-м.н. Шилов Г.В.

применен метод термического испарения. Пленка перовскита была получена путем десяти циклов поочередного испарения CsI, CaI<sub>2</sub> и PbI<sub>2</sub> из трех источников в вакууме 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. Например, для достижения состава CsPb<sub>0,9</sub>Ca<sub>0,1</sub>I<sub>3</sub> единичные толщины CsI, CaI<sub>2</sub> и PbI<sub>2</sub> составляли 6, 0.5 и 6 нм соответственно. Полное диффузионное перемешивание исходных йодидов достигалось при кратковременном отжиге при 320°C. Составы, полученные термическим испарением и спин-коутингом обладают схожими оптическими и структурными свойствами.

Исследование их фотовольтаических свойств в структуре ИТО/TiO<sub>2</sub>/C<sub>60</sub>/перовскит/PTA/V<sub>2</sub>O<sub>5-δ</sub>/Ag показало, что наиболее оптимальными составами являются CsPb<sub>0,95</sub>Ca<sub>0,05</sub>I<sub>3</sub> и CsPb<sub>0,9</sub>Ca<sub>0,1</sub>I<sub>3</sub>: с устройств на их основе были получены к.п.д. 9,0 и 9,8% и квантовая эффективность до 78%, близкие к референсным характеристикам CsPbI<sub>3</sub>. Эффективность устройств имеет пространство для дальнейшего улучшения за счет совершенствования технологии термического испарения.

Исследование фотостабильности в тех же условиях пленок CsPb<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>I<sub>3</sub>, показало, что среди материалов, полученных при низкотемпературном отжиге, наиболее перспективны составы с Yb<sup>2+</sup> (стабильны в течение 6000ч), Er<sup>3+</sup> и Nd<sup>3+</sup> (2000 ч), Dy<sup>2+</sup> и Lu<sup>3+</sup> (1000 ч) и среди материалов, полученных при высокотемпературном отжиге, наиболее перспективны составы с катионами Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Dy<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup> и Pt<sup>2+</sup>, стабильность которых составляет >1500 ч при непрерывном облучении светом. Среди них наиболее стабильными оказываются твердые растворы с Ca<sup>2+</sup> и Sr<sup>2+</sup>. Тем не менее, мы обнаружили, что за период 9000 ч облучения светом эти катионы частично покидают структуру, то есть происходит фазовая сегрегация по положению катионов типа В.

## 8. Изучение стабильности перовскитов к воздействию γ-лучей

При исследовании радиационной стабильности перовскитных пленок использовался источник γ-радиации <sup>60</sup>Co с активностью 7,4 кГр/ч, нагревающий образцы до 42°C в герметичной упаковке с атмосферой азота.<sup>7</sup> В эксперименте суммарные дозы радиации были значительно увеличены относительно накапливаемых за 20 лет эксплуатации в космосе 10 кГр для улучшения выраженности эффектов, не определяемых при низких дозах. В качестве подложки для пленок перовскита был использован гибкий пластик полиэтилентерефталата (PET), понижение оптического пропускания которого при облучении происходит только в узком диапазоне длин волн. Для изучения был выбран состав Cs<sub>0,12</sub>FA<sub>0,88</sub>PbI<sub>3</sub> и его модификации катионами металлов благодаря более высокой термической стабильности относительно MAPbI<sub>3</sub> и приемлемой устойчивости на воздухе относительно FAPbI<sub>3</sub>.

Было найдено, что Cs<sub>0,12</sub>FA<sub>0,88</sub>PbI<sub>3</sub> разделяется на черные перовскитные фазы α-FAPbI<sub>3</sub> и γ-CsPbI<sub>3</sub>. Чистая γ-фаза CsPbI<sub>3</sub> имеет низкую термическую устойчивость, из-за чего в условиях эксперимента при 42°C испытывает переход в желтую δ-фазу. Данный эффект сопровождается скачкообразным снижением оптической плотности по UV-vis спектрам в диапазоне 450-800 нм до предельного значения, характеризующегося полной сегрегацией и переходу γ-CsPbI<sub>3</sub> в δ-фазу (рис. 15а). Смещение края поглощения при дозе 2000 кГр в сторону широких длин волн свидетельствует об образовании α-FAPbI<sub>3</sub>, имеющем более узкую E<sub>g</sub>, чем ему производный состав Cs<sub>0,12</sub>FA<sub>0,88</sub>PbI<sub>3</sub>. При высоких дозах облучения на рентгенограммах обнаруживаются также сигналы металлического свинца.

<sup>7</sup> Облучение пленок γ-излучением проводили к.х.н. Куш П.П., д.х.н. Кирюхин Д.П. и к.х.н. Кичигина Г.А.

Включение в состав ряда катионов металлов в такой низкой концентрации как 1 мол. % приводит к значительному замедлению процессов сегрегации и образования свинца в пленках общего состава  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ , что видно на рис. 15а на примере состава с  $\text{Mg}^{2+}$  по сохранению исходной оптической плотности во всем диапазоне длин волн после облучения дозой выше 5500 кГр. Подавление сегрегации в составе  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{I}_3$  подтверждается отсутствием изменений спектров поглощения, морфологии при облучении дозами до 5500 кГр. Положительный эффект катионов  $\text{Mg}^{2+}$  подтверждают карты распределения характеристического для  $\text{FA}^+$  сигнала валентного колебания  $\text{C}=\text{N}$  с поверхности (выделено красным), которые были получены методом сканирующей ближнепольной ИК-Фурье микроскопии (IR s-SNOM)<sup>8</sup>. Сопоставление снимков АСМ и карт распределения катиона  $\text{FA}^+$  пленок  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{I}_3$  после облучения дозой 3000 кГр показало, что  $\text{FA}^+$  отсутствует только в центрах некоторых зерен, тогда как >90% поверхности пленки содержит равномерное распределение  $\text{FA}^+$  (рис. 15б). Обратный сценарий наблюдался для состава  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{I}_{-3}$ , где содержание катиона  $\text{FA}^+$  сильно снижено. Снижение интенсивности сигнала  $\text{FA}^+$  может быть вызвано не только стягиванием фазы  $\text{FAPbI}_3$  в пространство между зернами, но и образованием свинца. На рис. 15в показана динамика изменения фазового состава в ходе облучения. Видно, что катионы  $\text{Mg}^{2+}$  также замедляют образование металлического свинца. Подавлению разделения перовскитной фазы и образованию  $\text{Pb}^0$  также способствует замена 1%  $\text{Pb}^{2+}$  на катионы  $\text{Dy}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ .

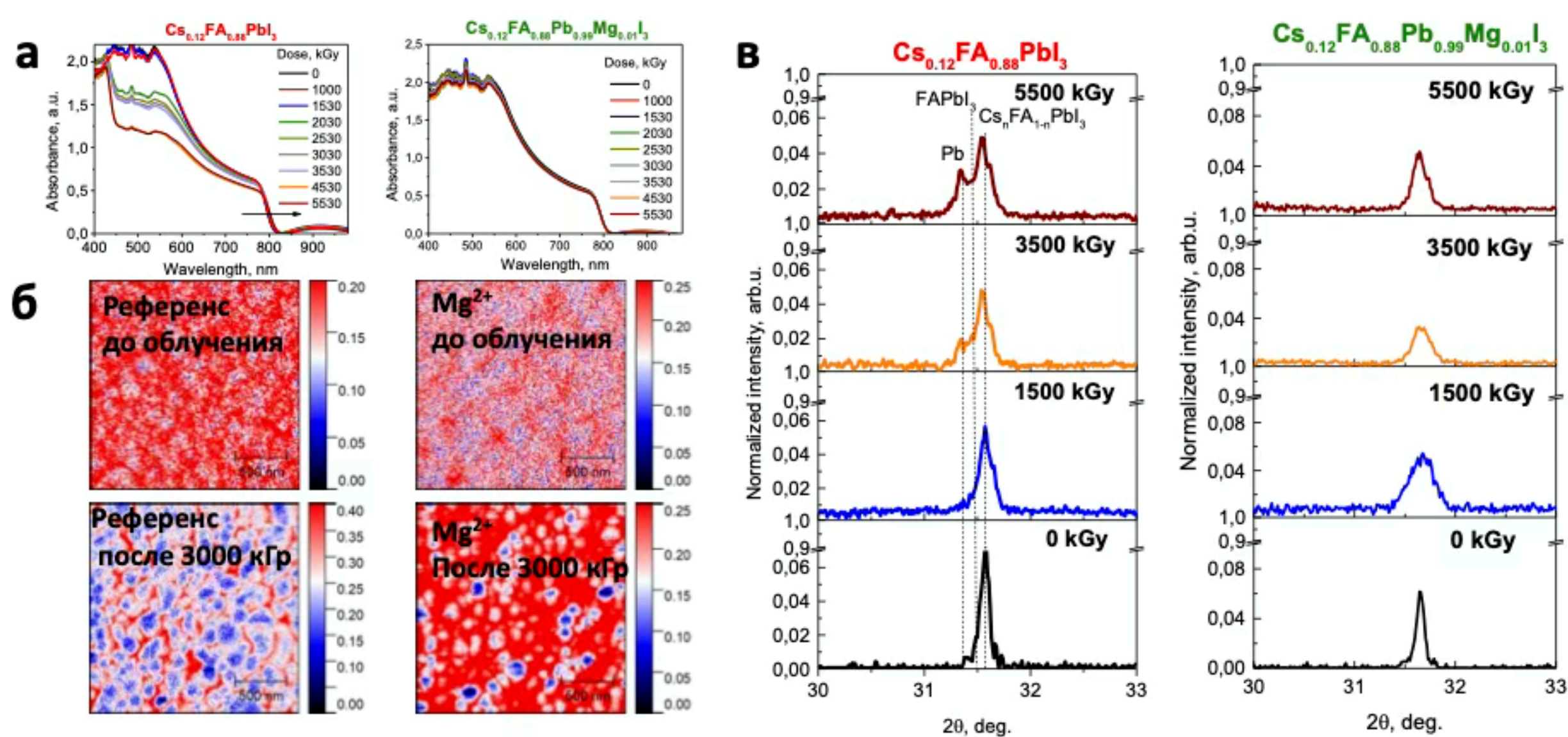


Рис. 15. Динамика изменения спектров поглощения пленок в ходе  $\gamma$ -облучения в течение  $\sim 5500$  кГр (а). Изучение устойчивости к сегрегации материалов  $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$  по картам распределения катиона  $\text{FA}^+$  (выделено красным), полученного методом сканирующей ближнепольной ИК-Фурье микроскопией (б). Участки поверхности пленки, не содержащие катион  $\text{FA}^+$  выделены синим. Динамика изменения рентгенограмм пленок в ходе  $\gamma$ -облучения (в)

<sup>8</sup> Измерение IR s-SNOM выполнил к.ф.-м.н. Емельянов Н.А.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что модификация составов  $APbI_3$  ( $A=MA^+$ ,  $Cs^+$ ,  $(Cs_{0,12}FA_{0,88})^+$ ) путем частичной замены  $Pb^{2+}$  на ряд катионов других металлов приводит к образованию новых фаз  $APb_{1-x}M_xI_{3-x}$  и является новым эффективным способом стабилизации черного  $\gamma$ -полиморфа  $CsPbI_3$  при комнатной температуре. Концентрация катионов  $M$  в фазах  $APb_{1-x}M_xI_{3-x}$  влияет на их ширину запрещенной зоны. Показано, что режим отжига составов  $CsPb_{1-x}M_xI_3$  определяет внедрение  $M^{n+}$  в фазу, которая может быть получена не только из раствора, а также методом термического испарения в вакууме.

2. Найдены составы  $APb_{1-x}M_xI_{3-x}$ , применение которых в качестве активного слоя обеспечивает приемлемые к.п.д. солнечных батарей. Достигается повышение к.п.д. 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 фазу  $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_{3-x}$ . Установлено, что в случае их внедрения повышение к.п.д. связано с концентрационной зависимостью  $V_{OC}$  и ШЗЗ образующихся фаз.

3. Проведено первое систематическое изучение фотохимической стабильности составов  $APb_{1-x}M_xI_{3-x}$  в инертной атмосфере. Обнаружено, что пленки  $MAPb_{0,99}M_{0,01}I_{3-x}$  ( $M = Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Eu^{2+/3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Ag^+$  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  $CsPb_{1-x}M_xI_{3-x}$  ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Dy^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  и  $Lu^{3+}$ ) более устойчивы к разложению, чем их немодифицированные аналоги  $APbI_3$ . В основе деградации  $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$  лежит разделение фазы по катионам типа  $A$  с образованием  $FAPbI_3$  и  $CsPbI_3$ , чему препятствует модификация состава катионами других металлов. Их фактическое включение в решетку перовскита и формирование композитоподобной структуры представляют собой два различных способа продления стабильности. Показано, что данная стратегия способна усилить стабилизирующее действие пассивирующего покрытия  $CaI_2$  и замедлить фотолиз  $PbI_2$ , одного из продуктов разложения гибридных фаз  $APbI_3$ . Показано, что фазы  $CsPb_{1-x}M_xI_{3-x}$  ( $M=Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ ) имеют тенденцию к медленной фазовой сегрегации на свету по положению катионов типа  $B$ .

4. Было найдено, что облучение  $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$   $\gamma$ -лучами приводит к сегрегации по положению катионов типа  $A$  на фазы  $\gamma$ - $CsPbI_3$  и  $\alpha$ - $FAPbI_3$  и образованию металлического свинца. Оба процесса частично подавляются при модификации общего состава катионами  $Mg^{2+}$ ,  $Dy^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ .

### Публикации по теме научного доклада

#### *Публикации в журналах из перечня ВАК РФ*

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. – N 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 MAPbI<sub>3</sub> and PbI<sub>2</sub> Photolysis: Revealing the Interplay between Light and Heat, Two Enemies of Perovskite Photovoltaics // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2021. – T. 12. – N 18. – C. 4362-4367.

4. Kuznetsov I.E., Kuznetsov P.M., **Ustinova M.I.**, Zakirov K.E., Troshin P.A., Akkuratov A. V. Novel (X-DADAD)<sub>n</sub> Polymers with Phenylene and Fluorene Blocks as Promising Electronic Materials for Organic and Perovskite Solar Cells // *physica status solidi (a)*. – 2021. – T. 218. – N 7. – C. 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. – T. 11. – N 14. – C. 5563-5568.

### Список цитируемых источников

1. Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL. - URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (дата обращения: 28.05.2023).

2. Yavari M., Ebadi F., Meloni S., Wang Z.S., Yang T.C.-J., Sun S., Schwartz H., Wang Z., Niesen B., Durantini J., Rieder P., Tvingstedt K., Buonassisi T., Choy W.C.H., Filippetti A., Dittrich T., Olthof S., Correa-Baena J.-P., Tress W. How far does the defect tolerance of lead-halide perovskites range? The example of Bi impurities introducing efficient recombination centers // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019.

3. Reb L.K., Böhmer M., Predeschly B., Grott S., Weindl C.L., Ivandekic G.I., Guo R., Dreißigacker C., Gernhäuser R., Meyer A., Müller-Buschbaum P. Perovskite and Organic Solar Cells on a Rocket Flight // *Joule*. – 2020. – T. 4. – N 9. – C. 1880-1892.

4. Wang C., Zhang Y., Gu F., Zhao Z., Li H., Jiang H., Bian Z., Liu Z. Illumination Durability and High-Efficiency Sn-Based Perovskite Solar Cell under Coordinated Control of Phenylhydrazine and Halogen Ions // *Matter*. – 2021. – T. 4. – N 2. – C. 709-721.

5. Wang M., Wang W., Ma B., Shen W., Liu L., Cao K., Chen S., Huang W. Lead-Free Perovskite Materials for Solar Cells // *Nano-Micro Letters* 2021 13:1. – 2021. – T. 13. – N 1. – C. 1-36.

6. Zhou Y., Chen J., Bakr O.M., Sun H.T. Metal-Doped Lead Halide Perovskites: Synthesis, Properties, and Optoelectronic Applications // *Chemistry of Materials*. – 2018. – T. 30. – N 19. – C. 6589-6613.

7. Travis W., Glover E.N.K., Bronstein H., Scanlon D.O., Palgrave R.G. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: A revised system // *Chemical Science*. – 2016. – T. 7. – N 7. – C. 4548-4556.

8. Koh T.M., Krishnamoorthy T., Yantara N., Shi C., Leong W.L., Boix P.P., Grimsdale A.C., Mhaisalkar S.G., Mathews N. Formamidinium tin-based perovskite with low E<sub>g</sub> for photovoltaic applications // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – T. 3. – N 29. – C. 14996-15000.

9. Marronnier A., Roma G., Boyer-Richard S., Pedesseau L., Jancu J.M., Bonnassieux Y., Katan C., Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G., Even J. Anharmonicity and Disorder in the Black Phases of Cesium Lead Iodide Used for Stable Inorganic Perovskite Solar Cells // *ACS Nano*. – 2018. – T. 12. – N 4. – C. 3477-3486.

10. Zhao B., Jin S.F., Huang S., Liu N., Ma J.Y., Xue D.J., Han Q., Ding J., Ge Q.Q., Feng Y., Hu J.S. Thermodynamically Stable Orthorhombic  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> Thin Films for High-Performance

Photovoltaics // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – T. 140. – N 37. – C. 11716-11725.