

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук»

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Трошин Павел Анатольевич

Черноголовка – 2023

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	6
Введение	9
Глава 1. Обзор литературы.....	17
1.1 Изобретение перовскитных солнечных батарей (ПСБ)	17
1.2 Фотовольтаический процесс в ПСБ на основе гетероперехода n-i-p (или p-i-n).....	17
1.3 Оптимальный дизайн ПСБ	19
1.4 Роль пассивирующих слоев в СБ.....	20
1.5 Структура галогенидных перовскитных материалов APbX и ее геометрические факторы	22
1.6 Структуры и полиморфные превращения гибридных перовскитов APbX ₃	23
1.6.1 MAPbI ₃	23
1.6.2 FAPbI ₃ и Cs _x FA _{1-x} PbI ₃	25
1.7 Особенности полупроводниковых свойств	26
1.8 Закономерности изменения ШЗЗ при замещении катионов типа А и Х в APbX ₃	27
1.9 Типы деградации перовскитов APbX ₃	28
1.9.1 Термическое разложение гибридных перовскитов APbX ₃	28
1.9.2 Механизм фотодegradации гибридных перовскитов APbX ₃	29
1.9.3 Фазовая сегрегация смешанных галогенидных перовскитов	30
1.9.4 Устойчивость к γ-излучению	31
1.10 Модификация гибридных перовскитных материалов APbX ₃ катионами металлов.....	32
1.11 Локализация M ⁿ⁺ в материалах на основе гибридных составов APbI ₃ и эффекты, возникающие при их модификации	33
1.11.1 Систематические работы	33
1.11.2 Катионы щелочноземельных металлов (Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺).....	34
1.11.3 Катионы переходных металлов	39
1.11.3.1 Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ и Ni ²⁺	39
1.11.3.2 Катионы группы 11 (Cu ⁺ , Ag ⁺).....	41
1.11.3.3 Катионы группы 12 (Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺).....	43

1.11.4	Катионы постпереходных металлов.....	46
1.11.4.1	Катионы металлов групп 13 -15 со степенью окисления 3+ (In^{3+} , Sb^{3+} и Bi^{3+}).....	46
1.11.4.2	Sn^{2+}	49
1.11.5	Катионы лантаноидов	49
1.12	Смена типа проводимости и пассивация эффектом поля при легировании перовскитов APbX_3 катионами металлов	50
1.13	Влияние M^{n+} на фотостабильность.....	52
1.14	Полностью неорганические свинцово-галогенидные перовскиты CsPbX_3	55
1.14.1	Фазовые превращения CsPbI_3	55
1.14.2	Методы повышения стабильности фотоактивных материалов на основе CsPbX_3	56
1.14.3	Формирование фотоактивных материалов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ и их свойства	57
1.14.3.1	Низкотемпературный отжиг (Bi^{3+} , Ce^{3+} , Ba^{2+} , $\text{Eu}^{2+/3}$, Yb^{3+} , In^{3+} и Sb^{3+})	57
1.14.3.2	Высокотемпературный отжиг (Ca^{2+}).....	58
1.14.4	Фотовольтаические свойства $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$	59
1.15	Стабильность перовскитов APbI_3 на воздухе	61
1.15.1	Влияние катионов металлов на стабильность к воздействию воздуха	62
1.16	Бессвинцовые перовскитоподобные материалы	65
1.16.1	3D структуры AM_3	65
1.16.1.1	Ge^{2+}	65
1.16.1.2	Sn^{2+}	66
1.16.1.3	Sn^{2+} - Ge^{2+}	66
1.16.2	Двойные перовскиты $\text{A}_2\text{MM}'\text{X}_6$	67
1.16.3	0D структуры: двойные перовскиты $\text{A}_2\text{M}^{(4+)}\text{X}_6$	68
1.16.4	2D/0D и 3D-структуры на основе Bi^{3+} и Sb^{3+}	69
1.17	Заключение	71
Глава 2.	Экспериментальная часть.....	73
2.1	Материалы	73
2.2	Изготовление перовскитных пленок	73
2.2.1	$\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3}$	73
2.2.2	$\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3}$	74

2.2.3	$\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$	75
2.3	Изготовление пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$	76
2.4	Получение порошков комплексных галогенидов $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($A=\text{MA}^+, \text{Cs}^+$)	76
2.5	Изготовление перовскитных солнечных батарей	76
2.5.1	Конфигурация n-i-p: $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{PC}_{61}\text{BM}/\text{перовскит}/\text{PTA}/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ с $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$	77
2.5.2	Конфигурация n-i-p: $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{PC}_{61}\text{BM}/\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3/\text{PTA}/\text{MoO}_{3-\delta}/\text{Ag}$	77
2.5.3	Изготовление ПСБ в конфигурации n-i-p $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{PC}_{61}\text{BA}/\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3/\text{PTA}/\text{V}_2\text{O}_{5-\delta}/\text{Al}$ для изучения фотостабильности	78
2.6	Методы	78
2.6.1	Характеризация материалов	78
2.6.2	Характеризация ПСБ	80
2.7	Облучение белым светом	80
2.8	Облучение γ -лучами	81
Глава 3.	Обсуждение результатов	82
3.1	Обоснование выбора катионов металлов по расчету геометрических факторов	82
3.2	Особенности формирования составов $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ из растворов	86
3.3	$\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$	90
3.3.1	Исследование составов на предмет образования новых фаз	90
3.3.2	Исследование фотостабильности пленок	105
3.3.3	Оптоэлектронные и фотовольтаические свойства	109
3.4	$\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$	114
3.4.1	Исследование составов на предмет образования твердых растворов	114
3.4.2	Исследование фотостабильности	128
3.4.3	Оптоэлектронные и фотовольтаические свойства	143
3.4.4	Исследование эксплуатационной стабильности солнечных батарей	150
3.5	Изучение фотостабильности пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_2$	152
3.6	Материалы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$, полученные при низкотемпературном отжиге	155
3.6.1	Формирование фотоактивных фаз	155
3.6.2	Изучение фотостабильности	160
3.6.3	Оптоэлектронные и фотовольтаические свойства	162

3.7	Материалы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$, полученные при высокотемпературном отжиге	165
3.7.1	Формирование твердых растворов	165
3.7.2	Применение метода термического испарения в вакууме для получения высокотемпературных фаз $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$ ($\sim 320^\circ\text{C}$)	171
3.7.3	Исследование фотостабильности высокотемпературных фаз $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($320\text{-}380^\circ\text{C}$) и их сегрегации под действием света	174
3.8	Изучение устойчивости перовскитных пленок APbI_3 к воздействию γ -лучей	176
3.8.1	Радиационная деградация пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$	176
3.8.2	Исследование радиационной стойкости перовскитных материалов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_3$	179
	Выводы	186
	Список литературы	188
	Приложение А. Параметры элементарных ячеек в материалах $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$	218
	Приложение Б. Параметры солнечных батарей на основе $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$	221
	Приложение В. Исследование эксплуатационной стабильности солнечных батарей	224
	Благодарности	225

Список сокращений и условных обозначений

- P_0 - мощность света стандартного спектра Солнца AM1,5G, равная 100 мВт/см²
- $P_{\text{СДК}}$ - мощность потока света, падающего на образцы в деградационной камере
- Асас – ацетилацетат
- AM1,5G – стандартный глобальный солнечный спектр, при котором отношение оптической длины пути через атмосферу Земли к зените равно 1,5
- BCP – батокупроин
- BPhen – батофенантролин
- CSA – камфоросульфоновая кислота
- c-Si – кристаллический кремний
- СБ – солнечные батареи
- D – доза облучения светом
- DFT – теория функционала плотности
- DMSO – диметилсульфоксид
- E_c – минимум зоны проводимости
- EDS – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- E_g (или ШЗЗ) – ширина запрещенной зоны
- EQE – внешняя квантовая эффективность
- E_v – максимум валентной зоны
- E_{vac} – вакуумный уровень
- F – уровень Ферми
- FA^+ – катион формамидиния
- FF – фактор заполнения
- F_n и F_p - квазиуровни Ферми
- FTO – оксид индия, легированный фтором
- GIWAXS – широкоугольное рентгеновское рассеивание при скользящем падении пучка
- HAXPES – синхротронная фотоэлектронная спектроскопия в жесткой рентгеновской области
- IPN -гексиловый эфир инден-С60-пропионовой кислоты в роли ЭСТС
- ITO – оксид олова-индия
- $I_{\text{ФЛ}}$ – интенсивность фотолюминесценции
- J – плотность тока
- J_s — плотность обратного тока насыщения
- J_{SC} – плотность тока короткого замыкания

KPFM – метод зонда Кельвина

L_D – диффузионная длина

LiSPS - сополимер 4-литий-стиролсульфоновой кислоты и стирола в роли ЭСТС

MA^+ - катион метиламмония

M^{n+} (или M) - катионы металлов

NMP - 1-метил-2-пирролидинон

OAc - ацетат

P – мощность лазера

P3CT-N - поли[3-(4-карбоксивбутил)тиофен]- CH_3NH_2 в роли ДСТС

P3HT - поли(3-гексилтиофен-2,5-диил)

PC₆₁BA - фенил-C₆₁-масляная кислота

PC₆₁BM - метиловый эфир [6,6]-фенил-C₆₁-масляной кислоты

PEDOT:PSS - поли(2,3-дигидротиено-1,4-диоксин)-полистиролсульфонат

PES - полиэфирсульфон

PTA - поли[бис(4-фенил)(4-метилфенил)амин]

PTAA - поли[бис(4-фенил)(2,4,6-триметилфенил)амин]

PTFE – политетрафторэтилен

SE (эквивалент облучения светом) - число фотонов, поглощенных пленкой в стандартных условиях при облучении солнечным светом со спектром AM1,5G и интенсивностью светового потока 100 мВт/см²

Spiro-OMeTAD - 2,2', 7,7'-тетракис [N, N-Ди(4-Метоксифенил)амино] -9,9'-спиробифлуорен

STEM-EDS - сканирующая просвечивающая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией

Ti(OiPr)₂(acac)₂ – Ti (IV) диизопропоксид бис(ацетилацетонат)

T_n – время службы СБ при сохранении n% от начального значения к.п.д.

TRMC – микроволновая проводимость с временным разрешением

$t_{вр}$ – общее время вращения подложки на спин-коутере

UV-vis – ультрафиолетовый и видимый диапазон длин волн

V – напряжение

V_{OC} – напряжение открытой цепи

$V_{эл.яч.}$ – объем элементарной ячейки

XRF - синхротронное рентгенофлуоресцентное картирование

ZS – смещение нуля

δE_c и δE_v - смещение (δ) уровней E_v и E_c на границах раздела фаз гетероперехода

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВАХ - вольтамперная характеристика

ГЦК – гранецентрированная кубическая (ячейка)

дистиллир. – дистиллированная

ДМАА (DMAc) - диметилацетамид

ДМСО (DMSO) – диметилсульфоксид

ДМФА (DMF) – диметилформаид

ДСТС – дырочно-селективный транспортный слой

ЗЗ – запрещенная зона

ИК - инфракрасная

к.п.д. (или PCE)– коэффициент полезного действия (или эффективность преобразования энергии)

КЧ – координационное число

МНК – метод наименьших квадратов

МСВИ – масс-спектрометрия вторичных ионов

об. % - объемная доля в %

об/мин – оборотов в мин

ОФЭС – обратная фотоэмиссионная спектроскопия

пер-т - перовскит

ПП – полупроводник

Пр. гр. – пространственная группа

ПСБ – перовскитные солнечные батареи

ПФС – показатель фотостабильности

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

УЗ-ванна – ультразвуковая ванна

УФЭС – ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия

Φ_n и Φ_p – термодинамическая работа выхода в ПП с n и p проводимостью

ФЛ - фотолюминесценция

ЭК – электронная конфигурация

ЭСТС – электро-селективный транспортный слой

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

φ – относительная влажность воздуха

Введение

Актуальность темы

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 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 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.

Степень разработанности темы

Известны комбинации ионов типа A и X , которые значительно повышают фотостабильность этих материалов, но, к сожалению, срок эксплуатации существующих перовскитных солнечных батарей все еще не достаточен для их применения. Частичная или полная замена свинца в фотоактивной системе $APbX_3$ может открыть совершенно новые возможности для управления свойствами перовскитных галогенидных материалов, однако эта область в настоящее время мало изучена. Например, при полной замене Pb^{2+} в $APbI_3$ (где $A = Cs, CH_3NH_3$ (или MA), $HC(NH_2)_2$ (или 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% [4]. В подавляющем большинстве случаев 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 ($\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$ и Br) 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 ионизирующего излучения. Ионизирующее γ -излучение является одним из наиболее высокоэнергетических воздействий в околоземной орбите, поэтому 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 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 выполнялись следующие задачи:

1. Получение тонких пленок материалов $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$ с частичной заменой Pb^{2+} на широкий ряд катионов других металлов ($\text{M}^{n+} = \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Ge}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Dy}^{2+}, \text{Yb}^{2+}, \text{Eu}^{2+/3+}, \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Y}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ag}^+$ и Cu^+ ; в сумме 31) в трех перовскитных составах ($\text{A} = \text{MA}, \text{Cs}, \text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}$).
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 перовскитного материала.

3. Изучение фотохимической стабильности пленок $APb_{1-x}M_xI_{-3}$ и выявление катионов металлов M^{n+} , способных подавлять нежелательные реакции фотолиза и таким образом увеличивать срок службы 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 M 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 A при формировании материала из растворов. Показано, что кроме катионов Sn^{2+} , частичное внедрение которых приводит к сильному уменьшению ширины запрещенной зоны, аналогичная менее выраженная тенденция характерна для Bi^{3+} , тогда как внедрение большинства катионов металлов приводит к увеличению ШЗЗ.

Установлено, что модификация пленок состава $CsPbI_3$ с помощью 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 $T > 330^\circ C$. Основу этого эффекта составляет 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 обеспечивают высокие характеристики перовскитных солнечных батарей. Так, катионы Hg^{2+} и Ba^{2+} (не встраиваются в решетку перовскита) 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^+ (не встраиваются в решетку перовскита). 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.

Для галогенидных перовскитов впервые наблюдался такой эффект как фазовая

сегрегация катионов типа В при воздействии белого света на перовскитные фазы $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$ и $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{I}_3$ 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 фактическое включение катионов металлов в решетку перовскита и формирование композитоподобной структуры представляют собой два перспективных способа повышения стабильности перовскитов 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. 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 (4) фотовольтаическими свойствами. Таким образом, получены экспериментальные данные, которые можно использовать для направленного дизайна стабильных и эффективных перовскитных материалов.

Методология и методы исследования

Пленки $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-3}$ ($\text{A}=\text{Cs}^+$, MA^+ и $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})^+$) наносились на спин-коутере из растворов. В этом случае методом сканирующей-электронной микроскопии подтверждается хорошая покрываемость пленкой подложки. Так как полностью неорганический перовскит CsPbI_3 отличается от гибридных составов высокой термической устойчивостью, то для получения пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-3}$ использовался также высокотемпературный отжиг. Более высокое морфологическое качество пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-3}$ было достигнуто с применением термического испарения в вакууме, что позволило значительно повысить к.п.д. ПСБ.

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

Исследование стабильности к воздействию света полученных материалов проводилось в перчаточном боксе с контролируемой атмосферой N_2 . Для этого 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. В эксперименте суммарные дозы γ -ионизирующего излучения были значительно увеличены относительно накапливаемых за 40 лет эксплуатации солнечных батарей в космосе 20 кГр для [7] проявления эффектов, не определяемых при низких дозах. Динамика разложения перовскитов отслеживалась по спектрам поглощения. Степень деградации гибридных перовскитов дополнительно подтверждалась по наличию продуктов разложения (PbI_2 и Pb), определяемых с помощью рентгенофазового анализа, и изменению морфологии на снимках 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.

Положения, выносимые на защиту

1. Установлены катионы M^{n+} , которые способны к внедрению в перовскитную кристаллическую решетку в положении Pb^{2+} с образованием серий фаз $APb_{1-x}M_xI_{3-x}$ ($A=MA^+$, Cs^+ , $(Cs_{0,12}FA_{0,88})^+$) при модификации составов $APbI_3$ путем частичной замены Pb^{2+} . Концентрация катионов M в фазах $APb_{1-x}M_xI_{3-x}$ 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 составов $CsPb_{1-x}M_xI_3$ определяет возможность внедрения M^{n+} в перовскитную кристаллическую решетку.

2. Повышение к.п.д. перовскитных солнечных батарей на основе составов $APb_{1-x}M_xI_{3-x}$ 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 ШЗЗ образующихся фаз от концентрации катионов M .

3. Впервые систематически изучена фотохимическая стабильность составов $APb_{1-x}M_xI_{3-x}$ в инертной атмосфере. 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+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$, Er^{3+} , Ag^+ и Fe^{2+}), $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_3$ ($\text{M}=\text{Mg}^{2+}$, 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 $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$ (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 разложению, чем их немодифицированные аналоги APbI_3 . В основе деградации $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ 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 $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$ ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}$ и Sr^{2+}) имеют тенденцию к медленной фазовой сегрегации на свету по катионам типа В с образованием $\gamma\text{-CsPbI}_3$ и неперовскитной фазы, содержащей катионы Ca^{2+} и Sr^{2+} .

4. Модификация $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ путем частичного замещения свинца катионами Mg^{2+} , Dy^{2+} , 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, составлению 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 $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$ 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).

Деградационную 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 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 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). Конфокальная микроскопия выполнена 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. Часть работы была представлена на конкурсе на соискание премии им. С. М. Батурина (Черноголовка, 2023), где заняла второе призовое место; награждена грамотой за лучшую презентацию на международной конференции 4th Moscow Autumn Perovskite Photovoltaic International Conference (МАРРІС-2022), Москва, 2022; получила награды за лучшие стендовые доклады на конференциях The 2nd School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (НОРЕ-PV 2020, Черноголовка, 2020) и The 1st School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (НОРЕ-PV 2019, Сколково). Отдельные части работы были представлены в виде презентаций на международных конференциях The 3rd International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (НОРЕ-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 подготовлено 5 публикаций в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки РФ и в библиографическую и реферативную базы данных Scopus и Web of Science, а также 14 тезисов докладов на международных научных конференциях. Получено 2 патента и еще одна заявка на патент находится на рассмотрении.

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.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Изобретение перовскитных солнечных батарей (ПСБ)

Фотопроводимость галогенидных перовскитов была открыта Моллером К. на примере составов CsPbX_3 в 1957 г [8] и Скайфе Д. в комплексах CsSnX_3 в 1974 г [9]. Однако только в 2009 г Кодзима А. и Миясака Т. впервые обратили внимание на фотовольтаический эффект галогенидных перовскитов, заменив ими сенсibiliзирующие красители в солнечных батареях (СБ) в ячейках Гретцеля. Наночастицы MAPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}$) покрывали фотоанод из мезопористого TiO_2 . Однако жидкий электролит на основе окислительно-восстановительной пары I/I_3^- в ацетонитриле приводил к растворению перовскита. В таком исполнении фотовольтаические устройства показали к.п.д. 3,8% [10]. Гретцель М. и Парк Н. в 2012 г заменили жидкий электролит на твердый дырочно-селективный транспортный слой (ДСТС) легированного Spiro-OMeTAD, что позволило повысить к.п.д. до 9,8% [11]. Переход к твердотельным ПСБ ознаменовал создание нового типа фотоэлементов на основе гетероперехода n-i-p (или p-i-n), механизм образования фотовольтаического эффекта в которых сильно отличается от ячеек Гретцеля.

1.2 Фотовольтаический процесс в ПСБ на основе гетероперехода n-i-p (или p-i-n)

Поглощение фотонов в ПСБ происходит в активном слое, состоящем из нелегированного полупроводника (ПП) перовскитной структуры APbX_3 ($X=\text{I}, \text{Br}$), т.е. имеющим собственную проводимость (i). Для этих материалов характерны одновременно электрическая и ионная проводимости. Работа солнечных батарей на их основе основана именно на электрической проводимости, тогда как ионная приводит к деградации материала [12]. Слой i находится между двумя ПП с противоположным типом проводимости и имеющими более широкие ШЗЗ: электронно-селективный и дырочно-селективный транспортные слои (ЭСТС и ДСТС) [13]. В темноте разность термодинамических работ выхода n- и p-материалов (Φ_n и Φ_p) запускает одновременную диффузию e^- и h^+ к селективным контактам [14], в результате между ЭСТС и ДСТС образуется встроенный потенциал (E_{bi}), приводящий к смещению (δ) уровней E_v и E_c на границах раздела в сторону активного слоя (рис. 1а) [15]. Селективный контакт активного слоя с ЭСТС обеспечивается одновременно перемещением электронов через зону проводимости и препятствует проникновению в него дырок за счет смещения δE_{vB} . На противоположной стороне дырки проходят в ДСТС через валентную зону, когда смещение зоны проводимости δE_{cB} препятствует проникновению в нее электронов. Под действием встроенного потенциала

E_{bi} запускается дрейфовый ток. Дрейф направлен противоположно диффузии и стремится выровнять уровни Ферми вдоль устройства путем рекомбинации на селективных контактах [16]. В темноте диффузионный и дрейфовый ток малы. Идеализированную плотность темнового тока через ПСБ при прямом смещении напряжения V можно выразить уравнением диода Шокли:

$$J(V) = J_s(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1),$$

где J_s — плотность обратного тока насыщения;

k — постоянная Больцмана;

n — экспериментально определяемый фактор идеальности, ответственный за рекомбинационные процессы [17].

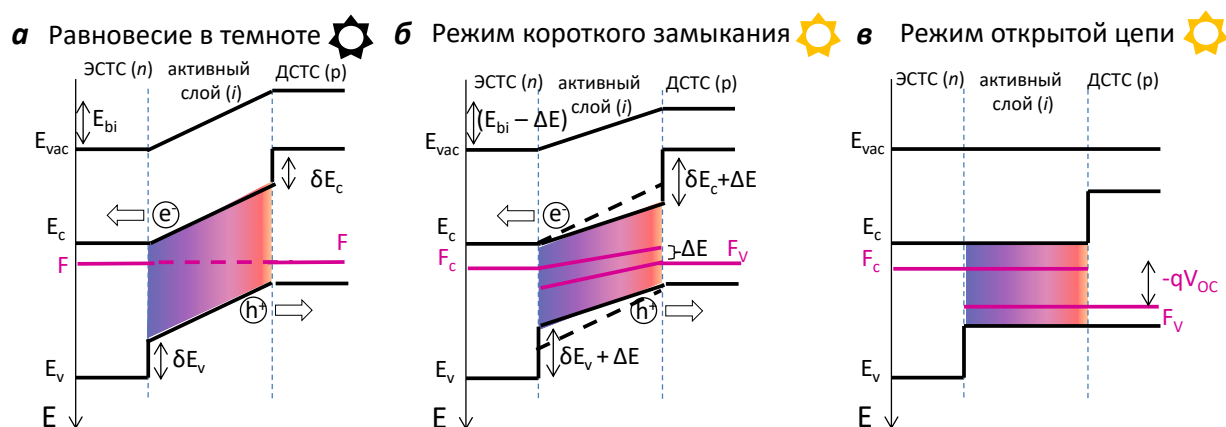


Рисунок 1 – Диаграммы энергетических зон относительно вакуумного уровня E_{vac} в СБ структуры n-i-p (или p-i-n) темноте (а) и при воздействии света в двух режимах: короткого замыкания, когда $V = 0$ (б), и холостого хода, когда $(J = 0)$ (в)

При воздействии света фотогенерированные носители повышают дрейфовый ток и тем самым образуют потенциал ΔE , противоположный встроенному потенциалу E_{bi} . Поэтому потенциальный барьер уменьшается как в случае прямого приложения напряжения (смещения) (рис. 1б). Фотогенерированные носители преодолевают энергетический барьер и ими обеспечивается плотность фототока J_{ph} , вносимая дополнительным слагаемым в уравнение:

$$J(V) = J_{ph} - J_s(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1).$$

В условиях короткого замыкания без смещения напряжения ($V = 0$) СБ имеет максимальную плотность фототока J_{ph} , называемую плотностью тока короткого замыкания J_{sc} . При этом накопление заряда внутри СБ не происходит [18].

Наоборот, в условиях холостого хода генерируемый светом ток уравновешивается ростом диффузионного тока прямого смещения, а суммарный ток становится равным нулю.

Таким образом, устанавливается равновесие между генерацией заряда и рекомбинацией ($J = 0$). Для уравнивания этих двух токов необходимо напряжение холостого хода (V_{OC}):

$$V_{OC} \cong \frac{nkT}{q} \ln \frac{I_{ph}}{I_s}.$$

Предельно возможное значение V_{OC} идеализированного солнечного элемента в отсутствии рекомбинационной потери тока определяется разностью квазиуровней Ферми (F_n и F_p) на контактах с ЭСТС и ДСТС (рис. 1в) по уравнению:

$$V_{oc} = (F_n - F_p)/q.$$

Максимальная мощность (P) СБ определяется в точке максимальной мощности (МРР) на вольтамперной кривой, измеренной при мощности света $P_0 = 100 \text{ мВт/см}^2$ стандартного спектра Солнца АМ1,5G. Значения напряжения и плотности тока в МРР, обозначенные V_{mp} и J_{mp} позволяют вычислить коэффициент, ответственный за потери тока внутри устройства, называемый фактором заполнения (FF):

$$FF = \frac{V_{mp}J_{mp}}{V_{oc} \times J_{sc}}.$$

Тогда максимальная мощность СБ и эффективность (или к.п.д.) преобразования солнечной энергии определяются, соответственно, уравнениями (1) и (2):

$$P_{max} = V_{oc} \times J_{sc} \times FF, \quad (1)$$

$$\text{к. п. д.} = \frac{P_{max}}{P_0} \times 100\%. \quad (2)$$

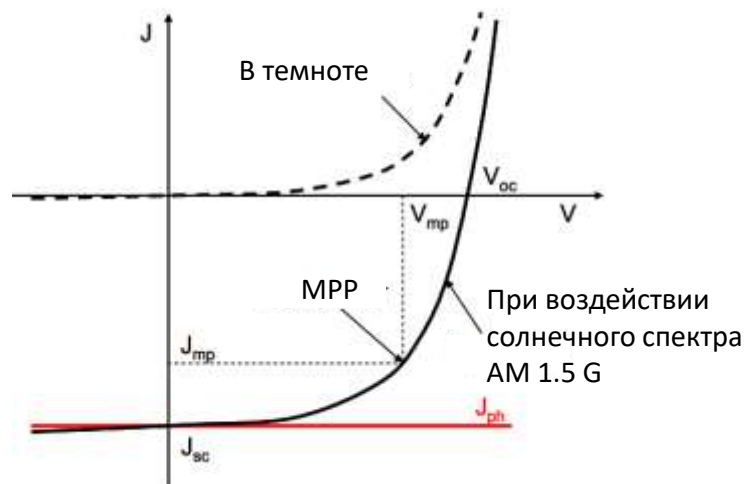


Рисунок 2 – График зависимости плотности тока (J) от приложенного напряжения (V) в освещенной и неосвещенной СБ при измерении ВАХ

1.3 Оптимальный дизайн ПСБ

По модели Шокли-Квайссера теоретический предел к.п.д. ПСБ на основе MAPbI_3 (ШЗЗ = 1,60 эВ, край поглощения 775 нм) составляет 31% при АМ1,5G, что сравнимо с пределом для

одинокного p-n перехода с ШЗЗ 1,34 эВ (край поглощения 925 нм), составляющим 33,16% [19]. Оптимальное значение ШЗЗ находится между 1,0 и 1,7 эВ и должно соответствовать компромиссу между максимальными J_{SC} и V_{OC} , так как узкая ШЗЗ обеспечивает широкое перекрытие с солнечным спектром и обеспечивает эффективный сбор фотонов, что приводит к более высоким J_{SC} , но уменьшению V_{OC} [20]. Более того, когда ПП имеет узкую ШЗЗ, избыточная энергия фотонов преобразуется в тепловую энергию, что не желательно из-за увеличения скорости рекомбинации. Материалы, ШЗЗ которых отклоняется от величины, обеспечивающей теоретический максимум $\sim 1,3$ эВ, также перспективны: оптимальным диапазоном ШЗЗ обычно считают 0,9 - 2,3 эВ, который может обеспечить к.п.д. выше 25%.

Для улучшения разделения зарядов в СБ оптимальны минимальные δE_c и δE_v , чтобы уменьшить изгиб квазиуровней Ферми и тем самым приблизиться к пределу V_{OC} , пропорциональному ШЗЗ активного слоя [21]. Одновременно для ПСБ необходимо ненулевое значение E_{bi} , равное смещению энергетических уровней перовскитного материала, для подавления рекомбинации с неосновными носителями заряда на селективных интерфейсах [18]. Для заданного значения скорости поверхностной рекомбинации существует минимальное значение E_{bi} , создаваемое в СБ, чтобы не было дополнительной потери тока на интерфейсах [22]. В ПСБ в качестве ЭСТС обычно используют SnO_2 , ZnO , $PC_{61}BM$, TiO_2 , $InGaZnO_4$ [23; 24]. В качестве ДСТС часто применяют легированные ПП SpiroOMeTAD, РТА, РТАА, РЗНТ, $CuSCN$, PEDOT:PSS [25].

1.4 Роль пассивирующих слоев в СБ

Гетеропереход n-i-p (или p-i-n) является самым эффективным способом понизить поверхностную рекомбинацию на стыке ПП и металлических контактов и обеспечить их селективность, однако тонкая прослойка пассивирующих слоев может дополнительно повысить встроенный потенциал в активном слое и тем самым улучшить разделение заряда и понизить рекомбинацию внутри перовскитного слоя и на его контактах.

Изначально под термином «пассивация» понималось только химическое устранение глубоких дефектов на поверхности. Второе его значение, пассивация эффектом поля, было впервые использовано при разработке СБ на основе c-Si с локальным тыльным контактом, в которых пассивирующими начали называть диэлектрические слои AlO_x и AlN_x с отверстиями для металлических контактов на тыльной стороне [16]. Необходимость применения пассивации связана с одновременным присутствием близкого количества e^- и h^+ на поверхности ПП, не контактирующей с металлом, что приводит к поверхностной рекомбинации, являющейся одним из главных факторов, ограничивающих к.п.д. Следовательно, рекомбинация будет снижена,

если у поверхности будут преобладать носители заряда одного знака. Для этого и применяются пассивирующие слои, действие которых основано на пассивирующем эффекте электрического поля для образования вблизи контактов инверсионного слоя (с преобладанием неосновных носителей) или аккумулирующего слоя (с преобладанием основных носителей). Управление эффектом поля для накопления основных носителей заряда получило наибольшее значение в практике СБ на основе с-Si и перешло в употребление для ПСБ.

Примером пассивации с помощью эффекта электрического поля является допирующее действие $\text{MoO}_{3-\delta}$ в виде тонкого слоя между перовскитом MAPbI_3 и SpiroOMeTAD [26]. Однако возможны и нежелательные реакции с азот-содержащими полимерами, в этом случае применение $\text{MoO}_{3-\delta}$ требует дополнительного защитного слоя [27]. Более термически стабильными аналогами $\text{MoO}_{3-\delta}$ выступают оксиды со смешанными степенями окисления $\text{V}_2\text{O}_{5-\delta}$ (или $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$) и $\text{WO}_{3-\delta}$. Известно, что фазы $\text{V}_2\text{O}_{5-\delta}$ обладают металлической проводимостью при низком значении δ (например, V_7O_{13}), и при повышении δ металлическая проводимость также возможна после обратимого фазового перехода 2-го рода ПП-металл при воздействии электрического поля или при повышении температуры [28]. Данные оксиды объединяет наличие в их составе катионов металлов d^3 (V^{5+} и W^{5+}), для которых типична металлическая проводимость [29]. Однако, точный механизм пассивации ими анодного контакта остается открытым вопросом.

Для примера оптимального дизайна ПСБ на рисунке 3 представлена зонная диаграмма для n-i-p ПСБ архитектуры стекло/ITO/ SnO_2 / PC_{61}BM / MAPbI_3 /PTA/ MoO_3 /Ag, которая использована в данной работе, где активным слоем является MAPbI_3 . Зонные диаграммы строятся для ПСБ на основе методов УФЭС и ОФЭС, которые позволяют определить примерные значения соответственно энергий ионизации (EI) и сродства к электрону (EA) для межслоевых интерфейсов в ПСБ с учетом образования диполя или появлению изгиба полосы [30].

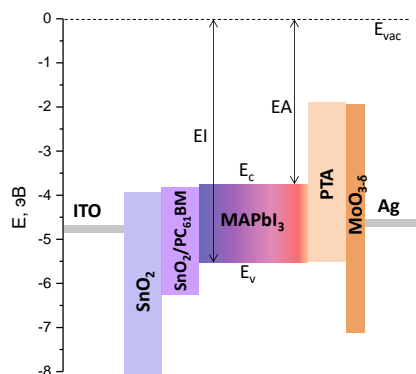


Рисунок 3 – Пример энергетической диаграммы ПСБ на основе структуры n-i-p стекло/ITO/ SnO_2 / PC_{61}BM / MAPbI_3 /PTA/ MoO_3 /Ag. Положения уровней энергий относительно E_{vac} собраны из разных источников: SnO_2 и $\text{SnO}_2/\text{PC}_{61}\text{BM}$ [31], MAPbI_3 [30], PTA [25], $\text{MoO}_{3-\delta}$ [32]

1.5 Структура галогенидных перовскитных материалов $APbX$ и ее геометрические факторы

Состав галогенидных перовскитных материалов соответствует общей химической формуле AMX_3 , где позиции А и В представлены катионами, а X — анионом. Структура может быть изображена в виде сетки октаэдров MX_6 ($KЧ=6$) с общими углами и катионом А внутри. Катион A^+ находится в центре кубооктаэдра ионов X^- ($KЧ=12$). Наиболее эффективные фотоактивные галогенидные перовскиты на месте А содержат катионы MA^+ ($CH_3NH_3^+$), FA^+ ($HC(NH_2)_2^+$), Cs^+ или их комбинацию, на месте М - катионы Pb^{2+} , а в роли галогенид-ионов преимущественно выступает Γ , иногда частично смешиваемый с Br^- и/или Cl^- .

Геометрический фактор толерантности Гольдшмидта (t) позволяет прогнозировать формирование перовскитной структуры с вероятностью $\sim 90\%$. В литературе часто встречается недопонимание касательно его применимости для предсказания стабильных перовскитных структур. Поэтому стоит подчеркнуть, что t используется только как геометрическая оценка возможности существования перовскитной структуры при замене катиона A^+ [33]:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_M + r_X)}$$

Если выполняется неравенство $0,8 < t < 1$, то с катионом A^+ возможно формирование стабильного перовскита. Критерий работает корректно при условии, если катион M^{n+} имеет октаэдрическое окружение ионов F^- и O^{2-} . В отличие от оксидных и фторидных перовскитов, для предсказания составов которых успешно применяются ионные радиусы Шеннона, для расчета фактора толерантности неорганических структур с более тяжелыми анионами, таких как хлориды, бромиды и особенно йодиды, следует учитывать повышенную ковалентность связи М-Х. Более тяжелые галогенид-ионы уменьшают разность электроотрицательностей M^{2+} и X^- , что приводит к повышению степени ковалентности и формированию более коротких связей, в отличие от идеальных ионных. По мнению Шеннона, укорочение связей между катионами металлов и анионами в ряду F^- , O^{2-} , Cl^- , Br^- , Γ будет усиливаться, если M^{n+} имеет частично заполненную оболочку из d-орбиталей. Это было показано на примере катионов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ и Cu^+ [34]. Тогда критерий образования перовскитов на основе фактора толерантности не может быть одинаковым для структур с анионами O^{2-} и Γ и поэтому для него недавно была предложена поправка на основе его статистики для тройных соединений, содержащих Γ : $t \leq 1,06$ [33]. Но данное неравенство не является строгим критерием, так как на данный момент набор кристаллографических данных для перовскитных структур AMX_3 пока не велик. Статистическим фактором образования октаэдра вокруг катиона M^{2+} является октаэдрический фактор (μ):

$$\mu = \frac{r_M}{r_X}$$

По статистике, построенной на основе структур, для которых известно образование октаэдра из галогенид-ионов X^- вокруг катионов M^{n+} , устойчивый октаэдр образуется при условии выполнения неравенства $\mu > 0,41$ [33].

В отличие от оксидных перовскитов, галогенидные перовскиты склонны к разложению, если катион A^+ органический или к фазовому превращению в нефотоактивную фазу, если катион A^+ неорганический, несмотря на соответствие оптимальным диапазонам t и μ . Эти два процесса ускоряются под воздействием света, кислорода, электрического поля, повышения температуры и влажности. Даже при отсутствии негативных факторов, например, $MAPbI_3$ и $MAPbBr_3$ не стабильны термодинамически, что следует из положительности их энтропии [35].

1.6 Структуры и полиморфные превращения гибридных перовскитов $APbX_3$

1.6.1 $MAPbI_3$

При комнатной температуре типичный перовскит $MAPbI_3$ имеет тетрагональную структуру (β) с пространственной группой симметрии $I4/mcm$ ($a=8,86 \text{ \AA}$, $b=12,67 \text{ \AA}$), ее можно назвать также псевдокубической. Все октаэдры $[PbI_6]$ перовскитовых фаз, как правило, имеют общие вершины. Фаза β получается из кубической фазы α (пр. гр. $Rm\bar{3}m$; $a=6,30 \text{ \AA}$) путем вращения октаэдров $[PbI_6]_{\beta}$ вокруг оси c в противоположные стороны (рис. 4а и 4б). Фаза α образуется в условиях длительного нагрева при $T > 54^\circ\text{C}$. Превращение является обратимым фазовым переходом первого рода, поскольку обе фазы могут сосуществовать при отклонении на 15°C от точки перехода [36].

Наклон октаэдров служит параметром порядка β фазы. С ростом температуры в диапазоне стабильности фазы β уменьшается наклон. При его уменьшении коэффициент тетрагонального искажения δ стремится к единице и вычисляется по формуле:

$$\delta = c_{tetr} / \sqrt{2}a_{tetr}$$

Если $\delta=1$, то тетрагональное искажение отсутствует и структура является кубической (рис. 4в). При комнатной температуре δ равен 1,009 [36].

$MAPbI_3$ (α) описывается в рамках кубической симметрии только формально, так как при комнатной температуре его органический и неорганический каркасы испытывают флуктуации [37]. Октаэдры $[PbI_6]$ сильно разупорядочены, а катионы MA^+ постоянно вращаются в субпикосекундном временном диапазоне [38; 39]. Было высказано предположение, что тетрагональная фаза имеет частично упорядоченные катионы MA^+ в 4 или 8 направлениях за

счет образования трех водородных связи между MA^+ и анионной подрешеткой. Из-за несоответствия в кубической фазе элемента симметрии MA^+ C_{3v} с осью вращения 4-го порядка октаэдров $[\text{PbI}_6]$ считается, что ионы MA^+ могут иметь 24 возможные ориентации [36].

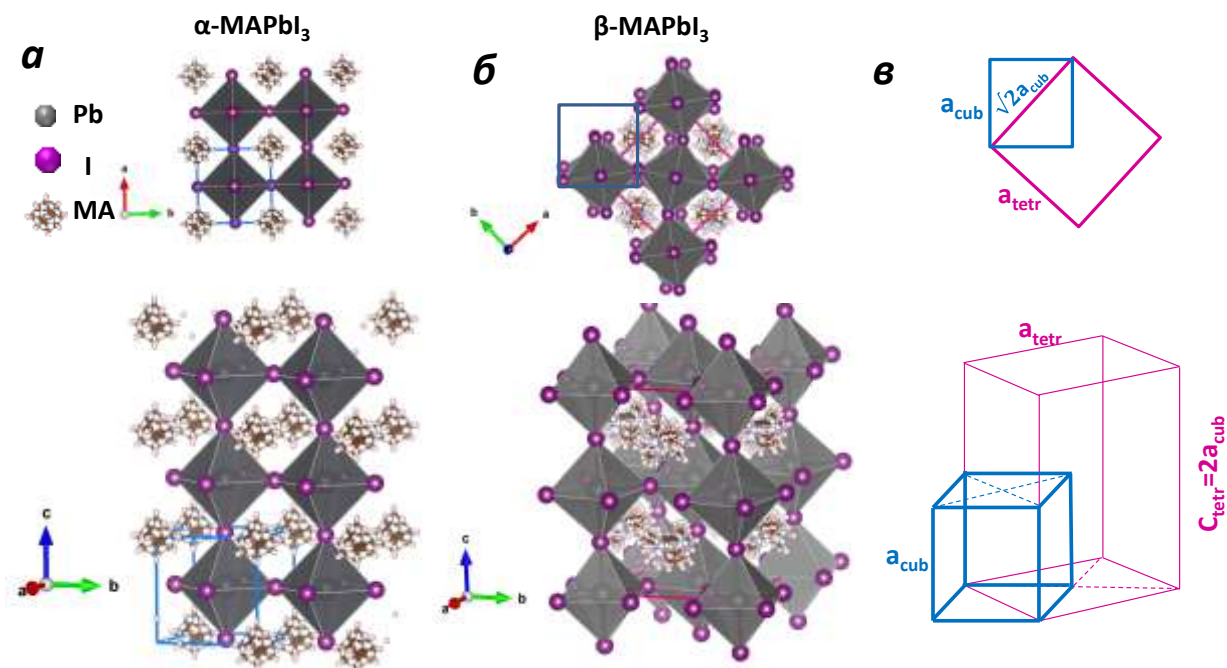


Рисунок 4 – Структуры полиморфов MAPbI_3 : кубического (а) и тетрагонального (б), расположенные по нормали и вдоль оси с и изображение геометрического соотношения их элементарных ячеек без учета тетрагонального искажения (в)

Тетрагональная фаза переходит в низкотемпературную орторомбическую фазу (γ) при -108°C . Это полиморфное превращение относится также к фазовому переходу первого рода. При понижении температуры тенденция к повышению порядка симметрии органических катионов сохраняется: в γ фазе MA^+ ориентирован строго в одном направлении [36].

Фазовый переход из тетрагональной в кубическую фазу происходит в пределах рабочей температуры солнечных элементов и поэтому стоит обратить внимание на изменение при этом оптоэлектронных свойств. Для удобства сравнения решеток фаз α и β часто переходят к псевдокубическим параметрам, где $a_{\text{cub}} = a_{\text{tetr}}/\sqrt{2}$ и $c_{\text{cub}} = c_{\text{tetr}}/2$. По их зависимости от роста температуры (Т) можно сделать вывод о расширении решетки во всем диапазоне стабильности фаз [36]. Также с ростом Т непрерывно и плавно растет ШЗЗ MAPbI_3 , поскольку спин-орбитальное взаимодействие ослабляется при расширении решетки [37; 39; 40]. Такая зависимость является редкостью для полупроводников. Измерение температурной зависимости спектров UV-vis и EQE для изучения влияния фазового перехода на характеристики солнечных элементов показало также незначительное плавное края поглощения в сторону коротких длин, то есть практически одинаковую поглощающую способность α и β фаз [37].

1.6.2 FAPbI_3 и $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$

Черная фаза FAPbI_3 (α) вырастает в виде кристаллов из растворов при $T > 60^\circ\text{C}$ в зависимости от химического состава среды и обратимо переходит в желтую нефотоактивную фазу δ при небольшом понижении температуры. Если FAPbI_3 синтезируется при комнатной температуре в виде порошка или пленок вне раствора, то формируется желтая фаза δ . При нагревании пленок δ - FAPbI_3 материал чернеет с формированием фазы α в диапазоне температур ~ 150 - 200°C в зависимости от химического состава среды. Однако, когда FAPbI_3 был синтезирован в виде порошка, то фаза α превращается в δ при охлаждении до 17°C и фаза δ переходит обратно в α при 77°C , то есть для точки фазового перехода характерен гистерезис [41]. В общем случае, при понижении температуры до комнатной фаза α остается кинетически «заморожена» в течение некоторого времени, от часов до недель, в зависимости от условий хранения [42]. Например, черный порошок FAPbI_3 при резком охлаждении до минусовых температур оставался в виде фазы α и не испытывал структурных изменений даже при 8 К [41]. Однако, при воздействии влажного воздуха α - FAPbI_3 быстро переходит в фазу δ при комнатной температуре.

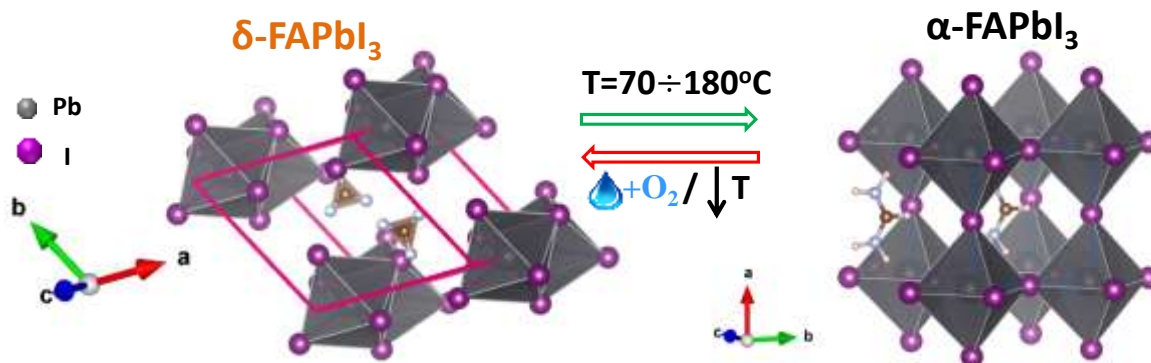


Рисунок 5 - Схема фазовых превращений между полиморфами FAPbI_3 : черным кубическим (α) [42] и желтым гексагональным (δ) [43]

Черная фаза FAPbI_3 (α) имеет кубическую структуру с параметром решетки $a = 6,36 \text{ \AA}$ ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) (рис. 5) [44]. Катионы FA^+ разупорядочены по 12 возможным позициям за счет образования 4 водородных связи $\text{NH}\cdots\text{I}$ между двумя группами NH_2 и анионами I . А связь $\text{C}-\text{H}$ направлена в грань куба [45]. Желтая фаза теряет 3D структуру: октаэдры $[\text{PbI}_6]$ попарно касаются гранями и симметрия понижается до гексагональной ($\text{P6}_3/\text{mmc}$). При охлаждении α -фазы до 12°C симметрия снижается с образованием тетрагональной фазы β ($\text{P4}/\text{mbm}$) [46]. Ниже -133°C β -фаза переходит в локально неупорядоченную низкотемпературную γ -фазу, о точной структуре которой в литературе нет единого мнения.

Черная фаза может быть стабилизирована путем частичного замещения FA^+ на Cs^+ с образованием твердого раствора $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$. Образующийся материал более стабилен на воздухе, но имеет меньшую термическую устойчивость к разложению. Образование черных фаз $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ обосновано геометрической близостью структур α - FAPbI_3 и α - CsPbI_3 , а улучшение стабильности связано с сильным структурным отличием их желтых фаз [47]. Новый материал формируется при более низких температурах, в зависимости от уровня замещения x . На практике оптимальные к.п.д. солнечных элементов могут быть получены только при x от 0.1 до 0,2 [48]. При частичном замещении FA^+ катионами Cs^+ край полосы поглощения FAPbI_3 1,48 эВ испытывает смещение в сторону более высоких энергий на 0,1-0,2 эВ [49].

1.7 Особенности полупроводниковых свойств

Наиболее уникальным свойством свинцово-галогенидного перовскита является сравнимая с тепловой энергией kT (~ 28 мэВ при комнатных условиях) энергия связи экситона 19-50 мэВ, [50]. Ее величина не зависит от размера зерен: тетрагональная фаза MAPbI_3 в моно- и поликристаллах имеет энергию связи экситона около 12 мэВ. Ее величина лишь немного больше в низкотемпературной орторомбической фазе (16 мэВ) [51]. Это явление объясняется диэлектрическим экранированием экситонов, усиливающимся при вращении органических катионов в тетрагональной фазе [52]. Низкая энергия связи экситона позволяет легко разделить носители заряда.

Еще одним уникальным электронным свойством перовскитов на основе галогенидов свинца является большая диффузионная длина (L_D) носителей заряда, достигающая в поликристаллическом материале MAPbI_3 8 мкм при низкой мощности света ($P_{\text{света}}$) и 0,5 мкм при $P_{\text{света}} = 100$ мВт/см² (эквивалентно облучению светом мощности Солнца со спектром AM1,5G) [53; 54]. Рекордные значения $L_D = 175$ мкм были достигнуты в монокристаллах MAPbI_3 толщиной 3 мм, практически достигают значений $L_D = 300$ мкм для монокристаллов кремния [55]. Большая диффузионная длина позволяет наносить перовскитный фотоактивный слой в виде толстой пленки между ЭТС и ДТС при проектировании ПСБ [56].

Высокие значения L_D обоснованы хорошей кристаллическостью и морфологией материалов, а также необычной физикой дефектов. Перовскиты APbX_3 могут легко образовывать собственные точечные дефекты, имеющие низкую энергию образования, и тем самым образовывать мелкие энергетические уровни (MA_i , V_{Pb} , MA_{Pb} , I_i , V_I и V_{MA}) внутри запрещенной зоны [57]. Поскольку только глубокие антиструктурные дефекты (Pb_I и I_{Pb}) являются центрами безызлучательной рекомбинации Шокли-Рид-Холла, которые снижают J_{SC} , V_{OC} и к.п.д. солнечных элементов, на мелких дефектах рекомбинация может быть

излучательной, поэтому свинцовые галогенидные перовскиты относят к дефектно-толерантным материалам [58].

Для перовскитов $APbX_3$ характерно длительное время жизни неосновных носителей заряда (выше 280 нс) и низкая скорость рекомбинации. В настоящее время обсуждается вопрос, эти свойства могут быть связаны с разделением валентной зоны и зоны проводимости в пространстве волновых векторов, называемое эффектом Рашбы, то есть тогда перовскиты $APbI_3$ могли бы относиться к полупроводникам с немного непрямой запрещенной зоной, однако более распространено мнение, что они имеют прямую ширину запрещенной зоны [59].

Поликристаллические пленки состоят из зерен размером от нм до мкм. Микронные зерна предпочтительны из-за уменьшения суммарной площади границ между зернами и высокой подвижности носителей заряда. Это важно, поскольку перовскиты имеют значения подвижности, характерные для большинства полупроводников ($20-100 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$), которые далеки от параметров кристаллического Si ($1500 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$) и GaAs ($8000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$) [60].

1.8 Закономерности изменения ШЗЗ при замещении катионов типа А и Х в $APbX_3$

Рассмотрим, как влияет замена ионов типа А и Х на сдвиг энергетических уровней и изменение ШЗЗ галогенидных перовскитов.

Взаимодействие орбиталей Pb $6s_p - I 5p$ отвечает за химические связи внутри октаэдра $[PbI_6]$ и образование уровней энергии E_v и E_c : положение E_v определяется разрыхляющей гибридной орбиталью, образованной примерно в равной степени из атомных орбиталей $6s_{Pb^{2+}}$ и $5p_{I^-}$, поэтому валентная зона имеет ковалентный характер. В свою очередь, положение E_c – разрыхляющей гибридной орбиталью, образованной по большей части (70-90%) $6p_{Pb^{2+}}$ и меньшей части $5s_{I^-}$, поэтому зона проводимости имеет более ионный характер (рис. 6) [61].

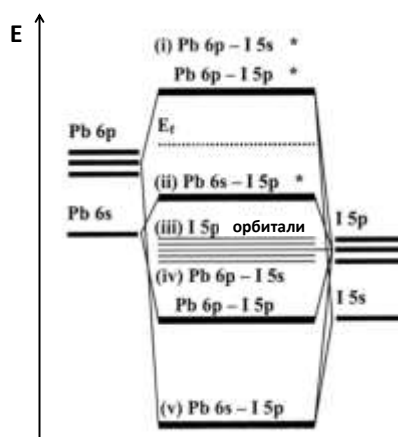


Рисунок 6 – Схема вклада орбиталей неорганической подрешетки $[PbI_6]^{4-}$ в зонную диаграмму перовскитов $APbI_3$ [62]

При замене Γ на $V\Gamma^-$ и $С\Gamma$, уменьшается расстояние между Pb и X , из чего следует более сильное притяжение к ядру X электрона $6p_{Pb^{2+}}$, то есть повышение его энергии и, соответственно, повышение E_c . Также, при движении от Γ к $V\Gamma^-$ и $С\Gamma$, из-за увеличения в этом ряду электроотрицательности сдвигается вниз уровень np_{X^-} (n снижается от 5 к 3), что сильно смещает вниз E_v . Таким образом, сдвиг E_c вверх и E_v вниз приводит к увеличению ШЗЗ [63; 64]. Например, замена Γ на $V\Gamma^-$ и $С\Gamma$ в $MAPbI_3$ увеличивает ШЗЗ с 1,6 эВ до 2,32 эВ в случае $MAPbV\Gamma_3$ и до 3,09 эВ в случае $MAPbCl_3$ [65].

Орбитали катионов типа A образуют энергетические уровни глубоко внутри валентной зоны и поэтому влияют на ШЗЗ не напрямую, а путем геометрического изменения (1) объема решетки AMX_3 и/или (2) ее искажения [64]. Эти два фактора определяют перекрывание орбиталей $6s_{Pb^{2+}}$ и np_{I^-} , ответственных за положение E_v . Чем сильнее разрыхляющее перекрывание атомных орбиталей, тем выше уровень E_v [66]. Перекрывание увеличится, если уменьшится размер катиона A при сохранении кубической структуры, и уменьшится при понижении симметрии решетки.

На практике малоразмерный катион A обычно вызывает вращение октаэдров и понижение симметрии от кубической к тетрагональной и орторомбической. При этом уменьшается угол $Pb-I-Pb$ в пределах от 180° до 130° [67]. Тогда перекрывание орбиталей ухудшается и, следовательно, уровень E_v понижается, за счет чего ШЗЗ становится шире [63; 64]. Например, кубическая симметрия решетки $FAPbI_3$ при полной замене FA^+ на MA^+ и Cs^+ снижается соответственно до тетрагональной и орторомбической. При этом ШЗЗ увеличивается с 1,48 эВ для $FAPbI_3$, до 1,60 эВ для $MAPbI_3$ и 1,70 эВ для $CsPbI_3$ [67].

Если поворота не происходит, то уменьшение размера катиона A в кубической структуре смещает вниз E_v . Уровень E_c также снижается, но значительно менее выражено [64]. Примером тому является частичное замещение крупного катиона FA^+ меньшими по размеру катионами Cs^+ : тогда в разной степени повышаются E_c и E_v твердых растворов $Cs_xFA_{1-x}PbI_3$, с чем связано уменьшение ШЗЗ на 0,2 эВ при $x=0,15$ [68].

1.9 Типы деградации перовскитов $APbX_3$

1.9.1 Термическое разложение гибридных перовскитов $APbX_3$

$APbX_3$ термически разлагается с образованием солей PbX_2 и AH . Одновременно происходит разложение органической соли AH на летучие продукты. Например, MAI разлагается преимущественно на CH_3I и NH_3 . Наряду с ними отмечаются примеси метана, этилена, HI и CH_3NH_2 . В случае разложения $FAPbI_3$ продуктами являются 2-

аминомалонитрил, NH_4I и HCN . Существует корреляция между термической стабильностью APbX_3 и летучестью продуктов разложения: устойчивость повышается в ряду MAPbX_3 , FAPbX_3 , CsPbX_3 [69; 70] и понижается в ряду MAPbI_3 , MAPbBr_3 , MAPbCl_3 [71; 72].

1.9.2 Механизм фотодеградации гибридных перовскитов APbX_3

Известно, что галогенидные перовскиты предрасположены к образованию дефектов Шоттки, то есть разнозарядные ионы перемещаются из своих позиций в междоузлия. Вакансии V_I^+ и межузельные дефекты I_i^- считаются наиболее вероятными точечными дефектами, так как их энергия активации (E_A) в темноте составляет 0,25 - 0,37 эВ. При миграции Γ может менять заряд, образовывать анионы I_3^- и тем самым влиять на рекомбинацию носителей [73]. Второе место по вероятности миграции занимают вакансии MA^+ . Плотность дефектов сильно повышается при различных воздействиях (повышенные температуры, воздействие света и электрического поля). Например, E_A для образования дефекта I_i^- снижается до 0,08 эВ при интенсивности света 0,25 Солнц. Таким образом, считается, что именно миграция ионов MA^+ и Γ приводит к образованию центров безызлучательной рекомбинации, которые препятствуют транспорту e^- и h^+ к электродам [74; 75]. Наибольший разрушающий эффект оказывает УФ диапазон и синяя часть спектра до 500 нм, воздействие которых улучшает нежелательную миграцию Γ к электродам. Поэтому применение фильтров УФ эффективно замедляет разложение [76].

Запуск фотодеградации начинается с генерации e^- и h^+ . На свету также эффективно происходит депротонирование N-H, тогда в случае MAPbI_3 образуется CH_3NH_2 , HI и вакансии Γ [77]. На этой стадии, пока летучие продукты не покинули поверхность зерен и не образовался PbI_2 , процесс может быть обратимым. Обратимостью этой реакции объясняется частичное восстановление в темноте к.п.д. ПСБ в начале эксплуатации и ФЛ свойств пленок после облучения синим лазером [78]. Экспериментально было показано, что в условиях облучения светом при 40-80°C для MAPbI_3 реализуется необратимая реакция, где продуктами являются CH_3I , NH_3 и PbI_2 , как и в случае термического разложения [79]. Последующий фотолиз PbI_2 на Pb^0 и I_2 может быть также обратимой реакцией [80]. Образующийся I_2 сильно ускоряет деградацию перовскитов APbI_3 [70]. Дополнительно более поздние эксперименты показали, что из-за реакции между CH_3I и NH_3 образуется целый ряд алкил-содержащих продуктов: MAI , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{I}$, $(\text{CH}_3)_3\text{NHI}$ и $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$. Также среди продуктов был замечен метан, как и в случае термического воздействия [81].

Фотодеградация перовскитной пленки сначала запускается на границах зерен и движется к их центру [82]. С помощью ТЕМ было показано, что на границах зерен также образуются

наночастицы, обогащенные металлическим Pb^0 , которые имеют структуру ядер Pb^0 в оболочке PbI_{2-x} ($x \approx 0,4$), а направление деградации определяется поверхностью раздела между кристаллическим $MAPbI_3$ и аморфным PbI_{2-x} [83].

Следовое количество PbI_2 в свежих образцах ускоряет фотодеградацию $APbI_3$, если световой спектр включает длины волн меньше 520 нм (край поглощения PbI_2), что связано не только с фотолизом PbI_2 , но и генерацией в нем зарядов. Близкое положение уровней E_v приводит к переходу в перовскит дополнительных дырок (h^+), что облегчает окисление Γ до I_2 [84]. По последним данным, разложение гибридных перовскитов сильно связано с наличием фотогенерируемых носителей заряда, что подчеркивает сложность задачи продлить фотостабильность ПСБ [85].

В ПСБ фотодеградации подвергается не только сам перовскит, но и транспортные слои. Между продуктами деградации перовскита и соседними слоями, в том числе электродами, происходят также химические реакции и диффузия компонентов [86]. Огромные усилия по повышению стабильности ПСБ уже привели к определенным результатам. Например, замена материала верхних электродов с Ag на прозрачный проводящий оксид индия-олова (ITO) повысила время эксплуатации устройств со структурой ITO/ NiO_x / $MAPbI_3$ / $PC_{61}BM$ / ZnO -Al/ITO при облучении светом (1 Солнце, AM1,5G, $T=30^\circ C$) с 670 до 4000 ч. За этот период к.п.д. понижается до 12,5% и составляет 90% от начального [87]. Препятствием для дальнейшего развития в этой области является резкое снижение стабильности ПСБ с более высокими начальными к.п.д. [88].

1.9.3 Фазовая сегрегация смешанных галогенидных перовскитов

Частичное включение в структуру $MAPbI_3$ анионов Br^- и Cl^- , имеющих меньший радиус по сравнению с I^- , повышает симметрию кристаллической решетки с тетрагональной до кубической. Таким образом, температура фазового перехода сдвигается ниже $54^\circ C$. В этом случае на рентгенограммах вместо семейств двойных рефлексов (110) и (100) остаются только одиночные пики со сдвигом вправо из-за уменьшения периода решетки [89].

В плане стабильности кубическая сингония при комнатной температуре не имеет преимуществ перед решетками с более низкой симметрией. Наоборот, воздействие света инициирует фазовую сегрегацию смешанных галогенидных перовскитов, которая приводит к снижению к.п.д. устройств. Эффект впервые наблюдался Хоком в перовскитах $MAPb(I_{1-x}Br_x)_3$, в которых на свету твердый раствор разделяется на перовскитные фазы, содержащие отдельно ионы йода и брома. Продуктами были фазы, имеющие ШЗЗ выше и ниже исходной ($APbI_3$ и $APbBr_3$) [90]. Реакция разложения обратима, если степень сегрегации образца после облучения

светом мала. Тогда эти две фазы частично обратно перемешиваются в твердый раствор при длительном нахождении в темноте [91; 92]. Например, энергетический порог, который необходим для преодоления энтропии смешения, то есть инициирования сегрегации энергией фотонов, оценивается при 20°C в 28,9 кДж/моль для $\text{MAPbI}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$. Интересно, что при повышении T нужна более высокая мощность света для разложения. Энергия активации обратного термического перемешивания фаз APbX_3 выше и составляет 53,5 кДж/моль [91].

Недавно на примере CsPbI_2Br было показано, что механизм сегрегации основан на фотохимическом окислении Pb^{2+} и Γ с накоплением I_3^- и Pb^0 на границах зерен, где они восстанавливаются до промежуточных компонентов PbI_2 и Γ . Их контакт с Cs^+ приводит к формированию фазы CsPbI_3 по краям зерен, обедненных Γ . Фаза PbI_2 может частично остаться в виде примеси [92].

Экспериментально установлено, что фазовая сегрегация, вызванная воздействием света, может быть частично преодолена заменой MA^+ на FA^+ и Cs^+ или путем оптимизации морфологии пленки более крупными зёрнами [90].

1.9.4 Устойчивость к γ -излучению

Возникает интерес о перспективах их применения не только в земной атмосфере, но и в космосе, условия которого характеризуются воздействием множества факторов. В частности, ионизирующее излучение γ является одним из самых высокоэнергетических воздействий и характеризуется высокой проникающей способностью. Внимание к изучению его влияния на данные материалы началось в 2018 г. В литературе было показано, что солнечные батареи на основе смешанного перовскита $\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,81}\text{MA}_{0,14}\text{PbI}_{2,55}\text{Br}_{0,45}$ сохраняют 93% исходного к.п.д. (с поправкой на снижение пропускания света стеклом при облучении γ -лучами) при совместном воздействии дозой 23 кГр (источник ^{137}Cs , активность 15 Гр/ч) и светом мощностью 5 мВт/см² в течение 1535 ч [93]. Данный результат по устойчивости к γ -радиации превышает показатели фотовольтаических элементов на основе кремния, которые сохраняют <62% к.п.д. при дозе ~20 кГр, накапливаемой при эксплуатации в космосе за 40 лет [7].

Другим примером является сохранение 70% исходного к.п.д. элементов с активным слоем $\text{Cs}_{0,15}\text{MA}_{0,10}\text{FA}_{0,75}\text{Pb}(\text{Br}_{0,17}\text{I}_{0,83})_3$ после воздействия дозой 500 Гр (источник ^{137}Cs , активность 150 Гр/ч) [94]. Было предположено, что причинами падения к.п.д. является деградация сложного гибридного перовскита при воздействии γ -лучей с образованием FAPbI_3 [94; 95]. В 2023 г было показано, что перовскит $(\text{Cs},\text{MA},\text{FA})\text{PbI}_3$ под действием γ -лучей испытывает фазовую сегрегацию на домены, обогащенные катионами MA^+ и FA^+ [96].

Позднее было показано, что солнечные батареи на основе более простого состава MAPbI_3 наиболее стабильны относительно MAPbBr_3 , $\text{Cs}_{0,15}\text{FA}_{0,85}\text{PbI}_3$, $\text{Cs}_{0,15}\text{MA}_{0,10}\text{FA}_{0,75}\text{PbI}_3$, CsPbI_3 и CsPbBr_3 . На основании данных РФЭС их пленок, получивших дозу 5 кГр, был сделан вывод об образовании йодида свинца в пленке MAPbI_3 и металлического свинца в пленке CsPbI_3 [97]. При этом относительное падение к.п.д. у всех образцов после дозы 10 кГр составляло 20-30% (источник ^{137}Cs , активность 150 Гр/ч). Схожий результат был получен в другой работе, где после 5 кГр падение к.п.д. солнечных элементов на основе $\text{FA}_{0,945}\text{MA}_{0,025}\text{Cs}_{0,03}\text{Pb}(\text{I}_{0,975}\text{Br}_{0,025})_3$ составило ~20% (источник ^{60}Co , активность 1800 Гр/ч) [95]. Тем не менее, до сих пор нет понимания процессов, происходящих при облучении γ -лучами пленок свинцово-галогенидных перовскитов и не известна предельная доза, разрушающая данные материалы и снижающая их фотовольтаические параметры.

1.10 Модификация гибридных перовскитных материалов APbX_3 катионами металлов

Для замедления процесса образования дефектов гибридных перовскитов APbX_3 при облучении светом распространены различные способы, которые можно сгруппировать следующим образом: (1) пассивация дефектов, образующихся внутри решетки или на границах зерен, (2) создание барьерных покрытий, препятствующих миграции ионов и образованию газообразных продуктов и (3) увеличение энергии химических связей. Применение катионов металлов должно быть перспективно, так как их возможная локализация внутри решетки перовскита (в позициях Pb^{2+} и в тетраэдрических междуузлиях) или в составе отдельных фаз теоретически может обеспечивать перечисленные функции. В литературе существует множество не прямых доказательств того, что они могут связывать электронные и дырочные ловушки, образующиеся при обратимых окислительно-восстановительных процессах $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$ и I/I_3^- [92].

Примерная концентрация дефектов в решетках APbX_3 составляет ~1 мол. %, поэтому предполагается что для их нейтрализации требуется столько же катионов металлов M^{n+} [98]. Из опытных данных в большинстве случаев именно низкие концентрации (0,1-5 мол. %) примесных катионов металлов повышают к.п.д. ПСБ.

Модификация перовскитов катионами металлов обычно осуществляется за счет добавок M_n сверх стехиометрии, путем частичного замещения Pb^{2+} на M^{n+} в растворе прекурсора или нанесением раствора M_n на поверхность перовскита. В литературе прослеживается много противоречий на предмет локализации M^{n+} , с вопросом о которой связывают влияние M^{n+} на стабильность фотоактивных фаз и/или к.п.д. ПСБ. Поэтому в обзоре мы будем обращать

внимание на методы исследования, применявшиеся для поддержки разнообразных гипотез, и их достоверность.

1.11 Локализация M^{n+} в материалах на основе гибридных составов $APbI_3$ и эффекты, возникающие при их модификации

1.11.1 Систематические работы

Была предложена модель, в соответствии с которой катионы Ag^+ , Ce^{3+} и Sr^{2+} легируют границы зерен перовскита $FA_{0,85}MA_{0,15}PbI_{2,55}Br_{0,45}$ когда их йодиды используются как добавки, тем самым создавая латеральный полупроводниковый гомопереход внутри каждого зерна. Отсутствие катионов M^{n+} в объеме зерен было подтверждено результатами МСВИ. Таким образом, граничные области создают дополнительное встроенное электрическое поле внутри зерен, что способствует более эффективному разделению зарядов к электродам благодаря сниженной рекомбинации свободных носителей внутри зерен и на их границах. Эта модель объясняет два противоположных, на первый взгляд, результата: уменьшения скорости рекомбинации носителей заряда и быстрый спад сигнала ФЛ. Такая модель была построена на основании изменения термодинамической работы выхода на границах зерен при картировании поверхностного потенциала методом КPFM [99].

В соответствии с еще одним теоретическим представлением катионы металлов находятся только в междоузлиях и тем самым локально залечивают возможные отрицательно заряженные структурные дефекты в объеме $FAPbI_3$: вакансии Pb^{2+} и вакансии катионов типа А (V_{Pb} и V_A), а также антиструктурные дефекты в результате перескока Γ в соседние вакансии обоих катионов (I_A и I_{Pb}). Для сравнения пассивирующего действия катионов металлов при их применении в составе добавок NaI , CaI_2 и NdI_3 были использованы расчеты энергии взаимодействия их катионов с перечисленными дефектами. В результате было предложено, что катионы Nd^{3+} оказывают наибольший пассивирующий эффект, и поэтому эффективно блокируют миграцию ионов в пленках $FAPbI_3$ [100].

Klug M. исследовал замещение Pb^{2+} в $MAPbI_3$ катионами Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Sr^{2+} и Zn^{2+} , используя их ацетаты в 1,56, 3,12, 6,25, 12,50 и 25 мол. %. Среди них Co^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} и Zn^{2+} поддерживали удовлетворительный к.п.д. $>12\%$ до предельного содержания 6,2 мол. %. Наблюдался интересный сдвиг сигнала ФЛ в синюю сторону в случае некоторых катионов: Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} и Sr^{2+} , природа которого по мнению автора связана с малым изменением электронной структуры [101].

1.11.2 Катионы щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})

Для легирования $MAPbI_3$ катионами щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+}) был представлен механизм, который отличается от такового для классических полупроводников: низкие уровни легирования позволяют катионам M^{n+} включиться в решетку перовскита, тогда как высокие концентрации вызывают поверхностную сегрегацию [98]. Такой вывод основан на росте микронапряжения решетки до определенного уровня легирования, выше которого решетка релаксирует, после чего начинается сегрегация вторичной фазы, содержащей M^{n+} . Ее наличие подтверждено картированием элементного состава методом XRF. В частности, максимальное микронапряжение достигалось при 0,2, 0,6 и 1,2 мол. % в ряду Mg^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} и шло на спад при более высоких концентрациях, из чего было сделано предположение, что граница между низким и высоким режимами легирования зависит от размера легирующего элемента. Ожидается, доля Mg^{2+} и Ca^{2+} в структуре выше, чем Sr^{2+} , благодаря их малому радиусу.

Внедрение M^{n+} на место Pb^{2+} должно приводить к сдвигу E_c и/или E_v , в результате чего должна измениться ШЗЗ. Например, теоретические расчеты показывают, что в гипотетической фазе $MAPb_{1-x}Mg_xI_3$ р-орбитали Γ оказывают доминирующий вклад в E_v , тогда как E_c по большей части образован s-орбиталями Mg^{2+} и р-орбиталями Pb^{2+} [102].

Малые концентрации ($\sim 1\%$) M^{n+} не могут вносить такие изменения в зонную структуру, которые бы сильно влияли на изменение оптической ШЗЗ, поэтому часто прибегают к более высокому содержанию для оценки возможности внедрения M^{n+} в структуру по сдвигу края полосы поглощения (UV-vis). В таблице 1 собраны данные по поведению оптической ШЗЗ для гибридных составов, в которых катионы M^{2+} тестировались как номинальные заместители Pb^{2+} или применялись в виде добавок. Можно встретить только единственный случай, когда незначительное увеличение ШЗЗ состава $MAPb_{0,96}Ba_{0,04}I_3$ относительно $MAPbI_3$ согласуется с динамикой сдвига длины волны максимума ФЛ. Уточним, что фотолюминесцентные свойства напрямую связаны с электронной структурой, поэтому их корреляция с методом Тауца исключает вероятные ошибки оптического метода, связанные с вкладом рассеивания света в спектрах поглощения пленок в случае их сильной шероховатости. В остальных случаях данные противоречат друг другу, как в случае Ba^{2+} и Sr^{2+} [103], или не подтверждены. Например, в работе [102] показано, что Mg^{2+} сужает ШЗЗ $MAPbI_3$, а в работах [104] и [105] что Mg^{2+} в близких концентрациях не влияет на ШЗЗ, что не позволяет сделать однозначные выводы о внедрении Mg^{2+} на место Pb^{2+} .

Если с добавкой в систему входят анионы Cl⁻ (MgCl₂ и CaCl₂ в работах [106] и [107]), то вероятно, что эффект увеличения ШЗЗ будет вызван именно замещением I на Cl⁻. В работе [108] полное отсутствие концентрационной зависимости в изучаемом диапазоне 5-15 мол. % также вызывает сомнения о влиянии Ca²⁺ и Sr²⁺ на ШЗЗ. Более того, такая модификация не вызвала каких-либо изменений на рентгенограммах относительно чистой β-фазы, кроме частичного формирования α-фазы в случае Ca²⁺, что ставит под вопрос внедрение Ca²⁺ и Sr²⁺ на место Pb²⁺. На основании сдвига в коротковолновую область в спектрах поглощения и смещения пиков РФА сделано предположение о расширении решетки катионами Ba²⁺ и о частичном фазовом переходе из β в α фазу при внедрении Sr²⁺ [109]. Однако по мнению автора, изменение ШЗЗ и структуры, скорее всего, связано с выделением из перовскита фазы, обогащенной M²⁺ и Cl⁻, что поддерживается рядом других более поздних работ о сегрегации смешанно-галогенидных перовскитов [110]. Также в публикациях не учитывается роль сильной текстуры пленок, визуальной выдающей на рентгенограммах β-фазу за α, что является популярным заблуждением. Уточним, что при комнатной температуре существует именно β-полиморф [36]. Такое представление подтверждает работа, где в пленках MAPbI₃ без примеси Cl⁻ с 10 мол. % Sr²⁺ преобладала β-фаза MAPbI₃ [108].

Таблица 1 – Сравнение литературных данных по поведению оптической ШЗЗ, определенной методом Тауца, и положению максимума ФЛ при модификации материалов на основе MAPbI₃ катионами щелочноземельных металлов

M ²⁺ /MX ₂	C, мол. %	Общий состав материала	Изменение ШЗЗ по методу Тауца	Наличие сдвига длины волны максимума ФЛ	Ссылка
Сужение ШЗЗ					
Mg ²⁺	2	MAPb _{0,98} Mg _{0,02} I ₃	С 1,57 до 1,55 эВ	-	[102]
Ba ²⁺	10	MAPb _{0,9} Ba _{0,1} (I,Cl) ₃	С 1,614 на 1,596	Нет сдвига (противоречит)	[109]
Ca ²⁺ Sr ²⁺	5-15	MAPb _{1-x} M _x I ₃	С 1,57 на 1,52 С 1,57 на 1,51 (при всех концентрациях)	-	[108]
Ba ²⁺ Sr ²⁺	10	MAPb _{0,9} M _{0,1} (I,Cl) ₃	С 1,56 до 1,42 эВ С 1,56 до 1,37 эВ (сильное рассеивание)	Нет сдвига (противоречит)	[103]

Увеличение ШЗЗ					
MgCl ₂	90	MAPb _{0,1} Mg _{0,9} I _{0,3} Cl _{2,7}	С 1,57 до 1,59 эВ	Нет сдвига (противоречит)	[106]
Ba ²⁺	4	MAPb _{0,96} Ba _{0,04} I ₃	С 1,596 на 1,614	С 766 на 760 нм (подтверждает)	[111]
Ba(OAc) ₂	0,6	MAPbI ₃ (Ba(OAc) ₂) _{0,006}	С 1,597 на 1,599	с 766 на 769 нм (противоречит)	[112]
CaCl ₂	0,5	MAPbI ₃ (CaCl ₂) _{0,005}	С 1,584 на 1,595	-	[107]
Нет изменения ШЗЗ					
Sr ²⁺	5-15	MAPb _{1-x} Sr _x I ₃	Не влияет	770 нм без сдвига	[113]
Mg(OAc) ₂	1	MAPbI ₃ (Mg(OAc) ₂) _{0,01}	Не влияет	Нет сдвига	[104]
MgCl ₂	5	FAPbI ₃ (MgCl ₂) _{0,05}		Нет сдвига	[105]

Если мы обратимся к систематическим работам, где изучалось влияние концентраций 1, 3, 5, 10, 20 мол. % катионов Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ в составах MAPb_{1-x}Pb_x(I,Cl)₃ на фотовольтаические свойства, то только 3% Ba²⁺ повышает к.п.д. (с 12 до 14%) в структуре FTO/TiO₂/пер-т/Spiro-OMeTAD/Au [109]. В другой работе замена 1-10 мол. % Sr²⁺ и Ba²⁺ в MAPb(I,Cl)₃, наоборот, приводила к снижению к.п.д. устройств идентичной структуры, однако отмечается более медленный спад характеристик с ростом концентрации в случае Ba²⁺ по сравнению со Sr²⁺ [103]. Есть ряд публикаций, где сообщается о способности повышать к.п.д. ПСБ с помощью катионов Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ при частичной замене ими Pb²⁺ и их применении в составе добавок MX₂ сверх стехиометрии. На рисунке 7 обобщены работы по исследованию составов MAPb_{1-x}M_xI₃ или MAPbI₃(MX₂)_x. Видно, что концентрации M²⁺, обеспечивающие прирост к.п.д. относительно референсных значений, чаще всего лежат в диапазоне 0,5-2 мол. %. Катионы щелочноземельных металлов демонстрируют способность уменьшать плотность дефектов и, следовательно, увеличивать время жизни носителей заряда. Этой концепцией часто пользуются для объяснения повышения ими эффективности устройств. Например, оптимальный состав MAPbI₃(SrI₂)_{0,02} сочетает низкую плотность носителей заряда (10¹⁴ см⁻³) с большим временем жизни (40 мкс) [114].

Ко второй причине улучшения к.п.д. относят уменьшение размера зерен с благоприятным для параметров устройств понижением шероховатости пленок, что наблюдалось, когда добавками выступали Mg(OAc)₂ [104], CaCl₂ [107] и SrI₂ [113]. Такое изменение морфологии иногда сопровождается снижением подвижности носителей заряда, как в

случае SrI_2 , что не мешает повышению к.п.д. [114]. Напротив, увеличение размера зерен приводит к улучшению подвижности носителей заряда, что характерно для Mg^{2+} [102], Ba^{2+} [109] и добавки CaI_2 [115]. Авторы подчеркивают, что именно влияние Ba^{2+} на морфологию и гладкость пленок приводит к улучшению сбора носителей заряда слоем TiO_2 и отсутствию гистерезиса ВАХ [116].

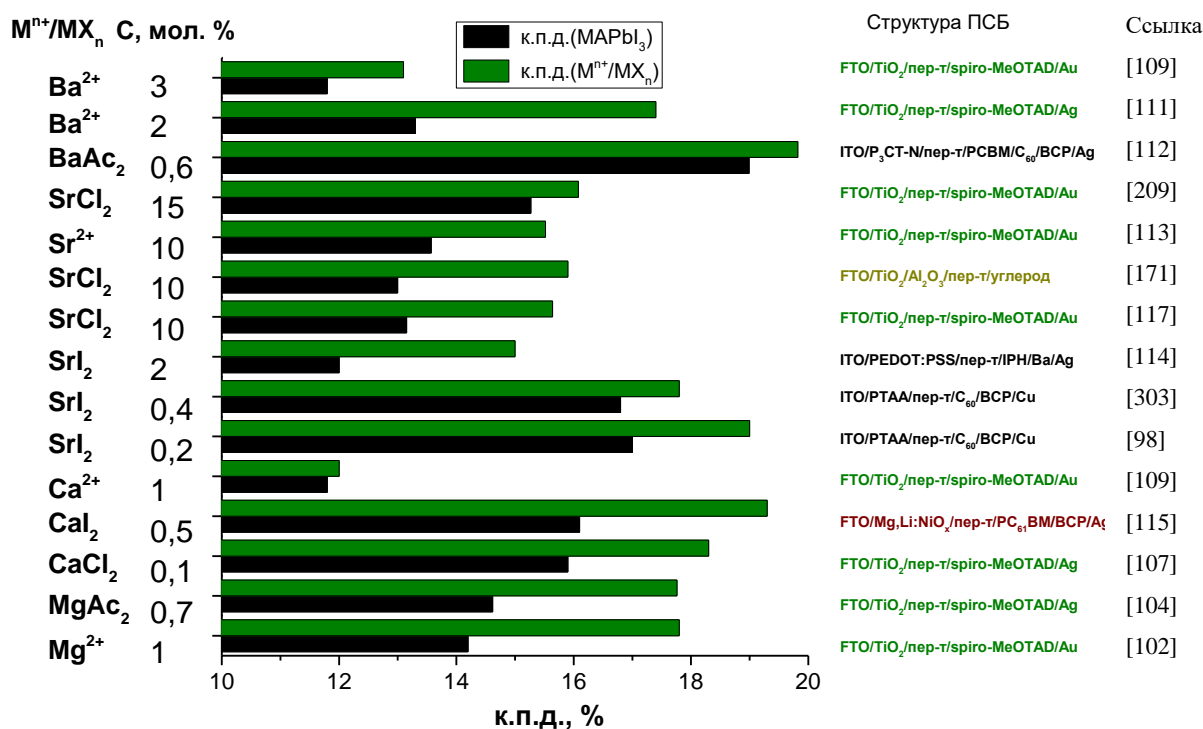


Рисунок 7 - Успехи в повышении к.п.д. ПСБ с модификацией активного слоя MAPbI_3 добавками MX_2 сверх стехиометрии и частичной заменой Pb^{2+} на $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Обобщая влияние катионов щелочноземельных металлов на фотовольтаические свойства, отметим, что во всех случаях при замещении ими Pb^{2+} и применении добавок CaI_2 и SrCl_2 повышаются сразу все параметры (J_{SC} , V_{OC} и FF) или только J_{SC} и FF, если добавками являются $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ и SrI_2 . Обратим внимание, что параметр V_{OC} особо зависим от выравнивания энергетических уровней перовскита с ЭТЭС и ДТЭС. Поэтому если катионы металлов не внедряются на место свинца, то вторичные фазы, расположенные на поверхности или обволакивающие зерна, влияют на изгиб зон и, следовательно, V_{OC} .

Лучшие значения V_{OC} были получены именно при применении ряда добавок: $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ (улучшение V_{OC} с 1,09 до 1,13 В) [112], CaCl_2 (с 1,06 до 1,12 В) [107] и CaI_2 (с 1,03 до 1,11 В) [115], что заранее подразумевает двухфазность материала (структуры их устройств соответственно $\text{ITO/P}_3\text{CT-N/пер-т/PC}_{61}\text{BM/C}_{60}\text{/BCP/Ag}$, $\text{FTO/TiO}_2\text{/пер-т/spiro-OMeTAD/Ag}$ и $\text{FTO/Li,Mg:NiO}_x\text{/пер-т/PC}_{61}\text{BM/BCP/Ag}$). Также было показано, что повышение V_{OC} в случае добавки SrI_2 связано не с внедрением Sr^{2+} на место Pb^{2+} , а с его локализацией на поверхности, так как значение V_{OC} остается приподнятым даже при таких высоких концентрациях Sr^{2+} ($>0,2$

мол. %), которые вызывают релаксацию кристаллической решетки или, другими словами, спад микронапряжения [98].

Отметим также работу [114], в которой благодаря добавке 2 мол. % SrI_2 значение FF было повышено с 77 до 85% в устройствах ITO/PEDOT:PSS/пер-т/IPH/Ba/Ag (IPH -гексилловый эфир инден-С60-пропионовой кислоты в роли ЭТЭС), что близко к рекордному значению для ПСБ. При этом авторы считают, что катионы Sr^{2+} не легируют перовскит и находятся на поверхности пленки в составе других соединений, так как методом РФЭС определено сильно завышенное содержание Sr^{2+} . Предполагается, что ими могут быть, например, SrO , $\text{Sr}(\text{OAc})_2$ или SrCO_3 с более широкой ШЗЗ. Таким образом, изменение химического состава поверхности приводит к улучшению экстракции электронов в ЭТЭС за счет снижения их работы выхода (с 4,85 эВ до 4,4 эВ) и, следовательно, уменьшения встроенного потенциала в устройствах. Аналогично, с улучшенным переносом электронов в слой TiO_2 связывают повышение к.п.д. устройств с Ba^{2+} (3%) [109], Ba^{2+} (10%) [103] и SrCl_2 (10%) [117].

Несмотря на отсутствие очевидных признаков внедрения катионов металлов в структуру, они практически никогда не обнаруживаются на рентгенограммах в составе примесных фаз, даже если их концентрация 5-10%. Описан один редкий случай, когда по результатам РФА при загрузке 20 мол. % Ba^{2+} наблюдается примесь BaI_2 [109].

Во всех описанных случаях для формирования пленок использовалось нанесение на спин-коутере раствора смеси Al и PbI_2 с последующей обработкой антирастворителем в одну стадию. Альтернативой является отдельное нанесение пленки PbI_2 и затем Al , которые диффузионно перемешиваются при отжиге, то есть в две стадии. Сообщается, что 1-10 мол.% Sr^{2+} ухудшает покрываемость подложки пленкой MAPbI_3 , сделанной в одну стадию из-за возможного влияния SrI_2 на образование в материале примесей комплексов MA^+ и Pb^{2+} с ДМСО, растущими в виде вискероов на поверхности. Двухстадийный метод позволяет получить морфологически более однородную пленку при замещении PbI_2 на SrI_2 . При этом оптимальное содержание Sr^{2+} меняется с 2 на 10%. Двухстадийный метод позволил улучшить к.п.д. устройств FTO/ TiO_2 /пер-т/spiro-OMeTAD/Au с 13,57 до 15,52%, тогда как при применении одностадийного метода 5% Sr^{2+} снижает к.п.д. с 15,22 до 6%. Авторы подчеркивают необходимость дальнейших исследований для выявления положения катионов Sr^{2+} [113].

1.11.3 Катионы переходных металлов

1.11.3.1 Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+}

Рассмотрим существующие представления о локализации этих катионов в гибридных перовскитах. В работах [118] и [119] сделаны расчеты, в соответствии с которыми Mn^{2+} и Fe^{2+} теоретически могут внедряться в тетраэдрические междоузлия $MAPbI_3$. Уточняется, что таким образом Mn^{2+} способен ограничивать появление различных вакансий при кристаллизации. Наоборот, Fe^{2+} образует глубокие дефекты. Также в работе [120] авторы предполагают, что Ni^{2+} локализуется в междоузлиях $MAPbI_3$. По результатам рамановской спектроскопии были сделаны выводы, что Ni^{2+} упорядочивает катионы MA^+ , то есть, катионы Ni^{2+} , находясь между MA^+ и октаэдрами $[PbI_6]^{4-}$, усиливают взаимодействие между ними.

Была сделана попытка по определению локализации катионов Fe^{2+} в пленках $MAPbI(Cl)_3$, легированных добавкой FeI_2 [119]. Их картирование методом XRF, показало, что они равномерно распределены на границах зерен в структуре перовскита при их содержании ниже 0,1 - 0,2 мол. %. Выше этой границы происходит перенасыщение и наряду с однородным распределением формируются области 300-500 нм, обогащенные Fe^{2+} и Cl^- и не визуализируемые методом СЭМ. Авторы сомневаются в точной причине скопления Fe^{2+} , но исключили образование на этих участках $FeCl_2$ и $FeCl_3$. Позднее было предложено, что области, насыщенные Fe, больше всего напоминают состав Fe_2O_3 [121]. Также при замещении >3 мол. % PbI_2 на $MnCl_2$ на снимках СЭМ визуализируются аморфные домены, насыщенные катионами Mn^{2+} . Эти домены отрицательно влияют на подвижность и время жизни фотогенерированных носителей. В результате уменьшение L_D ограничивает параметры ПСБ [122].

Исходя из предположения, что катионы Mn^{2+} и Fe^{2+} находятся на месте Pb^{2+} , были рассчитаны зонные структуры гипотетических перовскитов $MAPb_{1-x}M_xI_3$. Учитывая полученные результаты для фаз $MAPb_{1-x}Fe_xI_3$, их применение в ПСБ может быть не перспективно, так как материал обладает магнитными свойствами. При спиновой поляризации в канале проводимости со спином вниз 3d-орбитали Fe^{2+} образуют примесные зоны, пересекающие E_F . Также происходит переход прямого характера запрещенной зоны в непрямой [123]. По расчетам DFT Mn^{2+} негативно влияет на подвижность носителей заряда, так как повышает их эффективные массы (m^*), причем m^* дырок намного выше, чем электронов. Оба эффекта не желательны для достижения высокого к.п.д. [122]. Исходя из того, что 3d-орбитали Mn^{2+} в фазах $MAPb_{1-x}Mn_xI_3$ относятся к валентной зоне, рассчитанные ШЗЗ для $MAPbI_3$ и $MAPb_{0,75}Mn_{0,25}I_3$ имеют прямой характер и составляют 1,68 и 1,88 эВ [124].

Экспериментальные значения ШЗЗ известны только для составов $\text{MAPb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_3$ и $\text{MAPb}_{1-x}\text{Co}_x\text{I}_3$, и они противоречивы. Изменение оптической ШЗЗ, определенной методом Тауца (с $\sim 1,59$ на $\sim 1,60$ эВ для составов с 25 мол. % [124] и 0,2-2 мол. % Mn^{2+} [118]), и сдвиги длины волны максимума ФЛ в коротковолновую область в обоих случаях слишком малы и находятся в диапазоне, характерном для чистого MAPbI_3 . В другой публикации 3-10 мол. % Mn^{2+} не влияет на ШЗЗ и вызывает сдвиг максимума ФЛ в длинноволновую область с отсутствием концентрационной зависимости [125]. В работах [126] и [101] также сообщалось о малом сдвиге максимума ФЛ в противоположных направлениях при частичной замене Pb^{2+} на Co^{2+} . Поэтому внедрение Mn^{2+} и Co^{2+} в решетку MAPbI_3 вызывает сомнение. Более того, используя измерения ядерной магнитной спин-решеточной релаксации ^1H в перовските MAPbI_3 при попытке его легировать катионами Co^{2+} (3%) были найдены признаки двухфазности материала [127].

Есть мнение, что Co^{2+} регулирует переход между α - и β -полиморфами MAPbI_3 . Применение Co^{2+} в диапазоне 10-20 мол. % приводит к переходу β -фазы пленки MAPbI_3 в α на подложке РТАА [126]. В другой работе было показано, что, наоборот, начиная с 1,6 мол. % Co^{2+} α - MAPbI_3 переходит в β при изготовлении пленок на подложках PEDOT:PSS [101]. При этом ни в одной из них не учитывается отсутствие визуализации на рентгенограммах серии пиков β - MAPbI_3 при повышении текстуры под влиянием подложки и морфологии перовскита, что приводит к ложным выводам об изменении сингонии.

На рисунке 8 обобщены данные по влиянию катионов d-металлов на эффективность ПСБ при модификации ими перовскита MAPbI_3 . Заметно, что их оптимальные концентрации уменьшаются в ряду Co (1,6 и 10%), Mn^{2+} (0,2 и 1%) и Fe ($<10^{-3}\%$). Поэтому возникает вопрос о толерантности фотовольтаических характеристик MAPbI_3 к загрязнению материала этими примесными катионами. Известно, что толерантность к.п.д. ПСБ на основе MAPbI_3 к Fe^{2+} низка и составляет $\sim 10^{-3}\%$, что все еще на 2 порядка больше, чем у Si p-типа [119].

Прослеживается неоднозначное влияние катионов Mn^{2+} и Co^{2+} на морфологию пленок. Катионы Mn^{2+} в содержании выше 0,6% уменьшают размер зерен и негативно влияют на однородность покрытия подложки [118], что подтверждается в работе [124] с содержанием Mn^{2+} 5-50%. Напротив, сообщается об увеличении размера зерен при легировании MAPbI_3 катионами Mn^{2+} (1 мол. %), используя избыток MnI_2 [124]. Катионы Co^{2+} увеличили размер зерен MAPbI_3 при кристаллизации на подложке РТАА с 200 до 1,2 мкм, что не воспроизвелось на PEDOT:PSS [101; 126]. Обобщая, мы заметили, что увеличение размера зерен катионами Mn^{2+} и Co^{2+} коррелирует соответственно с повышением всех параметров (V_{OC} , J_{SC} и FF) ячеек или только J_{SC} и FF.

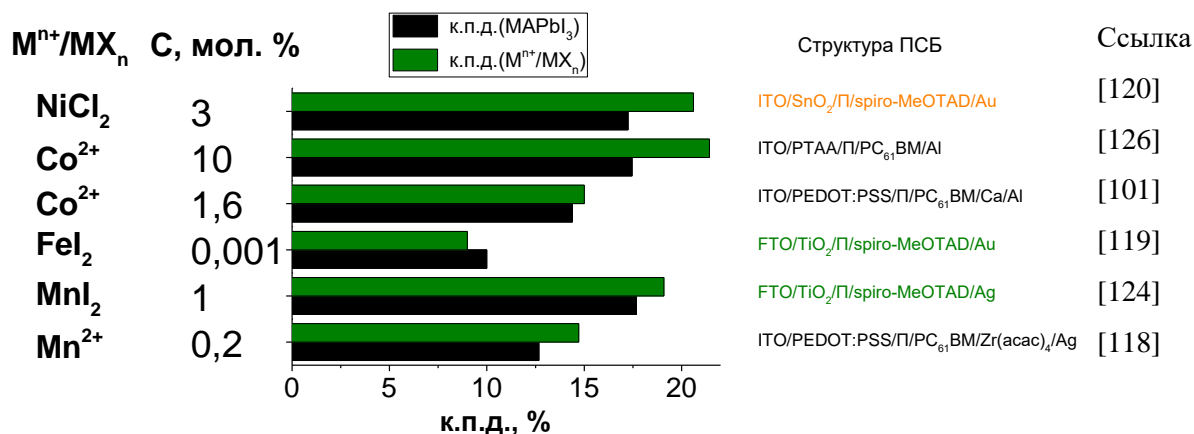


Рисунок 8 – Успехи в повышении к.п.д. ПСБ с модификацией активного слоя MAPbI₃ добавками MX₂ сверх стехиометрии (MnI₂, FeI₂, NiCl₂) и частичной заменой Pb²⁺ на Mn²⁺ и Co²⁺

При получении пленок MAPbI₃ на спин-коутере в две стадии может быть полезно ухудшение морфологии пленки PbI₂, как это показывает пример с добавкой 3 мол. % NiCl₂. На первой стадии наносилась пленка из раствора смеси PbI₂ и NiCl₂. Формирующийся материал имеет повышенную пористость, что улучшает проникновение MAI при нанесении его слоя на второй стадии с последующим отжигом. В итоге был получен высококристаллический материал с крупными зернами [120]. Повышение к.п.д. в случае NiCl₂ объясняется улучшением морфологии и взаимодействием Ni²⁺ с недокоординированными анионами X⁻, но в случае Mn²⁺ и Co²⁺, когда их применение ухудшает морфологию, эффект может быть связан с вызываемыми ими сдвигами энергетических уровней, вероятно, под влиянием эффекта поля. Mn²⁺ приводит к значительному сдвигу вверх E_v (с минус 5,60 до минус 5,46 эВ), обнаруженному методом УФЭС, что оказывает благоприятный эффект на выравнивание зон с PEDOT:PSS в составе ПСБ структуры p-i-n (ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/PC₆₁BM/Zr(Acac)₄/Ag) [118]. Интересно, что в этом случае среди всех параметров ПСБ Mn²⁺ поднимает только FF (с 70 до 79%). Аналогично, Co²⁺ повышает V_{oc} устройств p-i-n с 0,96 до 1,05 В, что авторы связывают с одновременным сдвигом вверх E_v и уровня Ферми без изменения ШЗЗ, после чего они оказываются лучше выровнены относительно PEDOT:PSS. Одновременное понижение J_{sc} вызвано усилением безызлучательной рекомбинации [101].

1.11.3.2 Катионы группы 11 (Cu⁺, Ag⁺)

Режим высокого легирования MAPbI₃ катионами Ag⁺ и Cu⁺ (3-8 мол. %), источником которых выступали добавки AgI и CuI, использовался в работе [128]. Авторы считают, что внутри зерен Ag⁺ и Cu⁺ присутствуют, но также отмечается их неравномерное распределение. Предполагается, что катионы Ag⁺ и Cu⁺ частично проникают вглубь зерен, что менее характерно для Na⁺, так как их атомы могут образовывать соответственно 3 и 4 связи

ковалентного характера с окружающими анионами Γ и локально компенсировать многочисленные вакансии Γ , в отличие от одной ионной связи Na-I. В соответствии с результатами NAXPES и STEM-EDS доля Ag^+ на границах зерен значительно выше доли Cu^+ . В работе [129] было определено КЧ = 4 для катионов Ag^+ по тонкой структуре спектров рентгеновского поглощения пленок $\text{MAPb}(\text{I},\text{Cl})$ с замещением на 5% Ag^+ , что отличается от их КЧ = 6 в AgCl , из чего было сделан вывод о возможном встраивании Ag^+ в структуру перовскита. По расчетам энергий образования дефектов с помощью DFT два типа внедрения Na^+ , Ag^+ и Cu^+ в решетку (в качестве межузельных примесей в тетраэдрических пустотах и атомов замещения в позиции Pb^{2+}) равновероятны [128]. Параллельно с этим в работах [129–131] мы видим, что Ag^+ и Cu^+ не вызывают сдвиг длины максимума ФЛ, что исключает их регулярное внедрение на место Pb^{2+} . Поэтому остается неопределенность в их локализации.

Легирующая добавка CuI (8-34%) в составе MAPbI_3 приводила к появлению примеси PbI_2 , тогда как примесь CuI не обнаруживалась методом РФА. Исходя из концентрационной зависимости параметров тетрагональной решетки, было высказано предположение, что Cu^+ действительно занимает позиции Pb^{2+} . При содержании 17% CuI параметр a снижался, а параметр c увеличивался, тогда как при 34% корреляция нарушалась [132]. Однако параметр c решетки чистого перовскита сильно завышен по сравнению с более точными порошковыми данными и параметрами решетки монокристаллов в публикациях [36] и [133], что говорит о плохой точности расчетов.

Из рисунка 9, где собраны данные о положительном влиянии на к.п.д. добавок AgI/CuX и катионов Ag^+/Cu^+ , видно, что оптимальный диапазон концентраций варьируется от ~0,4% до 16,7%. Повышение к.п.д. устройств с Ag^+ и Cu^+ достигалось за счет подъема сразу всех параметров или только двух (V_{OC} и FF), а также в случае Ag^+ могут повышаться только V_{OC} и J_{SC} или только FF .

К.п.д. устройств MAPbI_3 с Ag^+ и Cu^+ улучшается благодаря увеличению размера зерен и кристалличности перовскитного слоя. В публикации [134] впервые был поднят вопрос о влиянии структуры устройства на повышение к.п.д. при легировании MAPbI_3 добавкой AgI (1%). Повышаются V_{OC} и J_{SC} в устройствах р-і-п структуры (ITO/PEDOT:PSS/пер-т/ $\text{PC}_{61}\text{BM}/\text{Ag}$), однако показан негативный эффект на устройства n-і-р типа (FTO/ TiO_2 /пер-т/spiro-OMeTAD/Ag). Дело в том, что AgI в 2,5 раза повышает скорость экстракции носителей из MAPbI_3 в нижележащий слой PEDOT:PSS, что не происходит, если в его роли выступает TiO_2 . Было предположено, что причиной тому может быть доминирование р-типа проводимости, то есть повышение концентрации дырок при внедрении в структуру перовскита

катионов Ag^+ . Одновременно 1% AgI ускоряет спад ФЛ, что говорит об образовании катионами Ag^+ дополнительных ловушек.

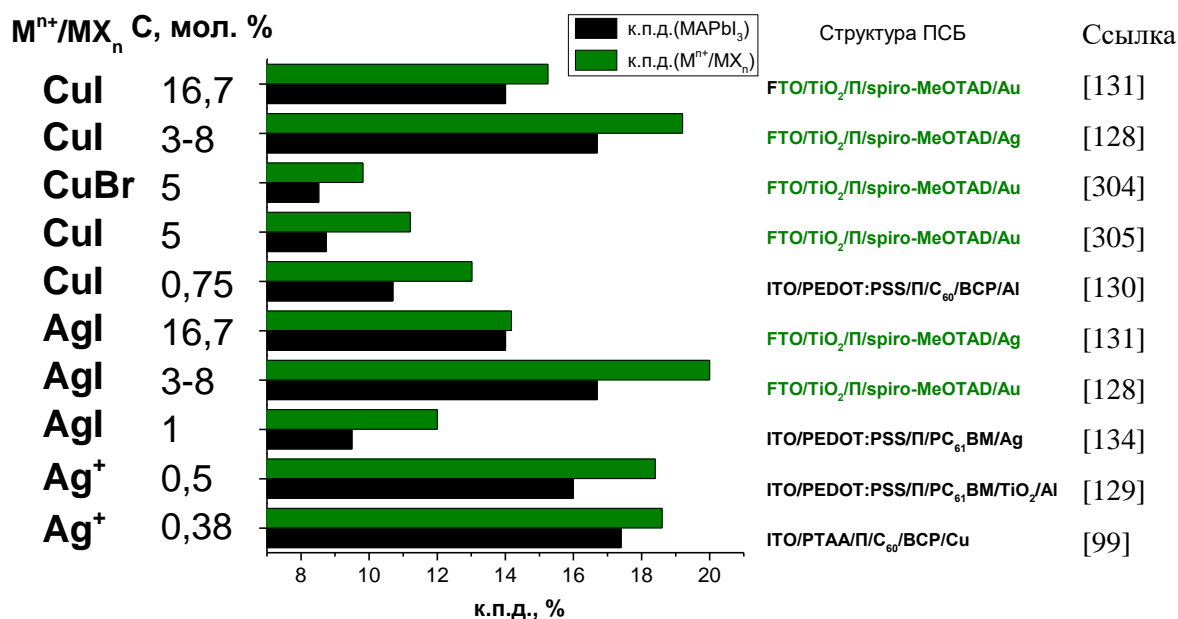


Рисунок 9 – Успехи в повышении к.п.д. ПСБ с модификацией активного слоя MAPbI_3 или MAPb(I,Cl)_3 добавками AgI , CuI , CuBr сверх стехиометрии и частичной заменой Pb^{2+} на Ag^+

1.11.3.3 Катионы группы 12 (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+})

Катионы Zn^{2+} и Cd^{2+} были испытаны в составах $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ в низких концентрациях (≤ 5 мол. %) и не оказали какого-либо значимого влияния на ШЗЗ MAPbI_3 . Например, в работах [135–137] по графикам Тауца и спектрам ФЛ видно, что частичная замена 1-3% Pb^{2+} на Zn^{2+} вызывает малое смещение $< 0,01$ эВ в коротко- и длинноволновую область, в то время как с добавками ZnI_2 и CdI_2 (1%) эффект не прослеживается.

Были попытки оценить внедрение Zn^{2+} и Hg^{2+} по анализу рентгенограмм пленок. В работах [138] и [139] на основе данных РФА делаются выводы о сжатии решетки катионами Zn^{2+} , однако в составе прекурсора находились ионы Cl^- и их внедрение никак не контролировалось. Поэтому при одновременной замене I^- на Cl^- возможно внедрение Cl^- , которое могло привести к такому же эффекту. Параметры решетки фазы перовскита, полученные используя GIWAXS, в составах $\text{MAPb}_{1-x}\text{Hg}_x\text{I}_3$ не зависят от содержания Hg^{2+} [140], из чего невозможно сделать однозначный вывод о внедрении катиона. Отражения примесной фазы обнаружены только в составах с 50 мол. % Hg^{2+} . Новые отражения было предложено отнести к перовскитной структуре MAHgI_3 , в которой Hg^{2+} имеет тетраэдрическое окружение анионов [141].

Анализируя публикации, мы видим, что катионы Zn^{2+} повышают размер зерен и кристалличность во всем изученном диапазоне концентраций вне зависимости от того, что выступает их источником - добавка сверх стехиометрии или $ZnI_2/ZnCl_2$ в количестве, эквивалентном замещаемому PbI_2 . Аналогичный эффект оказывают катионы Cd^{2+} (0,5%) и Hg^{2+} (10%) [140; 142]. Катионы Cd^{2+} (0,5%) повышают также однородность поверхностного потенциала пленок $CS_{0,05}(FA_{0,83}MA_{0,17})_{0,95}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$ [143].

Есть гипотеза, что положительный эффект Zn^{2+} на морфологию перовскитных пленок вызван образованием устойчивой химической связи со свободной электронной парой N катиона MA^+ , так как $ZnCl_2$ более сильная кислота Льюиса, чем $PbCl_2$. Это косвенно подтверждается смещением сигнала NH_3 на ИК-спектрах [138]. На основании однородного распределения элемента Zn при картировании EDS авторы уверены, что в диапазоне концентраций <1% элемент Zn не скапливается на границах зерен. Сделано предположение, что при применении добавки 0,5 мол.% ZnI_2 в составе $CS_{0,1}FA_{0,9}PbI_3$ некоторая доля (<0,5%) Pb^{2+} замещается на Zn^{2+} в решетке перовскита, то есть существует некая предельная концентрация внедрения катионов Zn^{2+} и их остаток находится вне решетки. Точечный элементный анализ EDS поперечного среза пленок показал расположение элемента Zn только на границах зерен [144]. Также при легировании $CS_{0,05}(FA_{0,83}MA_{0,17})_{0,95}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$ катионами Cd^{2+} и K^+ (по 0,5 мол. % каждого) методом EDS было установлено, что Cd равномерно распределен по всему объему, в то время как элемент K в основном накапливается на поверхности пленки. На основе DFT предполагается, что K^+ может занимать межузельные позиции, тогда как положение Cd^{2+} предпочтительно на месте Pb^{2+} [143].

Из рисунка 10, где собраны данные о положительном влиянии на эффективность ПСБ добавок ZnX_2/CdX_2 и катионов $Zn^{2+}/Cd^{2+}/Hg^{2+}$, видно, что оптимальные концентрации Zn^{2+} и Cd^{2+} составляют соответственно 0,1-5% и 0,1-0,5%. Концентрации $Cd^{2+} >0,5\%$ приводят к потере кристалличности пленок и низкому времени жизни фотогенерированных носителей заряда. В работе [138] при замене 0,05-0,5% $PbCl_2$ на $ZnCl_2$ в смешанном перовските $MAPb(I,Cl)_3$ найденное оптимальное содержание Zn^{2+} составляет 0,1 мол. %. Оно повышается с 0,1 до 3%, если заменяется PbI_2 на $ZnCl_2$ в прекурсор $MAPbI_3$ в устройствах такой же структуры [139]. Оптимальное содержание Zn^{2+} составляет 3% в исследованном диапазоне 1-10%, что соответствуют максимальной интенсивности сигнала ФЛ, более эффективному переносу носителей заряда и минимальной плотности дефектов.

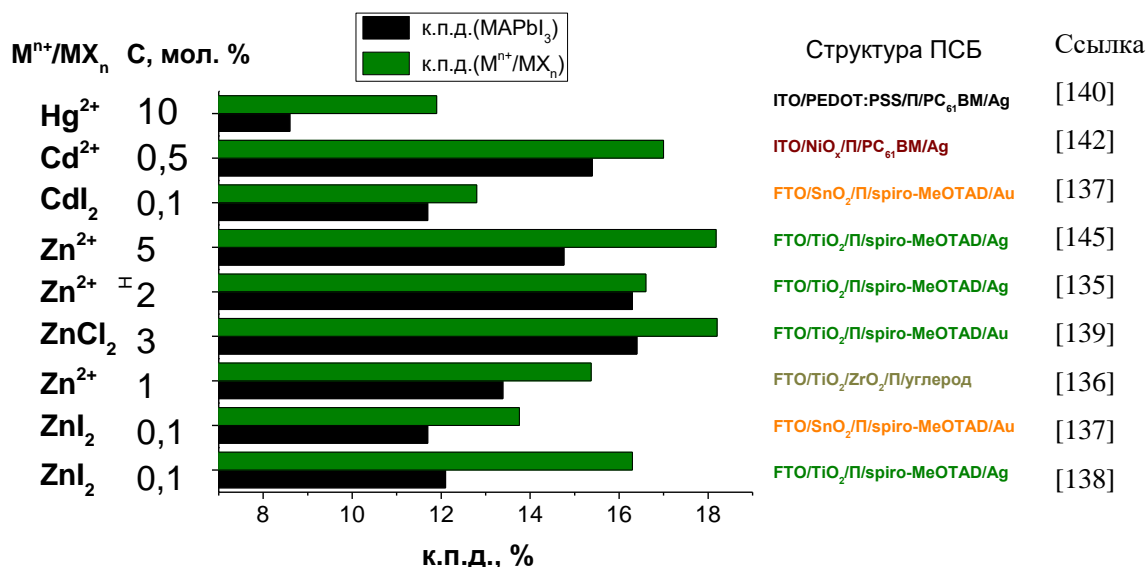


Рисунок 10 – Успехи в повышении к.п.д. ПСБ с модификацией активного слоя MAPbI₃ или MAPb(I,Cl)₃ добавками MX₂ сверх стехиометрии и частичной заменой Pb²⁺ на M=Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺

При частичном замещении 10% Pb²⁺ эффективность ПСБ особенно устойчива к катионам Hg²⁺ (вместе с однозарядными катионами Ag⁺ и Cu⁺) и менее устойчива к Cd²⁺ и Zn²⁺ (вместе с Fe²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, In³⁺, Bi³⁺, Sn⁴⁺ и Ti⁴⁺) [140].

Zn²⁺, Cd²⁺ и Hg²⁺ повышают сразу все параметры ПСБ (J_{SC} , V_{OC} , FF), но есть данные, где Zn²⁺ улучшает только J_{SC} и FF, или катионы Zn²⁺ и Cd²⁺ повышают только J_{SC} [135]. Неоднозначно влияние катионов Zn²⁺ и Cd²⁺ на гистерезис вольт-амперных характеристик: оба катиона в концентрации 0,1% повышают различие параметров V_{OC} и FF при прямой и обратной развертке потенциала [137], в других работах 5% Zn²⁺ и 0,5% Cd²⁺ подавляют гистерезис всех параметров [143; 145].

Польза Zn²⁺ в отношении снижения концентрации дефектов и скорости рекомбинации свободных носителей была подтверждена методом TRPL сразу в двух составах: MAPbI₃ и Cs_{0,1}FA_{0,9}PbI₃ [139; 144]. Выводы об уменьшении плотности дефектов коррелируют с уменьшением фактора идеальности с 1,48 до 1,27, определенному из наклона линейной зависимости V_{OC} от логарифма интенсивности света [139]. Отметим, что фактор идеальности (n) входит в уравнение $V_{OC} \cong \frac{nkT}{q} \ln \frac{I_{ph}}{I_s}$ и поэтому считается константой рекомбинации. Если $n=1$, то доминирует межзонная рекомбинация. Если $n>2$, то реализуется комбинация двух механизмов рекомбинации: межзонной и на ловушках Шокли-Рида-Холла [146]. О понижении плотности глубоких дефектов говорит также увеличение времени жизни носителей заряда (от 1,14 до 4,45 нс), определенное по спаду фотонапряжения [138].

1.11.4 Катионы постпереходных металлов

1.11.4.1 Катионы металлов групп 13 -15 со степенью окисления 3+ (In^{3+} , Sb^{3+} и Bi^{3+})

Замена 5, 10, 15 и 25 мол. % $PbCl_2$ на $InCl_3$ в растворе $MAPbI_{2,25}Cl_{0,75}$ изменяет текстуру получаемых пленок: преобладает ориентация кристаллитов [110], которые расположены в трех возможных направлениях относительно подложки, что объяснило наблюдаемое повышение подвижности электронов и дырок. В результате повышаются V_{OC} , J_{SC} , FF и к.п.д. с 12,61 до 17,55% устройств ИТО/PEDOT:PSS/пер-т/PC₆₁BM/Vphen/Ag в случае 15 мол. % In^{3+} . Такая доля примесных катионов увеличивает межплоскостные расстояния, определенные по семейству рефлексов (110) сильно текстурированных пленок с 6,17 до 6,27 Å, что подразумевает возможное внедрение In^{3+} в решетку перовскита. На основании повышения интенсивности сигналов MA^+ в спектрах ИК и рамановского рассеяния было сделано предположение, что внедрение In^{3+} в решетку перовскита увеличивает энергию химических связей между органическими и неорганическими составляющими, что сопровождается упорядочением MA^+ [147].

Частичное замещение Pb^{2+} (x) на $(2x/3) Sb^{3+}$ было реализовано в пленках $MAPbI_3$ [148]. Авторы считают, что полученные пленки содержат смесь нескольких фаз: $MA_3Sb_2I_9$ (или $MA_3Sb_{2/3}V_{1/3}I_3$, где V – вакансия), которая относится к типу перовскитоподобных структур, «упорядоченных вакансиями M^{n+} », $MAPb_{1-x}Sb_{2x/3}V_{x/3}I_3$ и $MAPbI_3$. Так как на спектрах поглощения вместо однозначного смещения края поглощения в коротковолновую область видно два края поглощения при 1,55 и 2,06 эВ без сдвига, то полученная смесь фаз может содержать только $MAPbI_3$ и $MA_3Sb_2I_9$, имеющие соответствующие ШЗЗ, а не желаемые фазы $MAPb_{1-x}Sb_{2x/3}V_{x/3}I_3$. Пленки постепенно меняли свой цвет с черного на красный, что коррелирует с изменением зонной диаграммы: повышением уровня E_c и понижением E_v .

В работах [148] и [149] прослеживаются расхождения о влиянии возможного внедрения Sb^{3+} на структуру $MAPbI_3$: сообщается об искажении тетраэдрической решетки β -фазы составов $MAPb_{1-x}Sb_{2x/3}V_{x/3}I_3$ и сжатии исходной кубической решетки α -фазы составов $MAPb_{1-x}Sb_xI_{-3}$ (изменение параметра a с 6,26 до 6,25 Å) при замене эквивалентного количества Pb^{2+} на Sb^{3+} без учета различия их степеней окисления. Анализ Ритвельда рентгенограмм пленок $MAPb_{0,85}Sb_{0,15}I_{-3}$ позволил установить уменьшение на 15% занятости позиций MA^+ , что могло произойти в результате компенсации увеличения положительного заряда с 2+ на 3+ при внедрении Sb^{3+} [150].

Вычисления электронной структуры при частичном замещении Pb^{2+} на Sb^{3+} в $MAPbI_3$ по DFT показали, что орбитали Sb^{3+} 5p идентифицируется как примесные состояния внутри

запрещенной зоны, с чем связывают низкую толерантность параметров ПСБ при содержании Sb^{3+} выше 10%. Предполагаемое внедрение катионов Sb^{3+} давало ощутимый прирост V_{OC} (с 890 до 980 мВ) при содержании Sb^{3+} 1%. Несмотря на создание ловушек катионами Sb^{3+} , их 1 мол.% повысил также J_{SC} , FF и, в итоге, к.п.д. с 13,1 до 15,6% в устройствах FTO/ TiO_2 /пер-т/spiro-OMeTAD/Ag. Улучшение J_{SC} авторы связывают с повышением концентрации электронов при степенях замещения меньше 10%. Оптимальность состава пленок с 1 мол. % Sb^{3+} обоснована улучшением электрических характеристик, определенных из измерений импеданса на свету. Например, повысился на порядок коэффициент диффузии электронов ($2.9 \cdot 10^{-7}$ до $5.0 \cdot 10^{-6}$ cm^2/c) и, следовательно, их диффузионная длина (L), рассчитанная из выражения $\sqrt{D\tau}$, с 0,65 до 1,5 мкм, несмотря на понижение их времени жизни из-за внесения ловушек [148]. В такой же структуре ПСБ тестировались пленки общего состава $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}_{3-x}$, тогда оптимальным содержанием Sb^{3+} стало 3% и к.п.д. был повышен с 6,56 до 9,07% [149]. При получении пленок $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}_{3-x}$ в две стадии (нанесением отдельных пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}_{3-x}$ и MAI) оптимальное содержание Sb^{3+} вырастает до 8%. В итоге, к.п.д. был улучшен с 6,5 до 10,5 % в устройствах ITO/ NiO /пер-т/ PC_{61}BM /Al за счет увеличения V_{OC} с 900 до 1130 мВ [151].

В отличие от вышерассмотренных публикаций, совершенно иное представление о локализации катионов In^{3+} и Sb^{3+} , используемых в более низкой концентрации 0,2 мол. %, было показано в перовските $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$. По результатам времяпролетной МСВИ катионы In^{3+} и Sb^{3+} концентрируются на верхней и нижней стороне пленок, образуя гетеропереход или «градиентную гетероструктуру», и тем самым улучшают селективное разделение зарядов (рис. 11а). Доля M^{3+} вблизи интерфейсов в 10-100 раз выше, чем в толще пленки. Уточняется, что по расчетам между M^{n+} и слоем TiO_2 , выступающим в роли ЭТТС, между парами In 5s - O 2p и Sb 5s - O 2p возможна сильная гибридизация, что способствует улучшению переноса заряда. В результате, примеси In^{3+} и Sb^{3+} улучшили характеристики устройств FTO/ TiO_2 /пер-т/spiro-OMeTAD/Ag: FF с 71%, соответственно, до 76 и 84%, V_{OC} с 1020 до 1060 и 1090 мВ и к.п.д. с 14,5 до 17,6 и 19,7% [152].

Если мы перейдем к бромидным перовскитам, то встретим редкий пример доказательства внедрения катионов металлов в решетку перовскита. Анализ структурных данных монокристаллов CsPbBr_3 с замещением PbBr_2 на InCl_3 показал, что имеет место совместное встраивание In^{3+} в октаэдры вместо Pb^{2+} и Cl^- вместо Br^- . При этом орторомбическая сингония, характерная для CsPbBr_3 (Pnma), меняется на кубическую ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) со сжатием решетки (рис. 11б). Полученные монокристаллы содержат ~5 мол. % In^{3+} [153]. Дело в том, что в отличие от йодидных октаэдров $[\text{MI}_6]$, образование бромидных и хлоридных октаэдров происходит более легко из-за лучшего геометрического соответствия ионных радиусов Br^-/Cl^- и

таких малоразмерных катионов, как In^{3+} . При такой комбинации октаэдрический фактор $\mu = R(\text{M}^{n+})/R(\text{X}^-)$ повышается относительно его нижней границы 0,41 статистического диапазона ($\mu > 0,41$) [33].

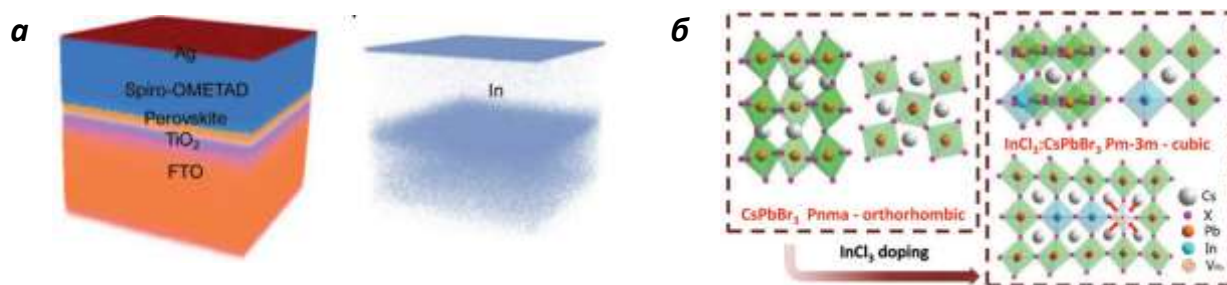


Рисунок 11 – Локализация In^{3+} в перовскитах APbX_3 : (а) неоднородное распределение In^{3+} по сечению ПСБ с активным слоем $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$, модифицированным 0,2 мол. % InI_3 , полученное методом МСВИ [152] и (б) иллюстрация изменения структуры CsPbBr_3 после легирования InCl_3 с образованием $\text{CsPb}_{-0,93}\text{In}_{-0,05}\text{Br}_{2,67}\text{Cl}_{0,33}$ ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, $a=b=5,82 \text{ \AA}$) [153]

Малое смещение в длинноволновую область на 0,14 эВ было найдено при допировании порошка MAPbI_3 катионами Bi^{3+} при его получении из водного раствора [154]. Нет данных о точном внедрении Bi^{3+} в йодидный перовскит MAPbI_3 , однако известно об образовании твердых растворов $\text{MAPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Br}_{-3}$ до $x=0,10$. Включение Bi^{3+} приводит к постепенному изменению цвета монокристаллов с оранжевого на темно-красный и уменьшению оптической ШЗЗ на 0,3 эВ (с 2,17 до 1,89 эВ). Интересно, что при этом не наблюдалось какого-либо изменения параметров исходной кубической решетки. Катионы In^{3+} и Au^{3+} не приводят к такому же эффекту [155].

В более поздней статье был поднят вопрос, является ли изменение цвета с красного на черный монокристаллов MAPbBr_3 при легировании Bi^{3+} следствием истинного изменения ШЗЗ или Bi^{3+} образует дискретные состояния внутри ШЗЗ. Была проведена серия экспериментов, доказывающих неравномерное распределение Bi^{3+} в решетке, внедрение катионов которого вызывает энергетическую неупорядоченность и локальное искажение структуры. Доказательством тому является наличие энергии Урбаха $\sim 0,05$ эВ при аппроксимации экспоненциальной функцией вблизи порога межзонного поглощения. Например, микронапряжение решетки возрастает с увеличением содержания Bi^{3+} до 7%. По данным для монокристаллов $\text{MAPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Br}_{-3}$ было определено наличие октаэдров $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ с длинами связей 2,87 \AA , т.е. меньшими, чем в $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ (2,97 \AA), что и ожидалось исходя из соотношения ионных радиусов Bi^{3+} и Pb^{2+} . Сдвиг края поглощения пленок $\text{MAPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Br}_{-3}$ менее выражен, чем у монокристаллов с учетом энергии Урбаха [156]. Причиной тому, на наш взгляд, может быть отличие фазовых составов из-за разных методов синтеза.

1.11.4.2 Sn^{2+}

Sn^{2+} является единственным катионом, который может в очень высоких степенях замещения, вплоть до 100%, внедриться на место Pb^{2+} в перовскитную решетку APbX_3 [157]. При частичной замене Pb^{2+} на 50 мол. % Sn^{2+} MAPbI_3 сохраняет исходную тетрагональную симметрию со сжатием решетки. Дальнейшее внедрение трансформирует решетку в псевдокубическую (пр. гр. $R4mm$). Концентрационная зависимость ШЗЗ имеет нелинейный характер, проявляющийся в том, что при таких высоких x , как в смешанной фазе $\text{MAPb}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{I}_3$, ШЗЗ сужается до значений $<1,2$ эВ, что ниже ШЗЗ двух исходных перовскитов MAPbI_3 (1,60 эВ) и MASnI_3 (1,30 эВ) [157]. Предположительно, эффект следует из конкурирующих вкладов искажения решетки и спин-орбитального расщепления [158]. Полная замена катионов Pb^{2+} на Sn^{2+} приводит к одновременному подъему уровней E_c и E_v из-за повышения энергии атомных орбиталей Sn^{2+} в связи с меньшей электроотрицательностью Sn^{2+} , чем Pb^{2+} [64]. Конечное значение ШЗЗ MASnI_3 опускается ниже оптимального значения Шокли-Квайссера (до 1,30 эВ) и ограничивает V_{oc} ПСБ [159]. Эффективным способом повышения V_{oc} считается частичное замещение Γ на Br^- и Cl^- , однако черная фаза не образуется при их высоком содержании [159].

Основным препятствием применения Sn^{2+} является его склонность к окислению до Sn^{4+} и быстрая неконтролируемая кристаллизация пленок. Окисление Sn^{2+} частично преодолевается добавками-восстановителями и катионами, компенсирующими $V_{\text{Sn}^{2+}}$ [160]. Смещение нескольких катионов типа А замедляет кристаллизацию пленок, что улучшает их морфологическое качество. Такой подход привел к эффективным устройствам на основе 3D бинарных систем Pb-Sn с содержанием Sn^{2+} более 50% [161].

1.11.5 Катионы лантаноидов

Катионы лантаноидов использовались в нескольких работах как легирующие добавки в очень низких концентрациях: их источником служили добавки $\text{Eu}(\text{acac})_3$ (0,15%) [162], $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Nd}$ (0,08%) [100], NdCl_3 , CeCl_3 , YbCl_3 и SmCl_3 (0,38%) [163], которые не оказывали влияния на смещение края полосы поглощения и максимума ФЛ. Наоборот, содержащий хлорид-ионы NdCl_3 (0,1-5%) приводит к сдвигу края полосы поглощения в сторону коротких длин волн [164], возможно, из-за внедрения в MAPbI_3 ионов Cl^- . С помощью элементного анализа пленок $(\text{FA,MA,Cs})\text{Pb}(\text{I,Br,Cl})_3$ с добавкой $\text{Eu}(\text{acac})_3$ было показано, что Eu находится на границах зерен, где залечивает поверхностные дефекты решетки. По расчетам DFT, включение Eu^{3+} между двумя гипотетическими перовскитными решетками MAPbI_3 не приводит

к явному образованию дополнительных ловушек [162]. Внедрение катионов лантаноидов не подтвердилось также на рентгенограммах составов $\text{MAPb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{I}_3$ ($x=0,04-0,1$). Однако было минимизировано образование примеси PbI_2 и был увеличен размер зерен [165]. Качество пленок MAPbI_3 также повышалось при применении добавок хлоридов Nd^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} и Sm^{3+} (0,38%), однако не ясно причиной тому являются лантаноиды или СГ.

Из рисунка 12, где собраны данные о положительном влиянии на эффективность ПСБ катионов лантаноидов, видно, что их обычно используемые концентрации $<1\%$, однако влияние более высоких концентраций не изучено. Катионы Eu^{2+} повышают только J_{SC} и FF, добавки NdCl_3 и CeCl_3 повышают сразу все параметры ПСБ (J_{SC} , V_{OC} , FF), но есть данные, где NdCl_3 улучшает только FF.

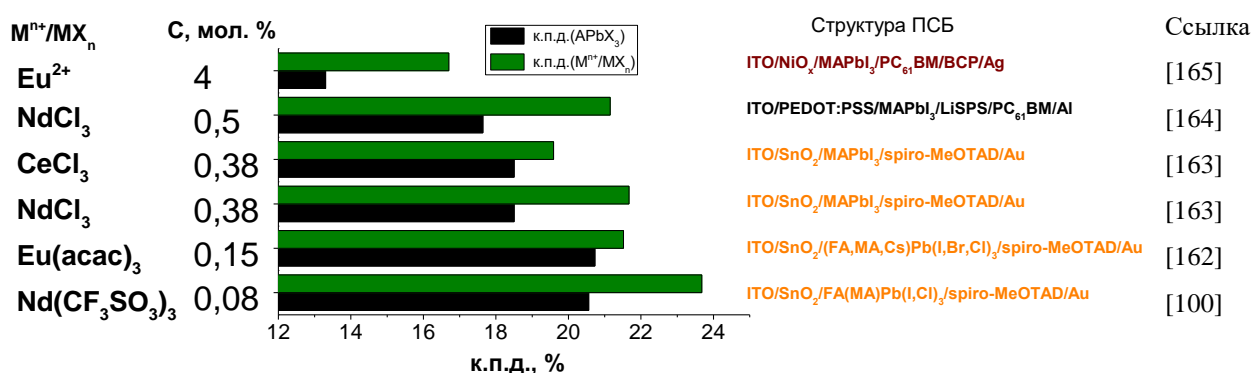


Рисунок 12 - Успехи в повышении к.п.д. ПСБ путем модификации перовскитного материала добавками сверх стехиометрии ($(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Nd}$, $\text{Eu}(\text{acac})_3$, NdCl_3 и CeCl_3 , NdCl_3 и частичной заменой Pb^{2+} на Eu^{2+}

1.12 Смена типа проводимости и пассивация эффектом поля при легировании перовскитов APbX_3 катионами металлов

Прослеживается корреляция между степенью окисления и смещением проводимости перовскитов APbX_3 в сторону n- или p-типа. Когда пленки и монокристаллы чистого MAPbI_3 были получены с невыраженным p-типом проводимости, добавка 10 мол. % NaI повысила проводимость p-типа [166]. Также, 15 мол.% катионов Ag^+ и Cu^+ приводят к «дедопированию» MAPbI_3 , когда тот в исходном составе образуется с n-типом проводимости, то есть сдвигу уровня Ферми в середину ЗЗ, чего не наблюдалось в случае Na^+ [128]. Катионы Ag^+ также в низких концентрациях (<1 мол.%) выступают в MAPbI_3 легирующей примесью p-типа, так как при этом уровень Ферми сдвигается из верхней области ЗЗ в ее середину, то есть n-тип проводимости меняется на собственный [129]. Результаты согласуются с уменьшением концентрации электронов согласно оценке по методу Холла и анализу Шоттки-Мотта. При

содержании Ag^+ выше 1% остается собственный тип проводимости, но уровни E_c и E_v сдвигаются вниз, то есть повышается работа выхода.

Считается, что Sb^{3+} может выступать донором электронов, поэтому частичное замещение Pb^{2+} на Sb^{3+} в пленках MAPbI_3 повышает их концентрацию и вносит n-тип проводимости [148]. Результаты совпали с другой публикацией, где методом сканирующей туннельной микроскопии наблюдали постепенное приближение положения уровня Ферми к E_c для пленок $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}_{-3}$ в диапазоне 1 - 8 мол. % Sb^{3+} [151]. Катионы Bi^{3+} , Au^{3+} и In^{3+} меняют тип проводимости с p на n в MAPbBr_3 [155].

Таким образом, катионы металлов со степенью окисления 1+ иногда сдвигают уровень Ферми вниз, тогда как степень окисления 3+ дает противоположный эффект. Повышение n-типа проводимости также относят не ко всему объему материала, а только к границам зерен пленки, как это было показано для Ag^+ , Ce^{3+} и Sr^{2+} [99].

Проводимость материалов AMX_3 часто отклоняется в сторону n- или p- типов в зависимости от метода получения или условий отжига. Например, пленки, изготовленные из растворов на спин-коутере, чаще имеют тип проводимости n [43]. Также сообщалось, что избыток в растворе PbI_2 приводит к материалу n-типа, а избыток MAI – к материалу p-типа. Однако известно, что даже при самом коротком отжиге пленок MAPbI_3 при 60°C возможна смена типа проводимости из-за образования недостатка MA^+ и избытка PbI_2 при разложении [167]. Предполагается, что наличие вакансий Pb^{2+} изменяет тип проводимости к n, а межузельные ионы Γ к p-типу. Аналогично, режим низкого легирования MAPbI_3 катионами Mg^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} приводит к смещению проводимости в сторону n-типа, что авторы связывают с пассивацией вакансий катионов M^{n+} и Pb^{2+} (V_{Pb} и V_{MA}), в то время как режим высокого легирования понижает проводимость n-типа из-за повышения доли межузельных ионов Γ [98].

Таким образом, термин «легирование», используемый в большинстве публикаций, не имеет однозначного обоснования. Смена типа проводимости может быть вызвана не только внедрением катионов в решетку в виде точечных дефектов, а также формированием собственных дефектов решетки чистого перовскита APbI_3 , поэтому не может служить обязательным признаком их внедрения в структуру.

В частности, термин «легирование» применялся также при одновременных сдвигах уровней E_c и E_v перовскитного слоя, модифицированного катионами различных металлов с неизменной при этом ШЗЗ (рис. 13). Эффект должен быть вызван не внедрением катионов металлов в решетку, как часто ошибочно полагается в литературе, а вторичными соединениями, пассивирующими перовскит с помощью эффекта поля, что было рассмотрено в разделе об оптимальном дизайне ПСБ.

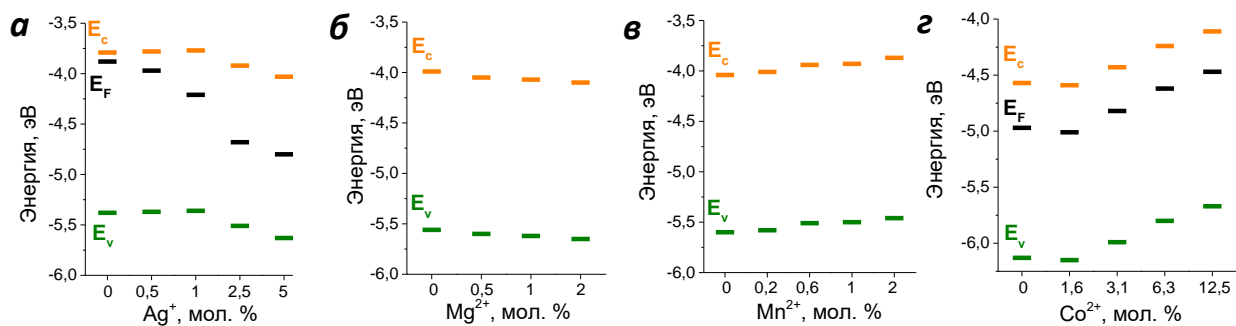


Рисунок 13 – Экспериментальные литературные данные по положению энергетических уровней пленок MAPbI_3 , легированных катионами металлов, относительно E_{vac} : (а) Ag^+ (подложка FTO) [129], (б) Mg^{2+} (подложка FTO) [102], (в) Mn^{2+} (подложка ITO) [118], (г) Co^{2+} (подложка ITO/PEDOT:PSS) [101].

1.13 Влияние M^{n+} на фотостабильность

В таблице 2 обобщены результаты по улучшению фотостабильности ПСБ катионами металлов при их применении в виде добавок MX_n сверх стехиометрии и частичного замещения Pb^{2+} на M^{n+} . В качестве показателя фотостабильности (ПФС) используется время эксплуатации T_n при воздействии света, где n – доля (в %) остаточного к.п.д. СБ относительно начального значения. Далее обобщим представления о механизмах, лежащих в основе влияния катионов металлов на фотостабильность.

Добавка 0,15 – 4,8 мол. % $\text{Eu}(\text{acac})_3$ в составах перовскитов MAPbI_3 и $(\text{FA}, \text{MA}, \text{Cs})\text{Pb}(\text{I}, \text{Br}, \text{Cl})_3$ способствует устранению глубоких дефектов Pb^0 и I^0 , образующиеся в процессе фотодеградации. Предлагаемый механизм основан на протекании окислительно-восстановительных реакций между парами $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ и $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$ на границах зерен перовскитов в силу их близких стандартных электродных потенциалов ($E^0 \approx -3,6 \text{ В}$). Дефекты Pb^0 окисляются катионами Eu^{3+} с образованием Eu^{2+} , затем ионы Eu^{2+} восстанавливают I^0 с образованием Eu^{3+} . [162]. Тем не менее, известно, что восстановление молекулярного йода с помощью металлического Pb^0 возможно в отсутствие катионов Eu^{3+} и Eu^{2+} . Аналогичный механизм повышения стабильности на основе пары $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ был предложен при добавлении 0,5 мол. % CeCl_3 в состав MAPbI_3 . Такая интерпретация была обоснована обнаружением двойной степени окисления церия на поверхности и единственной $3+$ в толще пленки методом РФЭС [163]. Другие катионы со степенью окисления $3+$, такие как Y^{3+} , Fe^{3+} и Nd^{3+} , не улучшают фотостабильность, так как не образуют в перовските окислительно-восстановительные пары ионов. Тем не менее, присутствие Ce^{4+} на поверхности, вероятно, было связано с восстановлением молекулярного йода катионами Ce^{3+} с образованием Ce^{4+} и I . Одновременно есть данные о положительном влиянии на фотостабильность $\text{FA}(\text{MA})\text{PbI}(\text{Cl})_3$ добавки $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Nd}$, где выдвигается гипотеза о снижении энергии активации образования вакансии I

при межузельном положении Nd^{3+} [100]. Также в другой работе теоретические расчеты показывают, что включение в решетку M^{n+} меньшего радиуса на место Pb^{2+} может предотвратить образование вакансий Г (V_1) [168]. Например, энергия образования V_1 может увеличиться на 0,5 эВ при легировании $\text{Cs}_{0,05}\text{MA}_{0,15}\text{FA}_{0,8}\text{PbI}_{2,55}\text{Br}_{0,45}$ катионами Cd^{2+} . Аналогичный эффект имеет место при внедрении анионов Cl^- в йодидный перовскит.

Поверхностная обработка пленок CdI_2 способна восполнить дефицит ионов Г на поверхности. E_A миграции ионов Г с поверхности зерен уменьшается благодаря высокой энергии связи между Г и Cd^{2+} , что приводит к повышению фотостабильности [169]. Существуют также данные, что применение добавок или пассивирующих слоев, содержащих катионы и анионы малых размеров, ухудшает стабильность из-за их миграции, что отмечалось, например, при применении пассивирующего слоя LiF [170].

Улучшение фотостабильности состава $\text{Cs}_{0,1}\text{FA}_{0,9}\text{PbI}_3$ при применении добавки 0,5 мол.% ZnI_2 обосновано именно внедрением Zn^{2+} в решетку перовскита, которое приводит к снижению концентрации дефектов [144]. Добавка 10 мол. % SrCl_2 к составу MAPbI_3 способствует более однородной кристаллизации пленки и лучшему заполнению пор [171]. Эффект повышения фотостабильности также связывают с гладкостью поверхности и увеличением размера зерен, что наблюдалось при замещении 3 - 5 мол. % Pb^{2+} катионами Ba^{2+} в составе $\text{MA}_{0,4}\text{FA}_{0,6}\text{PbI}_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$ и 0,5 мол. % CaI_2 в составе MAPbI_3 [115; 116]. В результате, материалы содержат меньшую концентрацию дефектов, что могло привести к улучшению стабильности. Наоборот, уменьшение размера зерен коррелирует с понижением E_A появления I_i^- из-за множества дефектов на границах зерен [172]. Пассивирующее действие 5% CaI_2 более эффективно по сравнению с избытком 5% PbI_2 .

Во всех перечисленных случаях катионы металлов каким-либо образом повышали не только фотостабильность, но и к.п.д. ПСБ. Но пример добавки CuCl_2 показывает, что очень низкая концентрация 0,1% оказывается эффективна в плане повышения стабильности, но при этом снижает к.п.д. Авторы связывают повышение стабильности фазы на свету со снижением температуры фазового перехода. Диапазон концентраций от 0,1 до 2 мол. % CuCl_2 снижает температуру образования черной фазы α от 150 до 120°C при нанесении пленок FAPbI_3 из растворов. Интересно также, что увеличение содержания CuCl_2 от 0,1 до 1 мол. % ухудшает фотостабильность устройств [173], что, вероятно, связано со способностью катионов Cu^{2+} окислять Г.

Таблица 2 – Влияние катионов металлов на фотостабильность СБ на основе гибридных перовскитов

MX _n / M ⁿ⁺	Структура устройства	Чистый перовскит		Модифицированный материал		
		к.п.д., %	ПФС	С (M ⁿ⁺), мол. %	к.п.д., %	ПФС
CuCl ₂ [173]	ITO/TiO ₂ / FA _{0,85} MA _{0,15} PbI _{2,55} Br _{0,45} / spiro-OMeTAD/Au	16,87	T ₈₃ = 170 ч (1 Солнце, N ₂)	0,1	15,12%	T ₉₇ = 170 ч
SrI ₂ + CeI ₃ [99]	ITO/PTAA/ FA _{0,85} MA _{0,15} PbI _{2,55} Br _{0,45} PC ₆₁ BM/C ₆₀ /BCP/Cu	18,7	T ₉₀ = 120 ч (1 Солнце, φ > 70%)	~0,1 ~0,2	20,8	T ₉₀ = 120 ч
Ba ²⁺ [116]	FTO/ TiO ₂ допированный Zn/ MA _{0,4} FA _{0,6} PbI _{2,7} Cl _{0,3} / spiro-OMeTAD/Ag	16,31	T ₆₁ = 2 ч (1 Солнце, на воздухе с φ = 30%)	5	17,36	T ₇₅ = 2 ч
Eu(acac) ₃ [162]	ITO/SnO ₂ / (FA,MA,Cs)Pb(I,Br,Cl) ₃ / после старения нанесены spiro-OMeTAD/Au	20,73	T ₅₀ = 1500 ч (1 Солнце, N ₂)	0,15	21,52	T ₉₂ = 1500 ч
ZnI ₂ [144]	ITO/ZnO/SnO ₂ / Cs _{0,1} FA _{0,9} PbI ₃ / Spiro-OMeTAD MoO ₃ /Ag	18,4	T ₈₁ = 300 ч (1 Солнце, N ₂)	0,5	20,7	T ₉₅ = 300 ч
CeCl ₃ NdCl ₃ [163]	FTO/SnO ₂ /MAPbI ₃ / spiro-OMeTAD/Au	18,50	T ₀ = 140 ч (УФ свет, 365 нм)	0,38 0,38	21,67 19,59	T ₈₀ = 150 ч T ₁₅ = 150 ч
SrCl ₂ [171]	FTO/TiO ₂ /Al ₂ O ₃ / MAPbI ₃ /углерод	13,0	T ₇₅ = 1000 ч (0,1 Солнце, на воздухе с φ = 30-55%)	10	15,9	T ₉₀ = 1000 ч
CaI ₂ [115]	FTO/Ni(Mg,Li)O _x / MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	16,1	T ₈₇ = 300 ч (1 Солнце без УФ диапазона)	0,5	19,3	T ₉₃ = 300 ч
CF ₃ SO ₃ Na (CF ₃ SO ₃) ₂ Ca (CF ₃ SO ₃) ₃ Nd [100]	ITO/SnO ₂ / FA(MA)PbI(Cl) ₃ / PTAA/Au	20,56	T ₈₀ = 50 ч (0,9 Солнца, СБ в инкапсуляц ии)	0,45 0,25 0,08	22,05 22,07 23,68	T ₈₀ = 300 ч T ₈₀ = 1500 ч T ₈₀ = 2002 ч
CdI ₂ [169]	ITO/PTAA/ (Rb,Cs,MA,FA)PbI ₃ / CdI ₂ /C ₆₀ /BCP/Cu	20,2	T ₈₂ = 1000 ч (1 Солнце, N ₂)	0,14	21,9	T ₉₂ = 1000 ч

Таким образом, мы показали, что разнообразие представлений о механистических аспектах влияния M^{n+} на фотостабильность галогенидных перовскитов, в первую очередь связано с отсутствием понимания локализации катионов металлов в материале. Обобщая данные по исследованию влияния катионов металлов на фотостабильность гибридных галогенидных перовскитов, отметим, что катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Eu^{2+} , Nd^{3+} , и Cd^{2+} показали себя наиболее перспективными, продлевая фотостабильность устройств до 1000 ч и выше. Используются разные структуры устройств, условия тестирования фотостабильности, а концентрации катионов металлов варьируются в широком диапазоне (от 0,1 до 10%), что не позволяет сравнить эффективность различных катионов в плане стабилизации ПСБ. Однако для направленного дизайна перовскитных материалов важен выбор катионов с наибольшей стабилизирующей активностью и понимание стоящих за этим процессов.

1.14 Полностью неорганические свинцово-галогенидные перовскиты $CsPbX_3$

Полностью неорганические перовскиты $APbX_3$ не разлагаются при нагревании, поэтому имеют преимущество по сравнению с перовскитами, содержащими органические катионы. Примером тому является фотоактивная орторомбическая фаза $CsPbBr_3$, которая стабильна при 100°C в течение более 840 ч, тогда как $\alpha\text{-MAPbI}_3$ при таких условиях начинает разлагаться через 10 мин [174]. Неорганический состав $CsPbI_3$ наиболее перспективен для применения в фотовольтаике благодаря широкой полосе поглощения до 720 нм ($\text{ШЗЗ} = 1,70$ эВ) его фотоактивных полиморфов.

1.14.1 Фазовые превращения $CsPbI_3$

Охлаждение полиморфа $\alpha\text{-CsPbI}_3$ с кубической симметрией ($Pm\text{-}3m$) ниже температуры образования 320°C вызывает фазовые превращения с поэтапным понижением симметрии в тетрагональную фазу β ($P4/mbm$) при 260°C и орторомбическую фазу γ ($Pbnn$) при 175°C (рис. 14). Все три фазы имеют черный цвет и обладают схожими фотовольтаическими свойствами. $\gamma\text{-CsPbI}_3$ также термодинамически не устойчив при комнатной температуре и почти сразу переходит в желтую δ -фазу ($Pnma$) с потерей фотоактивных свойств, что ограничивает применение $CsPbI_3$ в качестве активного слоя в СБ. Эти нежелательные фазовые превращения $CsPbI_3$ сильно ускоряются при облучении светом и воздействии воздуха. В этом контексте наиболее важно понизить температуру фазового перехода или стабилизировать черную фазу при температурах эксплуатации СБ. Желтая δ -фаза обратимо переходит в α при высокотемпературном твердофазном отжиге [175].

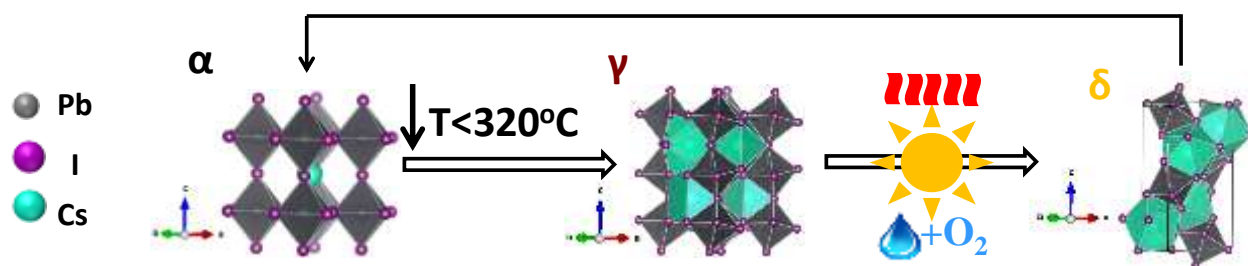


Рисунок 14 – Схема фазовых превращений между основными полиморфами CsPbI₃: черным кубическим (α), черным орторомбическим (γ) и желтым (δ)

Орторомбическая фаза CsPbI₃ (γ) имеет черный цвет, обладает высокими подвижностями носителей заряда и, таким образом, может служить фотоактивным слоем в СБ [176]. Стабильность γ -CsPbI₃ при комнатной температуре может быть улучшена если при ее получении используется резкое охлаждение фазы α или применяются специфические органические добавки, позволяющих ее получить уже при низкотемпературном отжиге около 100°C [177].

1.14.2 Методы повышения стабильности фотоактивных материалов на основе CsPbX₃

Методы, разработанные для повышения стабильности черных фаз CsPbI₃, можно классифицировать на следующие группы: (1) модификация химического состава для повышения фактора толерантности $t > 0,89$ [33], (2) изготовление нанокристаллов с нулевой размерностью (квантовых точек), стабилизированных с помощью оболочки из органических лигандов [178], (3) инженерия поверхности (например, уменьшение поверхностного натяжения) [179], (4) добавление неорганических добавок CsI и CsBr сверх стехиометрии и (5) управление ростом фазы с помощью растворителей [180].

Например, в литературе часто встречается применение добавки HI в растворе прекурсора CsPbI₃, которая позволяет получить черную фазу при невысоких температурах в диапазоне 100-200°C. Позднее в работе [181] было показано, что кислота HI реагирует с растворителем ДМФА с образованием катиона (CH₃)₂NH₂⁺, или DMA⁺, который внедряется в структуру перовскита с образованием состава Cs_xDMA_{1-x}PbI₃. Поэтому появляется необходимость четкого контроля состава получаемой фазы.

Далее покажем, что модификация CsPbI₃ путем частичной замены Pb²⁺ на катионы других металлов формируется как отдельная стратегия для улучшения стабильности фотоактивного материала.

1.14.3 Формирование фотоактивных материалов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ и их свойства

Катионы металлов (M^{n+}) упрощают формирование фотоактивной фазы. Во-первых, подложка покрывается более целостной пленкой, чего сложно достичь методами получения из раствора с высокотемпературным отжигом. Во-вторых, уменьшается температура образования фотоактивной фазы CsPbI_3 . Поэтому рассмотрим отдельно перовскитные составы, полученные при низких (80-160°C) и высоких температурах (>300°C). Но перед этим обозначим, что черные фазы в пленках состава $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ часто ошибочно отнесены к α -полиморфу: например, по рентгенограммам в работах [182–185] видно, что они обладают более низкой симметрией. Более того, при получении пленок CsPbI_3 и $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ почти всегда используют добавку HI или органические кислоты, реакции которых с ДМФА еще на тот момент не были известны. Их применение подразумевает также встраивание в решетку перовскита органических катионов, с чем и связано формирование α -фазы при 100°C. Поэтому сложно разграничить эффекты, вносимые каждой из примесей.

1.14.3.1 Низкотемпературный отжиг (Bi^{3+} , Ce^{3+} , Ba^{2+} , $\text{Eu}^{2+/3}$, Yb^{3+} , In^{3+} и Sb^{3+})

Фотоактивные пленки общих составов $\text{CsPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{I}_{3+x}$ и $\text{CsPb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{I}_3$ были получены при 100 и 150°C с применением добавки HI [184; 186]. При замещении 4 мол. % Pb^{2+} на Bi^{3+} в пленках CsPbI_3 край поглощения сдвигается с ~715 до 795 нм, что может быть признаком внедрения Bi^{3+} в структуру. Таким образом, ШЗЗ составов $\text{CsPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{I}_{3+x}$ меньше относительно CsPbI_3 . Как обсуждалось выше, аналогичный эффект Bi^{3+} оказывает в случае MAPbBr_3 . Интересно, что только 4-5 мол. % Bi^{3+} позволяет получить фотоактивную фазу, а 10 мол. % избыточны и приводят к формированию в материале примеси $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ красного оттенка. Для составов другой стехиометрии $\text{CsPb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{I}_3$, в которой были учтены различия степеней окисления Pb^{2+} и Bi^{3+} , ШЗЗ демонстрирует обратное поведение: край поглощения $\text{CsPb}_{0,9}\text{Bi}_{0,067}\text{I}_3$ сдвинут в сторону коротких длин волн на 0,05 эВ относительно CsPbI_3 . Но внедрение Bi^{3+} в структуру плохо проявляется на рентгенограммах: сжатие решетки становится немного заметно для состава, сильно насыщенного Bi^{3+} (~33 мол. %). Различные тенденции изменения оптической ШЗЗ в обеих работах подтверждены сдвигом длины волны максимума фотолюминесценции и поэтому могли быть связаны с изменением структуры CsPbI_3 при внедрении Bi^{3+} и/или DMA^+ , к чему могло привести плохо контролируемое количество HI, испарение органических фрагментов при сильном отличии режимов отжига (см. таблицу 3) и разные атомные соотношения Pb^{2+} и Bi^{3+} .

В работе [187] утверждается о встраивании Ce^{3+} в структуру на место Pb^{2+} в пленках состава $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ce}_{2x/3}\text{I}_3$, дополнительно стабилизированного примесным катионом DMA^+ . Однако приведенные доказательства не однозначны: например, край поглощения $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ce}_{2x/3}\text{I}_3$ не отличался от референсного CsPbI_3 , а рефлексы РФА α -фазы CsPbI_3 со сдвигом могут быть приняты за одновременное наличие отражений α и γ -фотоактивных фаз с текстурой.

При получении пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$ добавку HI заменили сульфокамфоровой кислотой (CSA) [188]. Авторы не рассматривают составы $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$ без добавки CSA, внедрение фрагментов которой возможно в структуру перовскита, хотя из данных ЯМР можно сделать вывод, что стабилизирующий эффект CSA связан именно с взаимодействием группы $\text{SO}_3\text{-H}$ с решеткой перовскита. Использование только одной стабилизирующей примеси CSA позволяет получить α - CsPbI_3 при гораздо более низкой температуре 100°C . Выше 100°C α -фаза CsPbI_3 , модифицированная CSA, превращается в нефотоактивную фазу δ и при 300°C снова переходит в α -фазу. Таким образом, в диапазоне между 100 и 300°C существует только δ - CsPbI_3 . Одновременное применение сразу двух стабилизирующих примесей CSA и Ba^{2+} (10 мол. %) расширяет диапазон стабильности α -фазы до $60\text{-}350^\circ\text{C}$. Для изготовления устройств оптимальным был низкотемпературный отжиг при $T < 150^\circ\text{C}$.

Фотоактивные пленки CsPbI_3 , не содержащие встраиваемых в решетку органических фрагментов, были получены при низкой температуре ($80\text{-}160^\circ\text{C}$) благодаря добавкам $\text{EuCl}_3/\text{EuI}_2$ (4-10 мол. %), YbCl_3 (5-10 мол. %) и частичной замене Pb^{2+} на Sb^{3+} (4 мол. %, совместно с избытком 50% CsI) и In^{3+} (10-20 мол. %) [183; 185; 189; 190]. Наличие фазовых переходов между желтой и черной фазами наблюдалось на кривых ДСК порошков в виде эндотермических пиков при 75-120 и 300°C [183]. Не раскрыта причина стабилизирующего действия катионов $\text{Eu}^{2+/3+}$, Yb^{3+} , Sb^{3+} и In^{3+} на черную фазу CsPbI_3 . Вопрос об их локализации также остается на уровне гипотезы: не было найдено признаков их внедрения в структуру. Высказано предположение, что $\text{Eu}^{2+/3+}$ и Sb^{3+} могут находиться в междоузлиях перовскита. Авторы подчеркивают, что важную роль может играть также микронапряжение решетки и уменьшение размера кристаллитов. Избыточное содержание ионов $\text{Eu}^{2+/3+}$ (8 и 10 мол. %) приводит к формированию вторичной неперовскитной фазы. Несмотря на частичное восстановление Eu^{3+} в прекурсорной системе $\text{CsI}+\text{PbI}_2+\text{EuCl}_3$ в смеси ДМФА и ДМСО, замена EuCl_3 на EuI_2 дает менее выраженный эффект.

1.14.3.2 *Высокотемпературный отжиг (Ca^{2+})*

Черная фаза CsPbI_3 с частичной заменой 2-15% Pb^{2+} на Ca^{2+} была получена, используя высокотемпературный отжиг при 300°C [182]. На основе увеличения оптической ШЗЗ с 1,73 до

1,92 эВ пленок состава $\text{CsPb}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{I}_3$ был сделан вывод, что Ca^{2+} включается в структуру на место Pb^{2+} . Интересно, что на рентгенограммах не было заметно ожидаемого смещения отражений, что вызывает сомнения в локализации Ca^{2+} в решетке перовскита. Вторым поводом для сомнений является обогащение поверхности Ca^{2+} , что было обнаружено с помощью РФЭС. Например, при загрузке 10 мол. % на поверхности распределено 70% Ca^{2+} и в толще пленки только ~6% . Избыток Ca^{2+} на поверхности авторы связывают с нежелательным для устройств формированием CaO и CaCO_3 , что ведет к повышению сопротивления.

1.14.4 Фотовольтаические свойства $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$

В таблице 3 обобщены параметры ПСБ, достигаемые на основе пленок CsPbI_3 , модифицированных катионами металлов. Видно, что концентрации M^{n+} , обеспечивающие стабилизацию фотоактивной фазы при комнатной температуре и максимальные к.п.д., довольно высоки и лежат в широком диапазоне между 4 и 20 мол. %. Их выбор обоснован улучшением морфологии, минимизацией шероховатости поверхности или понижением плотности дефектов. Но для того, чтобы улучшить перенос носителей заряда в перовските, может быть достаточно более низких концентраций, например, 0,25 мол. %, как в случае In^{3+} [191].

Особую роль в улучшении морфологии пленок играет образование комплексов MI_n с молекулами растворителей, которые замедляют кристаллизацию. Например, катионы Y^{3+} и Yb^{3+} задерживают молекулы ДМСО при отжиге пленок CsPbX_3 [189; 192].

В таблице 3 также приведены параметры отжига активного слоя, чтобы подчеркнуть, что составы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ без внедрения органических катионов, полученные низкотемпературным отжигом, обеспечивают на данный момент низкий к.п.д. Но именно температуры в районе 100-150°C более выгодны при кристаллизации $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ поверх транспортных слоев, имеющих, как правило, сильно ограниченную термостойкость.

Таблица 3 – Обобщение литературных данных по условиям формирования фотоактивной фазы CsPbI_3 при ее модификации сверхстехиометрическими добавками MX_n и частичной замене Pb^{2+} на M^{n+} , а также успехам в повышении к.п.д. ПСБ

$\text{MX}_n/\text{M}^{n+}$ (добавка)	Структура устройства	Чистый перовскит	Модифицированный материал		
		к.п.д., %	С (M^{n+}), мол. %	к.п.д., %	Отжиг
Без добавки НИ или органических кислот					
Ca^{2+} [182]	FTO/ TiO_2 /пер-т/РЗНТ/Au	10,6	5	12,6	300°C, 10 мин
EuCl_3 [183]	FTO/ TiO_2 /пер-т/spiro-MeOTAD/Au	-	4	6,8	85°C, 15 мин

Окончание таблицы 3

YbCl ₃ [189]	FTO/TiO ₂ /пер-т/spiro-MeOTAD/Ag	-	5	12,4	80°C, 5 мин
Sb ³⁺ [190]	FTO/TiO ₂ /Al ₂ O ₃ /пер-т/углерод	3,32	4	5,18	110°C, 10 мин
In ³⁺ [185]	FTO/TiO ₂ /пер-т/CuSCN/Au	0,62	20	2,61	160°C
С дополнительными добавками кислот					
Ba ²⁺ (CSA) [188]	ITO/SnO ₂ /пер-т/РЗНТ/Au	-	10	7,3	120°C, 10 мин
InI ₃ (DMA ⁺) [191]	FTO/TiO ₂ /пер-т/spiro-OMeTAD/MoO ₃ /Ag	14,36	0,25	17,09	180°C, 15 мин
Bi ³⁺ (HI) [186]	FTO/TiO ₂ /пер-т/spiro-OMeTAD/Au	10,09	6,7	11,90	150°C, 90 мин
Bi ³⁺ (HI) [184]	FTO/TiO ₂ /пер-т/CuI/Au	8,07	4	13,17	100°C, 15 мин
Ce ³⁺ (DMA ⁺) [187]	FTO/TiO ₂ /пер-т/spiro-OMeTAD/Au	12,63	10	17,57	150°C, 90 мин

Параллельно работам по модификации CsPbI₃ внимание уделяется частичному замещению Pb²⁺ в α-CsPbI₂Br (ШЗЗ=1,98 эВ) из-за легкости его получения. В отличие от CsPbI₃, α-CsPbI₂Br может начать формироваться из желтой фазы δ при 100°C, однако идеальная чистота фазы без примеси δ достигается при T>209°C [193].

Группа Гретцеля в 2019 г впервые показала, что катионы Ba²⁺ не встраиваются в решетку CsPbI₂Br, так как при формировании материала происходит ее частичная или полная сегрегация на две фазы с другим соотношением I/Br. Степень сегрегации прямо пропорциональна концентрации Ba²⁺. При этом на спектрах поглощения наблюдается сдвиг края поглощения, который относится к фазе с меньшей ШЗЗ, например, CsPbI_{2,27}Br_{0,73}. Известно, что катионы Ba²⁺ также не встраиваются в CsPbI₃ и CsPbBr₃. Неперовскитная фаза, содержащая Ba²⁺, локализуется на границах зерен, где участвует в уменьшении безызлучательной рекомбинации и повышении V_{OC} [110]. Сегрегация CsPb_{1-x}Ba_xI₂Br, инициированная Ba²⁺, ставит под сомнение сделанные во многих работах выводы о внедрении в CsPbI₂Br катионов Ni²⁺ [194; 195], Cu²⁺ [196], Zn²⁺ [197; 198], Nb⁵⁺ [199], La³⁺ [200] и Eu²⁺ [201] в низких концентрациях, так как на спектрах поглощения или ФЛ полученных материалов можно увидеть аналогичные признаки сегрегации. Несмотря на невозможность структурного замещения Pb²⁺ на Ba²⁺ в CsPbI₂Br, полученный фотоактивный материал с номинальным составом CsPb_{0,8}Ba_{0,2}I₂Br имеет более высокую фотостабильность, чем CsPbI₂Br. В таблице 4 обобщены данные по испытанию фотостабильности ПСБ на основе CsPb_{1-x}M_xI₂Br, тогда как стабильность составов CsPb_{1-x}M_xI₃ или CsPbI₃ с неорганическими добавками MX_n при воздействии света еще не была изучена.

Таблица 4 – Влияние катионов металлов на фотостабильность ПСБ с активным слоем номинального состава $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_2\text{Br}$

M^{n+}	Структура устройства	Чистый перовскит		Модифицированный материал		
		к.п.д., %	ПФС	С (M^{n+})	к.п.д., %	ПФС
Ba^{2+} [110]	FTO/TiO ₂ /пер-т/spiro-OMeTAD/Au	11,1	T ₄₀ = 90 ч (1 Солнце, N ₂)	20	14,0	T ₈₀ = 450 ч
Eu^{2+} [201]		10,21	T ₂₀ = 370 ч (1 Солнце, N ₂)	5	13,71	T ₉₃ = 370 ч
Ni^{2+} [195]	ITO/P3CT-N/пер-т/PC ₆₁ BM/C ₆₀ /VSP/Ag	11,97	T ₆₀ = 300 ч (1 Солнце, N ₂ , T=60°C)	2	13,88	T ₆₀ = 500 ч

1.15 Стабильность перовскитов APbI_3 на воздухе

Нестабильность гибридных и неорганических перовскитов на воздухе связана с гигроскопичностью солей AI: MAI, FAI, CsI. Известно, что в пленках MAPbI_3 при адсорбции воды из воздуха обнаруживаются гидраты $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [202]. На основе термодинамических расчетов гидратация начинается с иона Γ из-за образования им водородных связей с молекулами воды. После чего Γ находится на поверхности решетки в виде адатома из-за конкуренции гидратации Γ и удерживанием в решетке водородными связями с MA^+ , пока не преодолеет энергетический барьер. В этом контексте, нестабильность перовскитов на воздухе связана с низкой энергией высвобождения Γ . В случае перовскита δ - CsPbI_3 барьер выше, поэтому его разложение под действием воздуха происходит медленнее, но подчиняется общему уравнению для $\text{APbI}_{3(s)} \rightarrow \text{A}^+_{(aq)} + \Gamma_{(aq)} + \text{PbI}_{2(s)}$. Реакция является экзотермической для MAPbI_3 и эндотермической для CsPbI_3 [203]. Из этих соображений, инициирование фазового перехода черной фазы γ - CsPbI_3 в δ -фазу связано с адсорбцией молекул воды на поверхности, при этом вода не проникает вглубь материала.

Разложение не может быть полностью обратимым в пленке материала из-за нарушения однородного распределения продуктов [204]. Предполагалось также протекание параллельной реакции с разложением на $\text{CH}_3\text{NH}_{2(aq)}$ и $\text{HI}_{(aq)}$. Сообщается, что O_2 в темноте в отсутствие H_2O не влияет на разложение, однако при совместном воздействии с H_2O катализирует процесс. Уточняется также, что относительная влажность сильно влияет на кинетику разложения [205].

1.15.1 Влияние катионов металлов на стабильность к воздействию воздуха

Концентрации M^{n+} , которые повышают к.п.д. ПСБ, часто эффективны в отношении улучшения стабильности на воздухе. На рисунке 15 обобщены данные по влиянию M^{n+} на устойчивость к воздуху различной влажности для гибридного перовскита $MAPbI_3$. Показаны успехи в отношении улучшения стабильности других гибридных составов к воздействию воздуха с помощью ряда катионов металлов: Bi^{3+} (5%) в $FAPbI_3$ [206], Cd^{2+} (0,5%) в $Cs_{0,05}(FA_{0,83}MA_{0,17})_{0,95}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$ [143] и $Cs_{0,05}MA_{0,15}FA_{0,8}PbI_{2,55}Br_{0,45}$ [168], Ca^{2+} (1%) в $(FAPbI_3)_{0,95}(MAPbBr_3)_{0,05}$ [207], Ba^{2+} (5%) в $MA_{0,4}FA_{0,6}PbI_{2,7}Cl_{0,3}$ [116] и добавка KI (10%) в $MA_{0,2}FA_{0,8}PbI_{2,8}Cl_{0,2}$ [208].

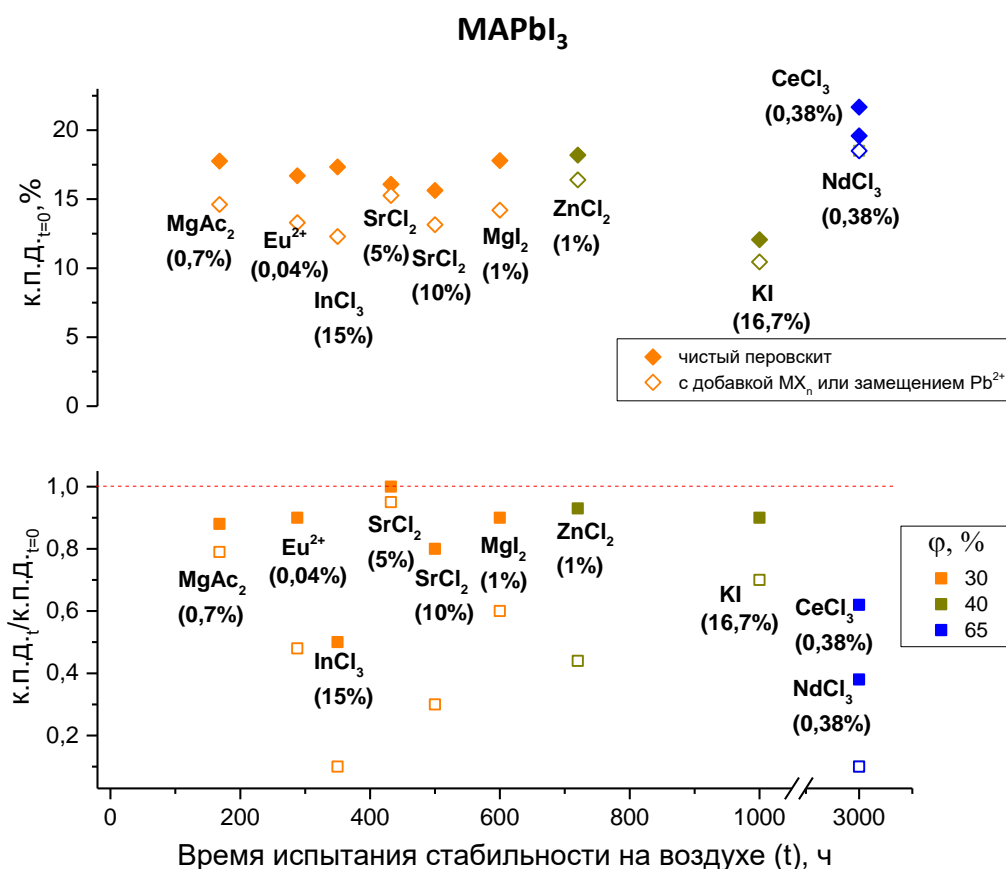


Рисунок 15 – Обобщение литературных данных по испытанию ПСБ на стабильность к воздействию влажного воздуха, где активным слоем выступают материалы на основе $MAPbI_3$ с применением добавок MX_n сверх стехиометрии ($Mg(OAc)_2$ [104], $SrCl_2$ [209], $SrCl_2$ [117; 210], MgI_2 [102], $ZnCl_2$ [139], KI [211], $CeCl_3$ и $NdCl_3$ [163]) или частичным замещением Pb^{2+} на M^{n+} (Eu^{2+} [165] и In^{3+} из $InCl_3$ [147])

Обобщим причины, которые объясняют эти данные. Различными методами было установлено, что общая плотность дефектов уменьшается при применении добавок $SrCl_2$ [209] и $ZnCl_2$ [139], но не было разграничено влияние Sr^{2+}/Zn^{2+} и Cl^- . Эффект может быть связан с уменьшением образования примеси PbI_2 при кристаллизации материала, как это было замечено, используя $SrCl_2$ [209] и $Mg(OAc)_2$ [104] и Eu^{2+} [165]. Известно, что пассивирующий эффект Sr^{2+}

связан не с его внедрением в решетку, а с локализацией SrCl_2 на границах зерен. Причем замена SrCl_2 на SrI_2 не дает такого же результата [210]. Нанесение пленки SrCl_2 поверх перовскита также показало эффективность в отношении улучшения стабильности на воздухе $(\text{FAPbI}_3)_{0,95}(\text{MAPbBr}_3)_{0,05}$ [212].

Во-вторых, присутствие M^{n+} в растворе прекурсора приводит к увеличению размера кристаллитов в пленке и отсутствию в них сквозных пор. Эффект прослеживался при применении добавок MgI_2 [102], ZnCl_2 [139], KI [211], CeCl_3 и NdCl_3 [163]. В-третьих, катионы Mg^{2+} и Bi^{3+} ухудшают смачиваемость пленок MAPbI_3 [102] и FAPbI_3 [206], а добавка $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ снижает их шероховатость MAPbI_3 [104].

В отличие от гибридных перовскитов APbI_3 , фотоактивный неорганический состав CsPbI_3 под воздействием влажного воздуха моментально переходит в желтую фазу. Для CsPbI_2Br переход плавный. Такого рода деградация замедляется при его модификации катионами Ca^{2+} , Bi^{3+} , In^{3+} , Sb^{3+} и Yb^{3+} . Из рисунка 16 видно, что стабильность на воздухе (в темноте) перовскитов CsPbI_3 и CsPbI_2Br в составе ПСБ может быть продлена катионами металлов до 900 ч. Модификация CsPbI_3 органическими добавками, содержащими гидрофобные фрагменты, часто более эффективна по сравнению с замещением Pb^{2+} на M^{n+} [188]. Но отказ от органических составляющих перовскитного материала важен из-за высокой термической стабильности неорганических составов.

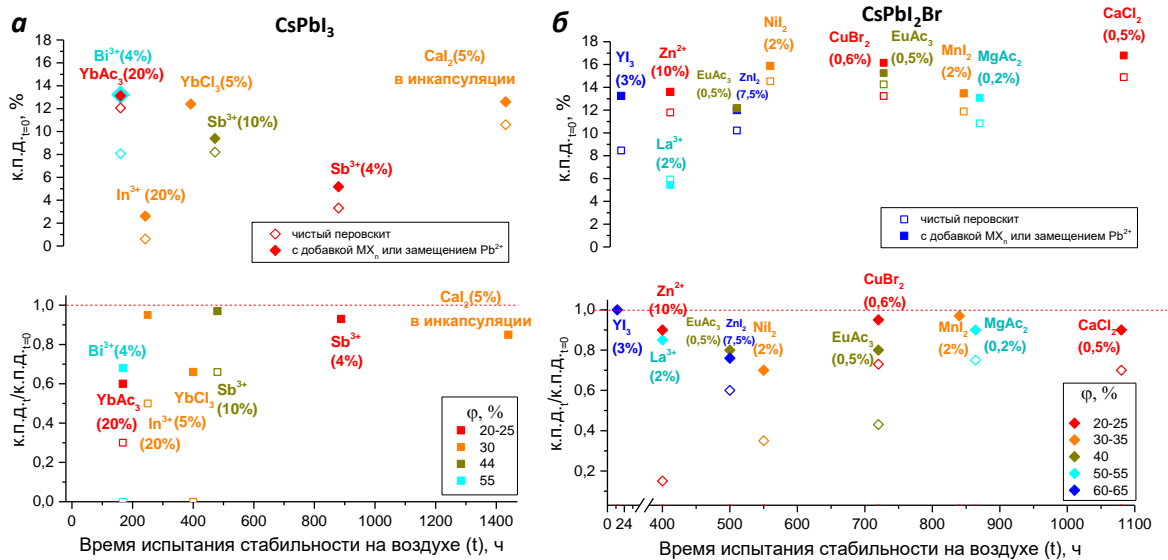


Рисунок 16 – Обобщение литературных данных по испытанию ПСБ на стабильность к воздействию воздуха различной относительной влажности φ , где в составе активного слоя используются материалы на основе CsPbI_3 (а) и CsPbI_2Br (б) с применением добавок M_n сверх стехиометрии или частичным замещением Pb^{2+} на M^{n+}

В таблице мы обобщили существующие представления о факторах, объясняющих улучшение стабильности на воздухе гибридных и неорганических составов. Работы, содержащие недостаточно убедительные аргументы, касаемые локализации M^{n+} , выделены в

последней строке таблицы. Можно полагать, что пассивация границ зерен катионами металлов или вторичными фазами и увеличение размера зерен являются наиболее общепринятой моделью, которая не исключает возможное нахождение M^{n+} в структуре перовскита.

Таблица 5 – Обобщение модельных представлений относительно причин, связанных с продлением стабильности на воздухе комплексных галогенидов свинца с применением добавок MX_n и частичной замены Pb^{2+} на M^{n+}

Модельное представление о причине продления стабильности на воздухе	MX_n/M^{n+}		
	Гибридные составы $APbI_3$	$CsPbI_2Br$	$CsPbI_3$
Возможное внедрение M^{n+} в структуру	Bi^{3+} [206]	-	Bi^{3+} [184; 186]
Пассивация дефектов на границах зерен	$SrCl_2$ [210], [212] и Ca^{2+} [207]	$MgAc_2$ [213], $CaCl_2$ [214] и $EuAc_3$ [215]	Yb^{3+} [216]
Пассивация границ зерен вторичной фазой	-	Zn^{2+} (фаза $Cs-Zn-I/Br$) [197]	Ca^{2+} (фаза CaO) [182]
Уменьшение размера зерен	-	YI_3 [192]	-
Увеличение размера зерен	$ZnCl_2$ [139], MgI_2 [102], Ca^{2+} [207], Ba^{2+} [116], KI [208; 211], $CeCl_3$ и $NdCl_3$ [163]	Zn^{2+} [197], $MnCl_2$ [217], Cu^{2+} [196] и Ni^{2+} [195]	-
Уменьшение общей плотности дефектов без конкретизации их положения при спорной локализации M^{n+}	$ZnCl_2$ [139], $SrCl_2$ [209] и Cd^{2+} [143]	Zn^{2+} [198], YI_3 [192], $EuAc_3$ [218], $CaCl_2$ [214] и La^{3+} [200]	-

Прослеживается воспроизводимость результатов в разных составах $APbI_3$, отличающимися катионами типа А, в отношении улучшения стабильности к влажному воздуху одними и теми же модификаторами: среди них $Eu^{2+/3+}$ [165; 215; 218], Zn^{2+} [139; 197] и Mg^{2+} в $MAPbI_3$ и $CsPbI_2Br$ [102; 104; 213]; Ca^{2+} в $(FAPbI_3)_{0,95}(MAPbBr_3)_{0,05}$ и $CsPbI_2Br$ [207; 214]; $SrCl_2$ в $MAPbI_3$ и $(FAPbI_3)_{0,95}(MAPbBr_3)_{0,05}$ [117; 209; 210; 212]; Bi^{3+} в $FAPbI_3$ и $CsPbI_3$ [184; 206]. Перспективность стратегии частичной замены свинца в галогенидных перовскитах подчеркивает тот факт, что катионы Nd^{3+} , Ce^{3+} , $Eu^{2+/3+}$, Zn^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} могут улучшить одновременно стабильность на воздухе и фотостабильность.

1.16 Бессвинцовые перовскитоподобные материалы

Внешние оболочки катионов Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Sb^{3+} и Bi^{3+} изоэлектронны. Это обосновывает образование твердых растворов AM_3 с $\text{M}=\text{Pb}^{2+}$ и Sn^{2+} . Катионы Ge^{2+} , Sb^{3+} и Bi^{3+} также образуют перовскитоподобные структуры с галогенид-ионами, для которых характерны менее выраженные фотовольтаические свойства. Особенно важно рассмотреть эти структуры как предельный случай частичной замены Pb^{2+} в APbI_3 . Бессвинцовые перовскитоподобные структуры доказывают возможность нахождения других катионов металлов в октаэдрическом окружении анионов Γ в высоких концентрациях.

1.16.1 3D структуры AM_3

1.16.1.1 Ge^{2+}

Близость расположения германия и свинца в Периодической системе элементов предрасполагала к изучению германиевых галогенидных комплексов для фотовольтаики. Однако, их октаэдрический фактор ($\mu=0,33$) не соответствуют статистическому условию для формирования октаэдров GeI_6 $\mu>0,41$ [33]. Сильное тригональное искажение октаэдров $[\text{GeI}_6]^{4-}$ приводит к разделению длин связей Ge-I на два типа: на 3 короткие пары (2,73 – 2,77 Å) и 3 длинные с более слабым характером (рис. 17а). Интересно, что крупноразмерные катионы A^+ увеличивают в основном только определенные 3 слабые связи Ge-I, таким образом, усиливается искажение октаэдров. Трехмерная кристаллическая решетка известна для CsGeI_3 , MAGeI_3 и FAGeI_3 , однако им присуща тригональная сингония ($R\bar{3}m$) вместо кубической ($\text{Pm}\bar{3}m$), то есть присутствует ось 3-го порядка вместо 4-го. Интересно отметить, что ШЗЗ CsGeI_3 сильно схожа с традиционным MAPbI_3 и составляет 1,6 эВ, а замена Cs^+ на более крупные катионы MA^+ и FA^+ приводит к увеличению ШЗЗ до 1,9 и 2,2 эВ. Меньший радиус Ge^{2+} относительно Pb^{2+} делает его не совместимым с более крупными органическими катионами, так как решетка искажается до размерности 1D с сохранением тригональных единиц $[\text{GeI}_3]^-$. Перовскиты AGeI_3 термически стабильны до 150°C [219]. Максимальный к.п.д. ПСБ на основе CsGeI_3 достигает только 3,2%. Сложность формирования однородной пленки и его склонность к окислению до Ge^{4+} ограничивает успешную разработку германиевых галогенидных перовскитов [220].

1.16.1.2 Sn^{2+}

Оловянные перовскиты ASnX_3 известны с 1956 г, а в 2014 г они начали тестироваться в солнечных элементах. Изначально считалось, что только катионы метиламмония (МА) и формамидиния (ФА) на месте А подходят для применения в фотовольтаике, так как поддерживают 3D структуру. Первые высокие к.п.д., полученные на MASnI_3 и FASnI_3 , составили, соответственно, 6,0 и 4,8%.

К.п.д. ПСБ на основе MASnI_3 достигают только 6% [221]. В настоящее время внимание с 3D-перовскитов ASnX_3 переключено на более низкоразмерные структуры. Например, применение 10 мол. % катионов этилендиаммония в качестве катионов типа А приводит к полостной структуре с массивным образованием вакансий на месте Sn^{2+} [222]. Альтернативой являются иерархические структуры, в которых чередуются 2D и 3D решетки [223]. Пленка 3D перовскита, нанесенная на подложку с определенной структурной ориентацией, подвластна эффекту эпитаксии, благодаря которому структурные ячейки ложатся сверху определенной плоскостью с наиболее схожим распределением атомов. Примером тому являются ПСБ на основе $\text{PEASnI}_4\text{-FASnI}_3$ ($\text{PEA} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$) с к.п.д. >9% [224].

На данный момент рекордные к.п.д. 12,4, 13,0% и 13,4% получены, соответственно, на основе $\text{PEA}_{0,15}\text{FA}_{0,85}\text{SnI}_3$ (с добавкой NH_4SCN), $(\text{FA}_{0,9}\text{EA}_{0,1})_{0,98}\text{EDA}_{0,01}\text{SnI}_3$ (EA^+ и EDA^{2+} – катионы этиламмония и этилендиаммония; с добавкой GeI_2) и $\text{FASnI}_{2,9}\text{Br}_{0,1}$ (с добавкой 5 мол. % $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_3\text{Cl}$), где используется восстанавливающая способность органических составляющих [4; 225; 226].

1.16.1.3 $\text{Sn}^{2+}\text{-Ge}^{2+}$

Возможность получения смешанных перовскитов $\text{ASn}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{I}_3$ ($\text{A}=\text{Cs}, \text{MA}, \text{FA}, \text{Rb}$) была предсказана по расчетам зонной структуры и фактора Гольдшмидта в 2017 г [227]. Позднее было экспериментально показано, что фазы MASnI_3 и MAGeI_3 образуют твердые растворы во всем диапазоне концентраций $\text{Sn}^{2+}:\text{Ge}^{2+}$. Как и в случае перовскитных твердых растворов с $\text{Pb}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$, в концентрационной зависимости есть небольшое отклонение от линейности. ШЗЗ при движении от 0 до 100% Ge^{2+} повышается от 1,3 эВ до 2,0 эВ из-за роста вклада его 4p-орбиталей в зону проводимости и понижения симметрии. Замена 75% Sn^{2+} на Ge^{2+} является порогом для относительно резкого изменения пространственной группы с тетрагональной (P4mm) в тригональную (R3m). При этой концентрации также отмечается максимум энергетического беспорядка, характеризующегося наличием локальных энергетических состояний в запрещенной зоне и энергией Урбаха, равной 0,1 эВ. Все смешанные составы

$\text{MA}\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{I}_3$ относятся к прямозонным ПП [228]. Для состава $\text{CsSn}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{I}_3$ был достигнут к.п.д. $\sim 7,11\%$. Его более высокая стабильность относительно MAPbI_3 показала широкие возможности инженерии структуры с помощью замещения катионов Sn^{2+} . Фотостабильность ПСБ была продлена до $T_{90}=500$ ч ($T=45^\circ\text{C}$, 1 Солнце) за счет самопроизвольно образующегося на поверхности оксида GeO_x , который играет роль пассивирующего покрытия [229]. Близкие характеристики (к.п.д.= $7,9\%$) показал также гибридный вариант $\text{FA}_{0,75}\text{MA}_{0,25}\text{Sn}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{I}_3$ с содержанием Ge^{2+} 5% и ШЗЗ = 1,5 эВ. Для получения высокого к.п.д. устройств подчеркивается важная роль совместного применения добавок SnF_2 и GeI_2 с целью уменьшения плотности ловушек [230; 231].

1.16.2 Двойные перовскиты $\text{A}_2\text{MM}'\text{X}_6$

Пара катионов M^{2+} в кубических галогенидных перовскитах структурно заменяема с сохранением электронейтральности на катионы M^+ и M^{3+} , которые чередуются в октаэдрическом окружении анионов ГЦК ячейки (рис. 17б). Многочисленный ряд таких соединений структурного типа эльпасолит (K_2NaAlF_6), например, Cs_2NaMX_6 ($\text{M}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$, лантаноиды; $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) известен с 1970 г [232; 233]. Фотовольтаический эффект был предсказан для серии $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ в 2016 г [234]. В итоге, экспериментально был получен ряд фаз, содержащих пары $\text{Ag}^+-\text{Bi}^{3+}$, $\text{Na}^+-\text{Sb}^{3+}$, $\text{Na}^+-\text{Bi}^{3+}$, $\text{Au}^+-\text{Au}^{3+}$ и определены их ШЗЗ: $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ (2,19 эВ), $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ (1,94-2,30 эВ), $\text{Rb}_2\text{AgBiI}_6$ (1,98 эВ), $\text{Cs}_2\text{NaSbI}_6$ (2,03 эВ), $\text{Cs}_2\text{NaBiI}_6$ (2,43 эВ), $\text{Cs}_2\text{Au}^{(+)}\text{Au}^{(3+)}\text{I}_6$ (1,6 эВ) [234–237]. Эти материалы имеют структурную размерность 3D, но непрямую и более широкую запрещенную зону, чем AGeX_3 и ASnX_3 . В 2021 г было показано, что широкий диапазон значений ШЗЗ, полученный в разных работах для материалов наиболее популярного двойного перовскита $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ (1,95-2,12 эВ), связан с достижением разной упорядоченности октаэдров $[\text{AgBr}_6]^{5-}$ и $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ [238]. По теоретическим расчетам их идеальное чередование соответствует наиболее высоким значениям ШЗЗ, а для структурного беспорядка характерно уменьшение вплоть до 0,45 эВ. Экспериментально было показано, что повышение температуры отжига от 50 до 300°C повышает упорядоченность октаэдров и поэтому постепенно приводит к сдвигу края полосы поглощения от 1,94 до 2,19 эВ [239].

Двойные галогенидные перовскиты имеют высокую термическую стабильность и сравнимы в этом плане с $\alpha\text{-CsPbI}_3$ (например, $\text{Rb}_2\text{AgBiI}_6$ теряет массу начиная с 440°C) [236]. Кристаллы $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ устойчивы при облучении светом мощностью 0,75 Солнца при 50°C в течение 720 ч [240]. Однако E_v , образованный орбиталями Ag 4d и Br 4p и E_c , образованный Bi 6p, не могут соединиться трехмерно из-за изоляции октаэдров $[\text{AgBr}_6]^{5-}$, соседними $[\text{BiBr}_6]^{3-}$,

что равнозначно электронной размерности 0D. Это приводит к большим эффективным массам носителей заряда, низкой подвижности и плохому транспорту носителей [237; 241]. Частичное замещение катионов M^+ и M^{3+} в перспективе может решить эту проблему. Например, неполная замена Ag^+/Bi^{3+} на Tl^+ (7,5 мол. %), Sb^{3+} (37,5 мол. %), а также на 15 мол. % Sn^{2+} и Ge^{2+} уменьшает ШЗЗ $Cs_2AgBiBr_6$ соответственно до 1,45, 1,86, 1,55 и 1,80 эВ [239; 242; 243]. In^{3+} (до 75 мол. %) и Zn^{2+} (15 мол. %), наоборот, вызывают нежелательное увеличение ШЗЗ, соответственно, до 2,27 и 2,02 эВ [239; 243].

Материалы Cs_2AgBiX_6 были протестированы в ПСБ в качестве активного слоя и показали к.п.д. от 1,37 до 2,84% [244–248]. Исходный к.п.д. устойчив в течение 25 дней при хранении в темноте и инертной атмосфере. Главной сложностью при получении их пленок является плохая морфология, в частности из-за необходимости применения высокотемпературного отжига. Проблема частично была преодолена с применением термического напыления в вакууме и испарения растворителя из прекурсора в вакууме.

Аналогичные составы $Cs_2In^{(+)}Bi^{(3+)}X_6/Cs_2In^{(+)}Sb^{(3+)}X_6$ с предсказанной ШЗЗ около 1 эВ еще не были экспериментально получены из-за окисления In^+ в In^{3+} во время синтеза с образованием гексагональных фаз $Cs_3In_2X_6$ и $Cs_3Bi_2X_6/Cs_3Sb_2X_6$ ($P6_3/mmc$), а также Bi^0 [249].

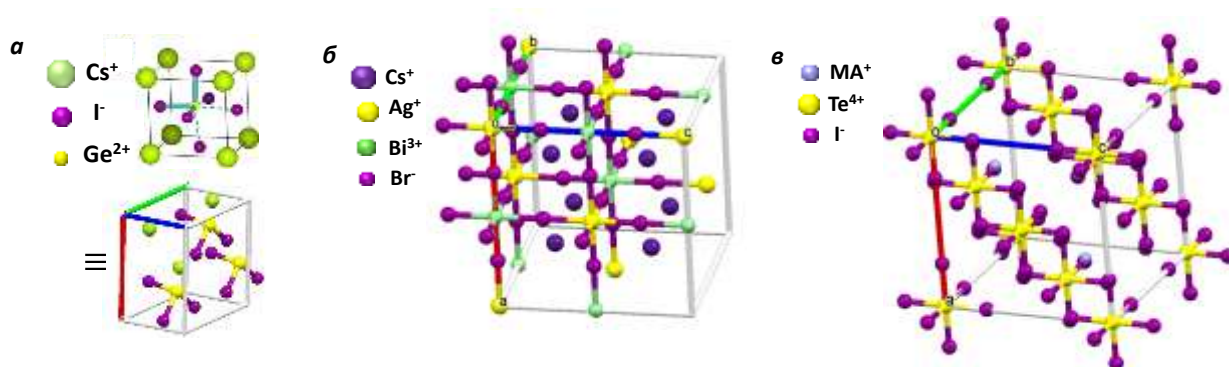


Рисунок 17 - Перовскитоподобные 3D-структуры: (а) $CsGeI_3$ ($R3m$, $a=b=8,35 \text{ \AA}$, $c=10,61 \text{ \AA}$) [220], (б) $Cs_2AgBiBr_6$ ($Fm\bar{3}m$, $a=11,49 \text{ \AA}$) по данным базы Materials Project (№ mp-1078250) и (в) MA_2TeI_6 ($Fm\bar{3}m$, $a=12,00 \text{ \AA}$) [250]

1.16.3 0D структуры: двойные перовскиты $A_2M^{(4+)}X_6$

Данный тип структур ($Fm\bar{3}m$) относится к фазам, «упорядоченным вакансиями», так как по сравнению с перовскитами $AM^{(2+)}X_3$ в нем отсутствует $\frac{1}{2}$ часть катионов в позиции М, из-за чего они приобретают размерность 0D. Октаэдры $[MI_6]^{2-}$ с катионами M^{4+} в центре изолированы друг от друга (рис. 17в). К недостаткам данных материалов относят наличие глубоких дефектов (межузельных катионов M^{4+}) и большие эффективные массы носителей заряда. Давно известными представителями этой группы являются A_2MX_6 , ($M=Sn^{4+}$ и Ti^{4+}) с прямыми запрещенными зонами.

Степень окисления 4+ более стабильна, чем 2+, что обещает высокую устойчивость этих материалов к воздуху. Например, состав Cs_2TiBr_6 стабилен во влажном воздухе >336 ч (70°C, $\varphi=30\%$) [251]. Изолированность октаэдров $[\text{MI}_6]^{2-}$ ограничивает подвижность носителей заряда. СБ на основе $\text{Cs}_2\text{SnI}_4\text{Br}_2$ (1,56 эВ) и Cs_2TiBr_6 (1,8 эВ) обеспечили, соответственно, к.п.д. = 2,1 и 3,3% [251; 252]. Тем не менее, Cs_2SnI_6 успешно работал в качестве ДСТС в батареях, сенсублизированных красителями, доставляя к.п.д. > 8%.

Недавно этот ряд дополнили также составы A_2PtI_6 ($\text{A}^+=\text{Ti}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Rb}^+$ и In^+), A_2PdBr_6 ($\text{A}=\text{K}^+, \text{Ti}^+$ и Cs^+) и A_2TeI_6 ($\text{A}=\text{MA}^+, \text{FA}^+$ и Cs^+), фотовольтаические свойства которых еще почти не изучены [253–256]. Сообщается о прямом характере запрещенной зоны для Cs_2PdBr_6 , Cs_2PtI_6 и Rb_2PtI_6 и непрямом для A_2TeI_6 [256–259].

Пленки Cs_2PtI_6 продемонстрировали ШЗЗ=1,4 эВ и время жизни неосновных носителей заряда, равное 2 мкс. Было показано, что этот материал обладает выраженной p-проводимостью с подвижностью дырок (μ_h) 62,6 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, что сравнимо с данными для монокристаллов MAPbI_3 ($\mu_h=164 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) [55] Это позволило их применить в СБ на основе гетероструктуры $\text{CdS}/\text{Cs}_2\text{PtI}_6$ и получить удовлетворительный для этого типа фотоактивных материалов к.п.д = 13,88%. Пленки Cs_2PtI_6 термически устойчивы до 525°C, а спектры поглощения приобрели только небольшое рассеивание после 1000 ч облучения светом (АМ 1,5G) при 65°C [258].

Экспериментально были определены ШЗЗ и наличие фотоотклика в пленках Cs_2PdBr_6 (1,6 эВ) и Cs_2TeI_6 (1,5 эВ) [255; 256]. Предсказано, что для двойных перовскитов на основе Pd^{4+} бромидные составы (A_2PdBr_6 , где $\text{A}=\text{K}^+, \text{Cs}^+$ и Rb^+) более перспективны для фотовольтаики, чем их аналоги, содержащие Γ и $\text{C}\Gamma$, так как их ШЗЗ принадлежат диапазону 1,3-1,8 эВ [260]. Наоборот, для Te^{4+} ожидается, что проблема изолированности октаэдров будет менее выражена благодаря крупным анионам Γ , обеспечивающим лучшее перекрывание орбиталей [261].

1.16.4 2D/0D и 3D-структуры на основе Bi^{3+} и Sb^{3+}

Составы общей формулы $\text{A}_2\text{A}'_{n-1}\text{M}_n\text{I}_{3n+3}$ или $\text{A}_3\text{M}_2\text{I}_9$ при $n=2$, ($\text{M}^{3+} = \text{Bi}^{3+}$ и Sb^{3+}) можно представить как производные перовскитных составов AMI_3 с отсутствием 1/3 части катионов M^{2+} . Таким образом, они «упорядочены вакансиями» по аналогии с двойными перовскитами. Катион A^+ внедрен в разрез по диагонали кубической решетки, то есть плоскости (111), из-за чего они получили название «111-ориентированные фазы». В двумерных структурах октаэдры $[\text{MX}_6]^{3-}$ в рамках одного слоя могут быть связаны ребрами или вершинами (рис. 18а). Из растворов наиболее легко получить гексагональную фазу ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) с размерностью 0D, в которой пары октаэдров соединены общей гранью (рис. 18б). Модифицируя метод синтеза, можно получить слоистый 2D-материал с тригональной симметрией ($\text{P}\bar{3}m1$) [262]. 2D-

полиморфы лучше всего подходят для фотовольтаического применения, чем 0D, благодаря более высокой электронной размерности и более узким ШЗЗ. Однако при воздействии влажного воздуха в материале сразу наблюдается примесь 0D. Из структурных данных для $A_3M_2X_9$ был найден диапазон геометрических факторов, описывающий возможность получения 2D-фаз этого семейства: (1) $0,377 < \mu < 0,895$, (2) $0,8 < t < 1,06$ и (3) $(R_A - 0,55)/t < 1,48 \text{ \AA}$ [263] и он частично пересекается с диапазоном для перовскитов. Здесь в выражение для фактора Гольдшмидта t входит радиус M^{3+} , хотя изначально он применялся только для M^{2+} .

Известны непрямые запрещенные зоны для 2D/0D- $MA_3Bi_2I_9$ (1,94-2,26 эВ), $Cs_3Bi_2I_9$ (1,9-2,2 эВ), $Cs_3Sb_2I_9$ (1,89 эВ), 0D- $MA_3Sb_2I_9$ (2,36 эВ), а также прямые для 2D- $Rb_3Bi_2I_9$ (1,89 эВ) и 2D- $Rb_3Sb_2I_9$ (2,02 эВ) благодаря меньшему размеру Rb^+ по сравнению с Cs^+ и MA^+ [263; 264].

В 2017 г был найден фотовольтаический эффект у нового семейства структур с тригональной симметрией ($R\bar{3}m$), которое в итоге было названо рудорфитами. К ним относятся составы с общей формулой $A_aB_bI_{a+3b}$ (например, Ag_3Bi_6 , Ag_2Bi_5 , $AgBi_4$ и $AgBi_2I_7$), где заряды А и В должны быть $1+$ и $3+$. Рудорфиты принадлежат к структурному типу $NaVO_2$. Они состоят из октаэдров $[AI_6]^{5-}$ и $[BI_6]^{3-}$, которые не имеют общих граней, соединены с помощью нескольких ребер, и имеют различную заселенность центров катионами и нейтральными вакансиями в каждом из двух чередующихся слоев. Например, в структуре Ag_2Bi_5 один слой заселен на $1/5 [AgI_6]^{5-}$ и $4/5$ вакансий, а второй слой на $3/5 [AgI_6]^{5-}$ и $2/5 [BiI_6]^{3-}$ (рис. 18в). Рудорфиты отличаются повышенной стабильностью на воздухе и прямой ШЗЗ в диапазоне 1,79-1,83 эВ [265].

Рекордные значения к.п.д. СБ на основе галогенидных структур с Bi^{3+} и Sb^{3+} , достигнутые для фотоактивных слоев $MA_3Sb_2I_9$, $MA_3Bi_2I_9$, $Cs_3Bi_2I_9$, Ag_3Bi_6 и $Ag_3BiI_{6-2x}S_x$ ($x=0,04$), составляют соответственно 2,77%, 3,17%, 3,2%, 4,3% и 5,56% [265–269].

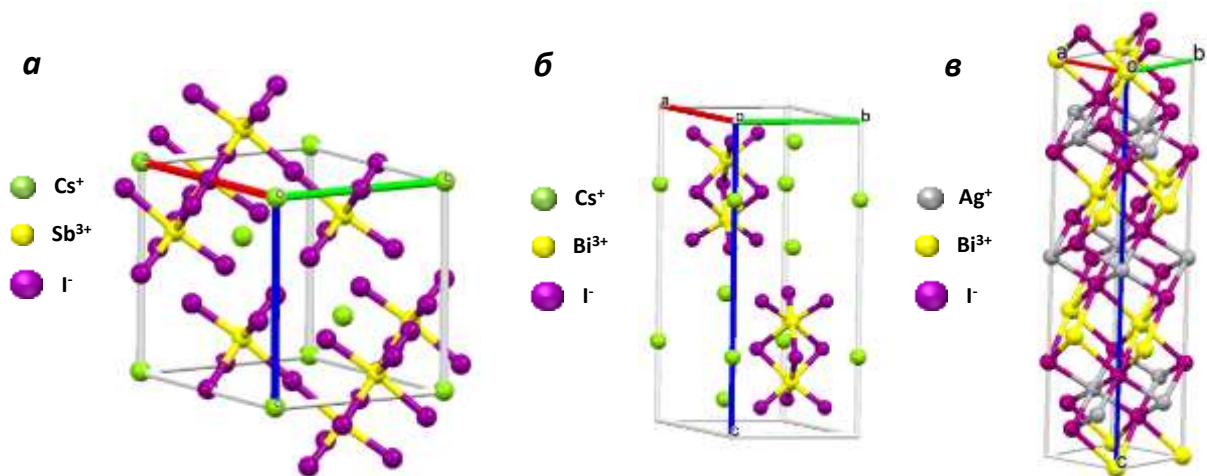


Рисунок 18 – Структуры галогенидных комплексов Sb^{3+} и Bi^{3+} : (а) 2D- $Cs_3Sb_2I_9$ ($P\bar{3}m1$, $a=b=8,44$, $c=10,39 \text{ \AA}$), (б) 0D- $Cs_3Bi_2I_9$ ($P6_3/mmc$, $a=b=8,40$, $c=21,18 \text{ \AA}$) и (в) 3D- Ag_2Bi_5 ($R\bar{3}m$) [270]

1.17 Заключение

Из-за низкой стабильности материалов APbX_3 в условиях эксплуатации СБ значительные усилия направлены на поиск новых более стабильных фотоактивных составов. Известно, что катионы Sn^{2+} могут структурно заменять Pb^{2+} , при этом ПСБ с полученными составами ASnX_3 демонстрируют к.п.д. до $\sim 13\%$, однако их фотостабильность остается низкой из-за быстрого окисления Sn^{2+} . Другие бессвинцовые перовскитоподобные материалы имеют сниженную электронную и/или структурную размерность, из-за чего максимальный к.п.д. СБ на их основе на сегодняшний день не превышает $5,5\%$.

Частичная замена Pb^{2+} на M^{n+} в перовскитах APbI_3 или их модификация добавками MX_n сверх стехиометрии в литературе в первую очередь рассматривается с точки зрения улучшения к.п.д. ПСБ. Практически все рассмотренные в этом обзоре катионы металлов, кроме Fe^{2+} , приводили к небольшому увеличению параметров ПСБ. Однако часто используются разные структуры устройств и методы изготовления, что влияет на качество исходных образцов и, как следствие, на прирост к.п.д. В публикациях обычно освещается небольшая группа катионов металлов в узком диапазоне концентраций, что затрудняет формирование общей картины о влиянии каждого из катионов на фотовольтаические свойства.

Среди >150 публикаций, посвященных модификации перовскитов APbI_3 катионами металлов, нет прямых или достаточных доказательств внедрения катионов металлов в позиции Pb^{2+} кристаллической решетки APbI_3 в концентрациях $>1\%$, за исключением Sn^{2+} . Катионы In^{3+} и Bi^{3+} - это редкие примеры, когда присутствие их в решетке подтверждалось структурными данными для монокристаллов комплексных бромплумбатов. Частичная замена Pb^{2+} еще более затруднена в йодидных перовскитах. Встречаются некоторые, хотя и недостаточные, аргументы по поводу возможной частичной замены Pb^{2+} на катионы с изoeлектронной ему внешней оболочкой: Sb^{3+} в MAPbI_3 и Bi^{3+} в CsPbI_3 (с присутствием в структуре катионов DMA^+). На рисунке 19 обобщены модельные представления о расположении M^{n+} , которые выдвигались в литературе для рассмотренных выше катионов металлов.

Есть ряд проблем, которые могли препятствовать частичной структурной замене Pb^{2+} в имеющихся работах. Когда катионы металлов были внесены в материал в виде добавок MX_n сверх стехиометрии, то очевидно ожидать получение двухфазного материала. Более того, в смешанных составах, содержащих несколько ионов типа А и X, велика вероятность фазовой сегрегации. Пример разделения фаз при формировании материалов номинального состава $\text{CsPb}_{1-x}\text{VaxI}_2\text{Br}$ ярко показывает, что сужение ШЗЗ, определяемое по спектрам оптического поглощения и фотолюминесценции, может быть ошибочно отнесено к структурному внедрению M^{n+} на место Pb^{2+} . Но в качестве источника катионов M^{n+} часто берут именно их

хлоридные и бромидные соли или вносят с M^{n+} органические анионы (например, OAc^-). Ион Γ по своей природе имеет сильную тенденцию замещать Cl в перовскитной структуре, что может приводить к вытеснению Cl в составе отдельной фазы [271]. Поэтому для оценки возможности структурного внедрения M^{n+} на место Pb^{2+} необходимо исключить влияние подобных факторов.

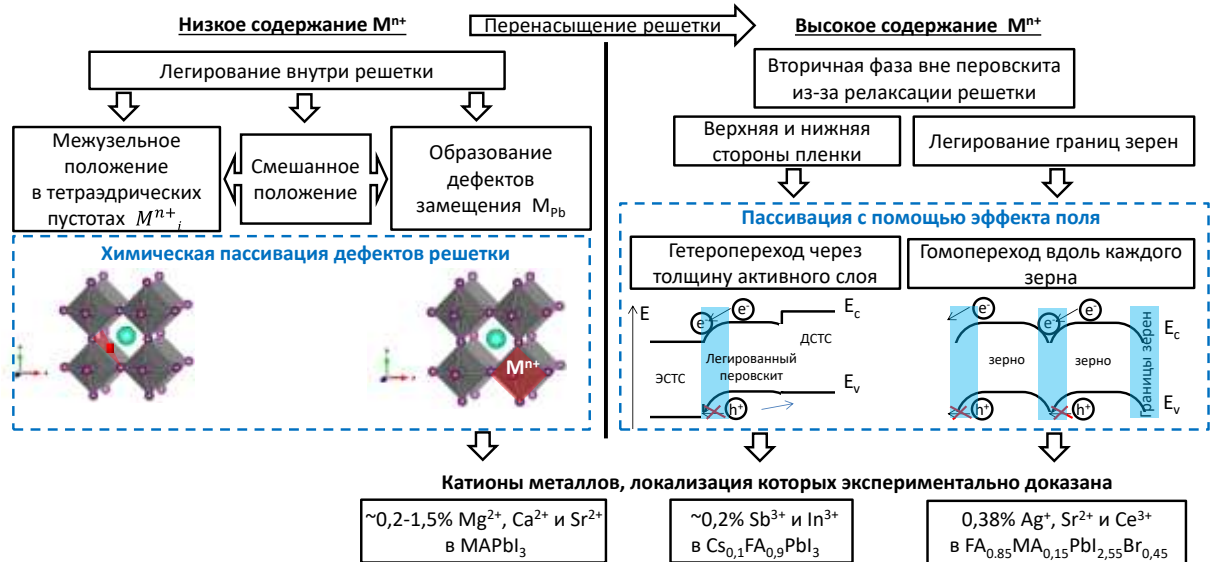


Рисунок 19 – Схема, обобщающая существующие в литературе представления о возможном расположении примесных катионов металлов M^{n+} в йодидных перовскитах

Стратегия модификации комплексных йодидов свинца катионами других металлов показала неплохие результаты в отношении улучшения стабильности на воздухе ПСБ на их основе. ПСБ могут быть защищены от воды и O_2 путем инкапсуляции, но невозможно избежать воздействия света. Благоприятное влияние частичной замены Pb^{2+} на фотостабильность некоторых комплексных йодидов свинца показали катионы Zn^{2+} , Cd^{2+} и Ca^{2+} , введенные в форме соответствующих йодидов. Так как отсутствует единое представление относительно локализации каждого из используемых катионов металлов, то большое значение имело бы получение единой картины, которую можно использовать для направленного дизайна стабильных и эффективных перовскитных материалов.

Так как применение данных материалов перспективно не только в земной атмосфере, но и в космосе, где различные виды ионизирующего излучения могут дополнительно ускорять их деградацию, то важно приблизиться к пониманию механизма радиационной деградации свинцово-галогенидных перовскитов, в частности, при воздействии γ -лучей, имеющих, наибольшую проникающую способность, и оценить применимость стратегии частичной замены свинца для улучшения радиационной стойкости.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Материалы

Следующие безводные реагенты и растворители были приобретены в Sigma-Aldrich: CsI, PbI₂, CaI₂, SrI₂, BaI₂, PtI₂, EuI₂, SnI₄, SnI₂, MnI₂, FeI₂, CoI₂, CuI, AgI, ZnI₂, HgI₂, CdI₂ и SbI₃ (все имеют степень чистоты 99,999%); YI₃, NdI₃, DyI₂, YbI₂ и LuI₃ (99,9%); GeI₂ (99,8%); MgI₂, BiI₃ и InI₃ (99,998%); NiI₂, LaI₃, CeI₃, ErI₃, TbI₃ и GdI₃ (99,99%); MAI и FAI (>99%); MoO₃ (99,5%); ДМСО (99,9%); ДМАА (99,9%); ДМФА (99,8%); NMP (99,5%); хлорбензол (99,8%); толуол (99,9%); этилацетат (99,8%); н-бутанол (99,8%); раствор Ti(OiPr)₂(асас)₂ (75 масс. %) в изопропаноле и Ti(OiPr)₄ (степень чистоты 97%), использовавшиеся как прекурсоры TiO₂.

Водный раствор PEDOT:PSS приобретен в Clevios HTL и водная суспензия наночастиц SnO₂ (15 масс.%) - в Alfa-Aesar, PC₆₁BM, (99,9%) и C₆₀ (99,9%) - в FOMaterials Ltd. (Россия), подложки из стекла с FTO и ITO - в Kintec. Полимер РТА был синтезирован* по известной методике [272].

2.2 Изготовление перовскитных пленок

Все процедуры по изготовлению перовскитных материалов были выполнены в атмосфере N₂ или Ar перчаточных боксов. Перовскитные пленки были нанесены из растворов на спин-коутере (Laurell Technologies WS 400) на подложки размером 25x25 мм, вырезанные из предметных стекол Isolab (для характеристики методом РФА, измерения спектров поглощения (UV-vis) и ФЛ, проведения РФЭС, СЭМ и экспериментов по изучению фотостабильности перовскитных пленок). Для экспериментов по облучению перовскитных материалов γ -лучами пленки наносились аналогично на подложку из полиэтилентерефталата (PET).

2.2.1 MAРb_{1-x}M_xI₃

Прекурсоры материалов MAРb_{1-x}M_xI₃ (x=10⁻⁵-0,20) были получены смешиванием растворов «MAI+PbI₂» и «MAI+MI_n» (равнозначно «MAРbI₃» и «MAMI_{n+1}»), приготовленных из порошков MAI/PbI₂ и MAI/MI_n в мольных соотношениях 1:1 в смеси ДМФА и NMP (85:15 об. %). Примесь NMP была необходима для улучшения адгезии наносимой пленки с нижележащей пленкой PC₆₁BM при изготовлении СБ. Исключениями были несколько растворов «MAMI₃» с M²⁺=Pt²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺ и Ge²⁺, приготовленных в ДМАА, так как этот ряд

* Синтез полимера РТА выполнен к.х.н. Якущенко И.К.

катионов образовывал малорастворимые комплексы с NMP и ДМФА. Концентрация раствора «МАРbI₃» (C₁) постоянна и равна 1,4 ммол/мл (или 1,4 М). Концентрации растворов «МАМl_{n+1}» (C₂) зависят от растворимости Ml_n, эмпирически определенной поэтапным разбавлением, начиная от C₂=C₁ с коэффициентом m=C₁/C₂. Итоговые концентрации C₂ были следующими:

- 1) C₂=1,4 М и m=1, когда Mⁿ⁺=Cu⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, In³⁺, Sb³⁺, Bi³⁺, Y³⁺, Sn²⁺ и Sn⁴⁺;
- 2) C₂=0,70 М и m=2 для Co²⁺, Mg²⁺, Eu²⁺, La³⁺, Er³⁺, Tb³⁺, Nd³⁺, Ce³⁺, Dy²⁺, Lu³⁺, Gd³⁺ и Yb²⁺;
- 3) C₂=0,467 М и m=3 для Fe²⁺;
- 4) C₂=0,3М и m=4,67 для Ge²⁺, Ni²⁺ и Pt²⁺.

Растворение порошков «МАl+PbI₂» и «МАl+Ml_n» в смеси растворителей достигалось при 25⁰С, используя магнитную мешалку. Исключением были растворы «МАl+Ml_n», содержащие Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Y³⁺, Dy²⁺, Nd³⁺, Ce³⁺, Yb²⁺, Er³⁺, Tb³⁺ и Gd³⁺, которые выдерживались при 80⁰С и смешивались с раствором «МАl+PbI₂» до остывания. Для того, чтобы получить уровни замещения x=0,01, 0,025, 0,05, 0,10 и 0,20 растворы «МАРbI₃» и «МАМl_{n+1}» были смешаны, соответственно, в объемном отношении 99:m, 39:m, 19: m, 9: m и 4:m.

Более низкие уровни замещения x=10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵, and 10⁻⁶ достигались серией последовательных разбавлений растворов «МАМl_{n+1}», соответственно, до концентраций 1,4*10⁻¹, 1,4*10⁻², 1,4*10⁻³ и 1,4*10⁻⁴ М. В этом случае растворы «МАРbI₃» (1,4 М) и «МАМl_{n+1}» были смешаны в объемном отношении 99:1.

Капля прекурсора перовскита (30 мкл) наносилась дозатором на вращающуюся подложку при скорости 4000 об/мин (t_{вп}=40 с). Кристаллизация была инициирована с помощью капли (150 мкл) толуола, выполняющего роль антирастворителя, на 18 с от момента нанесения прекурсора. Полученные пленки выдерживались при 25⁰С в течение 10 мин, после чего подвергались медленному нагреву до 100⁰С и отжигались при этой температуре в течение 5 мин.

Для эксперимента по тестированию фотостабильности материалы МАРb_{0,99}Ml_{0,01}I₋₃ были изготовлены в виде более тонких пленок. Для этого C₁ и C₂ были снижены до 0,3 М.

2.2.2 Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI₋₃

Так как мы наблюдали признаки быстрой деградации прекурсоров Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI₃ с ДМФА, для получения их пленок на спин-коутере автором разработана новая методика, чтобы заменить ДМФА на ДМАА [273; 274]. Примесь ДМСО минимизирована до 10 об. %, но в этом малом количестве она необходима для кристаллизации гладких пленок.

Прекурсоры пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ ($x=10^{-5}$ -0,20) представляют собой растворы в ДМАА и ДМСО (90:10 об. %), полученные смешиванием растворов « $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ » (приготовлен из порошков $\text{CsI}/\text{FAI}/\text{PbI}_2$ в мольном соотношении 0,12:0,88:1) и « $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{MI}_{n+1}$ » (приготовлен из порошков $\text{CsI}/\text{FAI}/\text{MI}_n$ в мольном соотношении 0,12:0,88:1). Растворение достигалось при 80°C перемешиванием в течение ~ 1 ч. Концентрация раствора « $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ » (C_1) постоянна и равна 1,35 ммол/мл (или 1,35 М). Концентрации растворов « MAMI_{n+1} » (C_2) зависят от растворимости MI_n , эмпирически определенной поэтапным разбавлением, начиная от $C_2=C_1$ с коэффициентом $m=C_1/C_2$. Итоговые концентрации C_2 были следующими:

- 1) $C_2=1,35$ М и $m=1$, когда $\text{M}^{n+}=\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{In}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ и Sn^{2+} ;
- 2) $C_2=0,675$ М и $m=2$, когда $\text{M}^{n+}=\text{Mn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}$ и Sn^{4+}
- 3) $C_2=0,45$ М и $m=3$, когда $\text{M}^{n+}=\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Eu}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{2+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ и Yb^{2+} ;
- 4) $C_2=0,34$ М и $m=4$, когда $\text{M}^{n+}=\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ и Pt^{2+} ;
- 5) $C_2=0,2$ М и $m=6,75$, когда $\text{M}^{n+}=\text{Ge}^{2+}$ и Y^{3+} .

Опытным путем были найдены оптимальные параметры спин-коутинга (скорость вращения, объем прекурсора и антисольвента, момент нанесения антисольвента и режим отжига). Капля прекурсора перовскита (50 мкл) наносилась дозатором на вращающуюся подложку при скорости 3600 об/мин ($t_{\text{вп}}=40$ с). Кристаллизация инициировалась впрыскиванием на 18 с капли толуола (150 мкл), выступающего в роли антирастворителя. Полученные пленки сразу подвергались отжигу при 120°C в течение 5 мин.

2.2.3 $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$

Прекурсоры пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ ($x=0,025$ -0,3) представляют собой растворы в ДМСО с концентрацией 0,8 ммоль/мл (или 0,8 М), полученные смешиванием растворов « CsPbI_3 » и « CsMI_{n+1} », которые приготовлены из порошков CsI/PbI_2 и CsI/MI_n в мольных соотношениях 1:1. Растворение « $\text{CsI}+\text{PbI}_2$ » и « $\text{CsI}+\text{MI}_n$ » в ДМСО достигалось при 100°C перемешиванием в течение ~ 3 ч. Исключением были растворы « $\text{CsI}+\text{PtI}_2$ », приготовленные в ДМАА из-за образования малорастворимых комплексов с ДМСО. Концентрация раствора « CsMI_{n+1} » (C_2) постоянна и равна 0,4 ммол/мл (или 0,4 М). Для достижения уровней замещения $x=0,025, 0,05, 0,08, 0,10, 0,20$ и $0,30$ и одинаковой общей молярности (0,8 М) растворы « CsPbI_3 » с $C_1=0,82, 0,84, 0,89, 0,90, 1,06$ и $1,40$ М были смешаны с растворами « CsMI_{n+1} » в соответственных объемных отношениях 19:1, 9:1, 4,74:1, 4:1, 1,5:1 и 1:1,5.

Капля прекурсора перовскита (50 мкл) наносилась дозатором на вращающуюся подложку при скорости 3000 об/мин ($t_{\text{вп}}=40$ с) без антирастворителя. Полученные бесцветные

пленки сразу подвергались отжигу в диапазоне 100-200°C в течение 5 мин. Исключением были составы $\text{CsPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{I}_{3+x}$, для кристаллизации пленок которых с поглощением в видимом диапазоне длин волн требовалась обработка толуолом (100 мкл). Пленки, содержащие катионы Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} , наносились из горячих (100°C) растворов, чтобы избежать выпадения их комплексов с молекулами ДМСО в виде осадков.

Высокотемпературные материалы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$ получены также, как описанные выше пленки, с дальнейшим поэтапным подъемом T отжига до 200°C, 250°C, 300°C (5 мин) с выдержкой по 5 минут и медленным повышением T до конечной точки из диапазона 300-380°C, определяемой достижением устойчивой темной фазы.

2.3 Изготовление пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$

Прекурсоры пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ с $x=0,01$ и $0,05$ представляют собой растворы в ДМФА с концентрацией 0,3 ммоль/мл (или 0,3 М), которые приготовлены из порошков PbI_2/MI_n в мольных соотношениях 99:1 и 95:5. Растворение порошков достигалось при 70°C перемешиванием в течение 1 ч. Пленки наносились на вращающуюся стеклянную подложку на спин-коутере в боксе с атмосферой N_2 при 3000 об/мин ($t_{\text{вр}} = 30$ сек) сразу же после остывания прекурсора до комнатной температуры, после чего сразу отжигались на плитке при 90°C в течение 30 мин.

2.4 Получение порошков комплексных галогенидов $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$ ($\text{A}=\text{MA}^+$, Cs^+)

Порошок чистого MAPbI_3 синтезировали вакуумным испарением растворителей при 100°C из 1,4 М раствора прекурсора « $\text{MAI}+\text{PbI}_2$ », описанного выше. Для получения порошков $\text{CsPb}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{I}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} и Eu^{2+}), перетертая в ступке смесь солей CsI , PbI_2 и MI_2 в соотношении 1:0,8:0,2, запаянная в ампулах с атмосферой N_2 , выдерживалась в муфельной печи при 550°C в течение 3-5 дней. При данной температуре формировался черный расплав. В случае постепенного пожелтения порошка при охлаждении отжиг продолжался до достижения устойчивости темной фазы. В случае состава $\text{CsPb}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{I}_3$ для стабилизации темной фазы потребовалось резкое охлаждение с помощью потока воздуха с $T \sim 20^\circ\text{C}$.

2.5 Изготовление перовскитных солнечных батарей

Пленки SnO_2 , TiO_2 , PC_{61}BM и РТА были нанесены из растворов на спин-коутере. Пленки $\text{MoO}_{3-\delta}$ (15 нм) и $\text{V}_2\text{O}_{5-\delta}$ (30 нм) в качестве пассивирующих слоев и электроды из Ag (100 нм)

осаждались термическим испарением в вакууме (10^{-5} бар) из вольфрамовых лодочек. Калибровка толщин пленок, осажденных термическим испарением в вакууме, осуществлялась на атомно-силовом микроскопе NT-MDT "NTEGRA PRIMA".

2.5.1 Конфигурация n-i-p: ITO/SnO₂/PC₆₁BM/перовскит/PTA/MoO₃/Ag с MAPb_{1-x}M_xI₋₃ и Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI₋₃

Подложки ITO или FTO, предварительно очищенные H₂O (дистиллир.), ацетоном и изопропанолом в УЗ-ванне и кислородной плазмой в специальной камере, были обработаны конфокальным лазерным гравером EASY SISMA 200F с получением рельефа ITO/FTO для рабочей области ПСБ и электродов. Далее подложки покрывались пленками SnO₂ из водной суспензии наночастиц SnO₂, предварительно разбавленной до 10% дистиллированной H₂O. После обработки в УЗ-ванне и пропускания через мембранный фильтр PES с размером пор 0,45 мкм, суспензия (40 мкл) впрыскивалась дважды на подложку (вначале и после 20 с при 5000 об/мин, $t_{\text{вп}}=40$ с). Полученные пленки были плавно нагреты до 175°C и подвергались отжигу на воздухе в течение 10 мин, после чего горячими внесены в перчаточный бокс (с Ag или N₂) для дополнительного отжига при 150°C в течение 10 мин. Для формирования пассивирующего слоя сверху наносились пленки из раствора PC₆₁BM (5 мг/мл) в хлорбензоле (2500 об/мин, $t_{\text{вп}}=25$ с), после чего отжигались при 100°C в течение 5 мин. После остывания слой PC₆₁BM частично смывался на спин-коутере впрыскиванием 150 мкл толуола (2500 об/мин, $t_{\text{вп}}=25$ с). Раствор PTA в толуоле (4 мг/мл), нагретый до 80°C, наносился поверх перовскитного слоя (в случае MAPb_{1-x}M_xI₋₃ 1000 об/мин и в случае Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI₋₃ 4000 об/мин, $t_{\text{вп}}=30$ с).

2.5.2 Конфигурация n-i-p: FTO/TiO₂/PC₆₁BM/CsPb_{1-x}M_xI₋₃/PTA/MoO_{3-δ}/Ag

Капля (70 мкл) прекурсора TiO₂, приготовленного десятикратным разбавлением в н-бутаноле реактива Ti(OPr)₂(асас)₂ (75 масс. % в изопропанол), наносилась на ITO или FTO спин-коутингом (3000 об/мин, $t_{\text{вп}}=5$ с). Пленки отжигались на воздухе на плитке при 130°C 10 минут и затем в муфельной печи при 450 °C 15 минут и сразу перемещались в перчаточный бокс, где были пассивированы с помощью PC₆₁BM аналогично описанной выше пассивации SnO₂. Для изготовления референсных устройств без замещения Pb²⁺ пленки C₆₀ толщиной 25 нм осаждались на TiO₂ вместо PC₆₁BM термическим испарением в вакууме (10^{-5} бар) из кварцевого тигля.

Поскольку присутствие PbI₂ повышает растворимость MI_n в ДМСО, это позволяет повысить концентрацию прекурсора до 1,35 М для нанесения на спин-коутере толстых пленок

$\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$ ($\text{M}=\text{Ba}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Er^{3+} , Tb^{3+} и Gd^{3+}). Прекурсор был приготовлен растворением порошков CsI (1,35 ммоль), PbI_2 (1,35(1-x) ммоль) и MI_n (1,35x ммоль) в 1 мл ДМСО при 100°C в течение 3 ч и наносился объемом 50 мкл (3000 об/мин, $t_{\text{вп}}=30$ с). Для получения пленок чистого состава CsPbI_3 капля (50 мкл) прекурсора (0,75 М раствора « $\text{CsI}+\text{PbI}_2$ ») в смеси ДМФА и ДМСО в отношении 70,6/29,4 об. %) наносилась на спин-коутере (2000 об/мин, $t_{\text{вп}}=25$ с) с впрыскиванием после 15 с 150 мкл этилацетата в роли антирастворителя. Полученные пленки сразу отжигали в два этапа: при 100°C (30 с) и 350°C (60 с), наблюдая при этом смену цвета из ярко-желтого в черный. Раствор РТА в толуоле (6 мг/мл), нагретый до 80 °С, наносили поверх пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$ при 3500 об/мин.

2.5.3 Изготовление ПСБ в конфигурации n-i-p FTO/ TiO_2 /PC₆₁BA/Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_{3-x} /РТА/ $\text{V}_2\text{O}_{5,8}$ /Al для изучения фотостабильности

Раствор $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ в изопропанолe (7:50 об. %) приливается к раствору HCl (36 масс.%) в изопропанолe (0,7/50 об. %) и пропускается через насадку-фильтр PES (0,45 мкм). Пленки получают нанесением полученного прекурсора (70 мкл) на спин-коутере (3000 об/мин, $t_{\text{вп}}=7$ с) и сразу же отжигаются на плитке при 200°C 20 мин и в муфельной печи при 450°C 15 мин. Подложки FTO/ TiO_2 вносили в перчаточный бокс до остывания, где TiO_2 пассивировали слоем PC₆₁BA, который наносился из раствора в хлорбензоле (0,2 мг/мл) после пропускания через насадку-фильтр PTFE (0,45 мкм). Слои перовскита и РТА наносились, как описано выше. Комбинация слоев РТА/ $\text{V}_2\text{O}_{5,8}$ выступает в роли ДСТС и обеспечивает более высокую стабильность ПСБ при облучении светом, чем РТА/ $\text{MoO}_{3,8}$ и была разработана с участием автора [275]. Пассивирующий слой $\text{V}_2\text{O}_{5,8}$ (30 нм) и Al (100 нм) осаждался термическим испарением из вольфрамовых лодочек в вакууме (10^{-5} бар). Источником $\text{V}_2\text{O}_{5,8}$ служил порошок V_2O_5 .

2.6 Методы

2.6.1 Характеризация материалов

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов выполнен на дифрактометре Agilent XCalibur CCD при 100 ± 1 К с источником излучения MoK_α ($\lambda=0,71073$ Å) и детектором «EOS». Сбор данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки осуществлялось в программе CrysAlis PRO.

РФА пленок и порошков проводили на дифрактометрах Bruker D8 diffractometer и Malvern PANalytical Aeris с источниками Cu-K α с шагом $2\theta=0,01^\circ$ при 20°C. Подчеркнем особую важность условий измерения при сравнении параметров решетки образцов перовскита в связи с высокой чувствительностью параметров их решетки к изменению температуры. Во время съемки рентгенограмм кювета с порошками и пленками была герметизирована с помощью пленки полиэтилена или полистирола для защиты от воздуха.

Уточнение параметров элементарных ячеек порошков и пленок $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ проведено методом наименьших квадратов (МНК) после аппроксимации профиля функцией псевдо-Фойгта. Поскольку стандартная процедура с уточняемым смещением нуля (ZS), в основном, вызванным ошибкой смещения по оси z, приводит к недостаточной точности результатов, был использован следующий новый подход: МНК выполнялся на наборах данных с несколькими фиксированными значениями ZS, а конечное значение ZS (точнее, возможный диапазон ZS) оценивался итеративно путем оценки трех параметров: критериев качества Смита-Снайдера (F_N) и Де-Вольфа (M_N) и наклона графика зависимости разности экспериментальных ($2\theta_{\text{obs}}$) и расчетных значений ($2\theta_{\text{calc}}$) от 2θ , который должен стремиться к нулю. Для выбранных образцов были проведены дополнительные уточнения Ритвельда и Ле Бэйла, которые выявили совпадение величин параметров элементарной ячейки в пределах стандартных отклонений, что подтверждает правильность подхода.

Пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) проводилась на установке AAS-3 Carl Zeiss (Германия). Для калибровки были приготовлены растворы, содержащие катионы аналита в концентрации 1 мкг/мл. Для верификации номинального содержания Co^{2+} две пленки $\text{MAPb}_{1-x}\text{Co}_x\text{I}_3$, нанесенные на стекло размером 25x25 мм были растворены в водном растворе. Для этого они обрабатывались 70% раствором (100 мкл) HNO_3 с последующим разбавлением деионизированной водой (6 мл). Выбор количества пленок был основан на пределе обнаружения катионов аналита Co^{2+} (0,3 мкг/мл).

Спектры РФЭС с поверхности образцов регистрировались при давлении 10^{-7} Па на спектрометре PHI XPS 5000 Versaprobe (ULVAC-Physical Electronics, США) со сферическим кварцевым монохроматором и анализатором энергии, работающим в диапазоне энергий связи от 0 до 1500 эВ (разрешение энергий $\leq 0,5$ эВ).

Спектры поглощения в диапазоне UV-vis регистрировались на спектрометре AvaSpec-2048-2. Спектры ФЛ получали с помощью лазерной установки DPSSL DRIVER II с возбуждением на длине волны 470 нм и спектрометра Ocean Insight QE Pro.

Морфология исследовалась методом СЭМ на приборе Zeiss SUPRA 25 (Германия), снабженным системой для определения элементного состава методом EDS, при ускоряющих

напряжениях 3-12 кВ и давлении 10^{-8} мбар. Для определения изменений морфологии пленок после облучения светом и γ -лучами использовался также конфокальный микроскоп LaserTec Optelics Hybrid.

Для исследования деградации материалов на основе $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ проводили картирование участка пленки 2×2 мкм² с помощью ближнепольного ИК-микроскопа NeaSpec, установленного внутри перчаточного бокса. Для картирования используется сочетание атомно-силовой микроскопии (АСМ) и ИК-Фурье-спектромикроскопии с пространственным разрешением ~ 15 нм. Локализация катионов FA^+ определялась по валентному колебанию $\text{C}=\text{N}$ на частоте 1712 см^{-1} .

2.6.2 Характеризация ПСБ

Регистрация ВАХ осуществлялась с помощью многоканальной установки на основе четырех источников-измерителей Advantest 6240A, работающих в параллельном режиме, при воздействии на ПСБ светового спектра солнечного симулятора KHS Steuernagel, приближенного к стандарту AM 1,5 G. Мощность светового потока 100 мВт/см^2 контролировалась по фотоотклику кремниевого фотодиода. Для расчета значений J_{SC} активная область ПСБ была ограничена теневой маской до площади $0,08 \text{ см}^2$.

Спектры EQE были измерены, используя QEX10 Solar Cell Quantum Efficiency Measurement System (Германия). Монохроматический свет исходил от короткодуговой ксеноновой лампы USHIO Inc. (150 В). Дополнительное приложение света (100 мВт/см^2) обеспечивала галогенная лампа OSRAM (75 Вт) через оптическую систему фокусировки. Интегрированием спектров EQE относительно спектра AM 1,5 вычислялись значения J_{SC} , дублирующие полученные измерением ВАХ.

2.7 Облучение белым светом

Пленки $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ ($\text{A}=\text{MA}^+$, $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})^+$), $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-2}$ подвергались непрерывному воздействию белого света мощностью $85 \pm 3 \text{ мВт/см}^2$. Источником служила светодиодная матрица. Эксперименты проводились с использованием самодельных деградационных камер, которые были встроены в перчаточный бокс с N_2 и уровнем O_2 и H_2O $< 0,1 \text{ ppm}$, где на образцах поддерживалась температура $32 \pm 2^\circ\text{C}$. Пленки $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ (полученные при $80 < T < 200^\circ\text{C}$) находились при $T = 50 \pm 2^\circ\text{C}$. Для изучения стабильности при повышенных температурах ($\sim 85^\circ\text{C}$ и 95°C) пленка $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ облучалась белым светом

мощностью $\sim 4,85 \pm 0,15$ Солнц в аналогичном перчаточном боксе. Источником служил прожектор Theater Stage Lighting LED Followspot 600.

Для удобства сравнения с будущими результатами других авторов по скорости фотохимической деградации, изучаемой при различной мощности света, введен такой параметр, как полученная суммарная доза облучения светом (D):

$$D = P_{\text{СДК}}/P_0 \times \alpha \times t \times SE,$$

где $P_{\text{СДК}}/P_0$ – отношение мощности потока света, падающего на образцы в деградационной камере ($P_{\text{СДК}}$), и мощности 100 мВт/см^2 (P_0);

α – введенный поправочный коэффициент из-за различия светового спектра светодиодов со спектром АМ 1,5 G;

SE – эквивалент облучения светом, или число фотонов, поглощенных пленкой в стандартных условиях при облучении солнечным светом со спектром АМ1,5G и интенсивностью светового потока 100 мВт/см^2 ;

t - время облучения [ч].

2.8 Облучение γ -лучами

Облучение образцов γ -лучами проводилось с помощью уникальной установки «Гамматок-100» в ФИЦ ПХФ и МХ РАН с изотопным источником ^{60}Co (период полураспада 5,27 лет) активностью 7,4 кГр/ч. Специальной системой охлаждения на образцах поддерживалась температура 42°C . Дозиметрия проводится ферросульфатным методом с погрешностью не более 10%. Для облучения перовскитные материалы на подложках полиэтилентерефталата (PET) помещались в полиэтиленовые пакеты и были герметизированы в атмосфере N_2 в 2 слоя упаковочной алюминиевой фольги и дополнительно герметизированы в атмосфере N_2 в стеклянный сосуд. Упаковочный материал заменялся с каждой итерацией облучения дозой 500 кГр.

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1 Обоснование выбора катионов металлов по расчету геометрических факторов

Катионы металлов для частичной замены свинца были выбраны исходя из нескольких принципов: задействовать степени окисления от +1 до +4, разные группы периодической системы элементов и широкий диапазон ионных радиусов $R_{M^{n+}}$. Все рассмотренные катионы металлов выделены на Периодической системе элементов на рисунке 20.

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

Рисунок 20 – Катионы металлов, используемые нами для частичной замены Pb^{2+} в $APbI_3$ (выделены синим на Периодической таблице), где $A=MA^+$, Cs^+ , $(Cs_{0.12}FA_{0.88})^+$

Для оценки геометрического соответствия радиусов M^{n+} двум статистическим критериям на основе факторов μ и t мы использовали радиусы Шеннона-Аренса (R) [34; 276] и их пересмотренные значения (R') Трависом в галогенидных структурах AMX_3 [33] для тех M^{n+} , для которых они известны. Ионные радиусы R' вычисляются из средних кристаллографических длин (l) связей $M-I$, используя уравнение $R_{M^{2+}} = l_{M-I} - R_{I^-}$, и значения для набора подобных соединений по возможности усредняются [33]. Необходимость пересмотра радиусов для галогенидных структур была указана самим Шенноном, так как им были получены значения R из оксидных и фторидных соединений, однако при переходе к Cl^- , Br^- и I^- усиливается степень ковалентности связей M-X, поэтому существенно сокращаются их длины, особенно, как было показано ранее, для M^{n+} с частично заполненной d-оболочкой [34]. Для катионов Bi^{3+} , Ba^{2+} и Eu^{2+} ионные радиусы были вычислены нами аналогично, используя структурные данные $Rb_3Bi_2I_9$, $CsBaI_3$ и $CsEuCl_3$ (№ в базе Materials Project: mp-29895, mp-1096925 и mp-1068377). Отметим также общепринятую абстрактность понятия «ионный радиус», которая подтверждается вариацией R при частичном изменении состава соединений, принадлежащих к одному и тому же структурному типу, и частым искажением координационного полиэдра $[MX_6]$, что создает трудно оцениваемую ошибку при прогнозе новых соединений.

Катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Eu^{2+} , Sn^{2+} , Dy^{2+} , Yb^{2+} и Ca^{2+} среди двухзарядных кандидатов (рис. 21a) и Ag^+ , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Y^{3+} и Er^{3+} среди обладающих другими степенями окисления (рис. 21б) удовлетворяют статистическому критерию, ранее предложенному Трависом для галогенидных перовскитов, согласно которому, необходимым условием образования стабильных октаэдров $[MX_6]$ является $\mu > 0,41$.

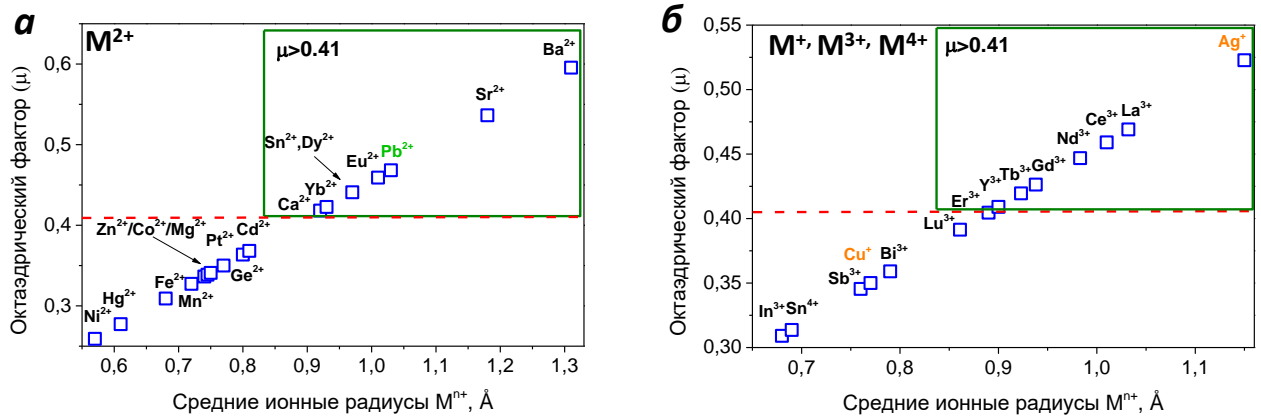


Рисунок 21 – Рассчитанные октаэдрические факторы μ для (а) M^{2+} и (б) M^+ , M^{3+} и M^{4+} и их совпадение с диапазоном $\mu > 0,41$

Так как галогенидные перовскиты не являются абсолютно стехиометрическими из-за большой плотности дефектов, то при малой степени внедрения однозарядных катионов M^+ на место Pb^{2+} электронейтральность может достигаться локальной компенсацией отрицательного заряда положительно заряженными вакансиями Γ или захватом h^+ , а в случае $M^{3+/4+}$ - межузельным Γ или захватом e^- . При высоких степенях замещения при степени окисления замещающего катиона +3 электронейтральность может сохраниться при замене Pb^{2+} на M^{3+} за счет образования вакансий Pb^{2+} (V_{Pb}^{2-}). Например, как было показано ранее, в монокристаллах $CsPb^{(2+)}_{1-x}In^{(3+)}_{2x/3}I_3$ ($x=0,07$) три блока $[PbX_6]^{4-}$ могут быть заменены на два $[InX_6]^{3-}$ с сохранением кубической симметрии [153]. Этому располагает высокая стабильность V_{Pb}^{2-} и комплекса вакансий $(V_{Pb}V_I)^-$, наличие которых в высоких концентрациях было экспериментально доказано в работе [277]. В предельном случае, при полной замене Pb^{2+} на M^{3+} формула соединений меняется с AM_3 на $AM_{2/n}I_3$ ($A_3M_2I_9$ при $n=3$ и A_2MI_6 при $n=4$) со снижением структурной размерности. При $n=1$ такой вариант невозможен с сохранением перовскитоподобной структуры, так как координационным полиэдром Ag^+ и Cu^+ в аналогичных составах AM_2I_3 является тетраэдр [278]. Факторы толерантности (t) для разных наборов ионов $A^+-M^{n+}-\Gamma$ ($A=MA^+$, Cs^+ , $Cs_{0,12}FA_{0,88}^+$) рассчитаны, используя $R_{I^-}=2,20$ Å, $R_{MA^+}=2,16$ Å, $R_{Cs^+}=1,88$ Å, $R_{FA^+}=2,53$ Å [279]. В таблице 6 представлены численные значения μ и t .

В работах [33] и [263] недавно был предложен один и тот же диапазон факторов толерантности $t < 1,06$ для формирования 3D- AM_3 и 2D- $A_3M_2I_9$, вероятно, ввиду их

структурного родства. На рисунках 22а и 22б показано, что достаточно длинный ряд катионов M^{2+} и M^{3+} удовлетворяет этому диапазону при полной замене Pb^{2+} , а если мы перейдем к частичной замене Pb^{2+} на M^{n+} , то, например, при степени замещения $x \leq 0,20$ все возможные составы $APb_{1-x}M_xI_{-3}$ будут удовлетворять критерию $t < 1,06$.

Можно предположить, что частичное внедрение катионов M^{n+} с радиусом, меньшим такового для Pb^{2+} , может приблизить факторы толерантности $CsPbI_3$ ($t=0,89$) и $MAPbI_3$ ($t=0,95$) к единице и таким образом повысить стабильность фотоактивной фазы. Тогда для них могут быть полезны все рассматриваемые катионы металлов, кроме Ag^+ , Ba^{2+} и Sr^{2+} , в то время как для замены Pb^{2+} в составе $Cs_{0,12}FA_{0,88}MI_3$ ($t=1,02$) могут подойти M^{n+} с большими или равными $R_{Pb^{2+}}$. Например, очень близки радиусы Pb^{2+} (1,03 Å), La^{3+} (1,03 Å), Eu^{2+} (1,01 Å) и Ce^{3+} (1,01 Å), но они могут отличаться при образовании химических связей в решетке.

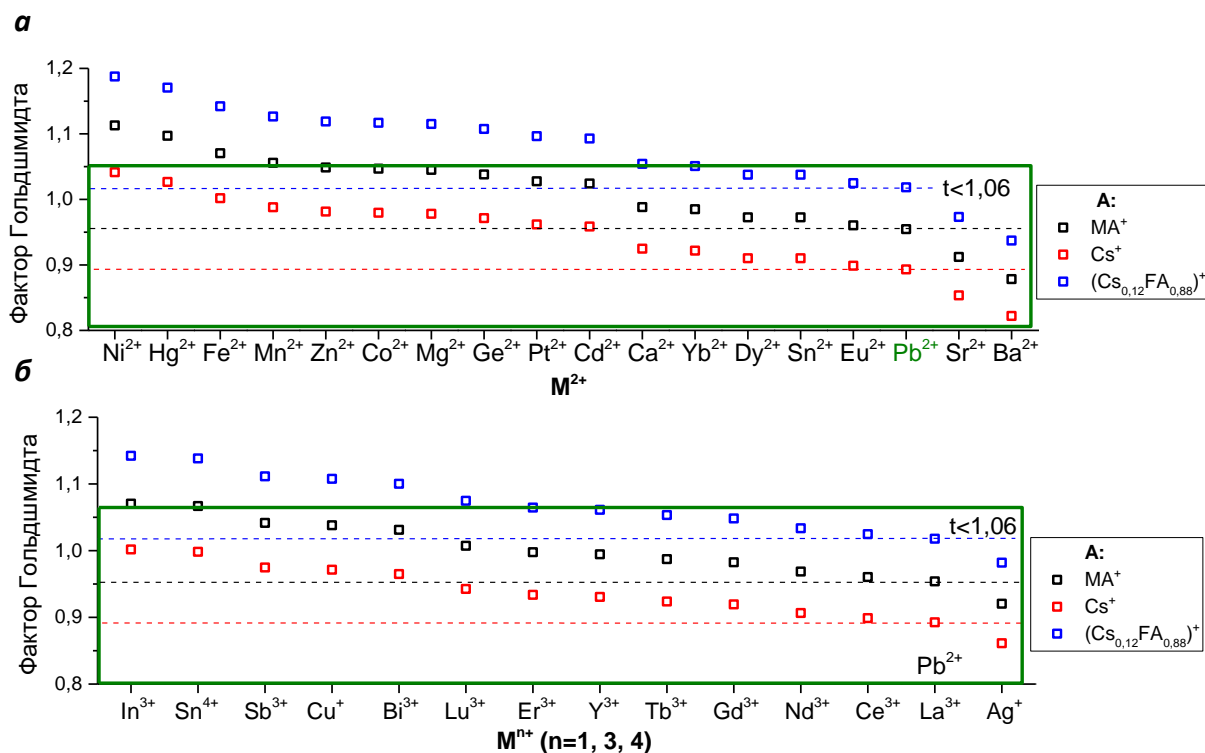


Рисунок 22 – Факторы толерантности Гольдшмидта, рассчитанные для наборов ионов $A^+-M^{n+}-I$, где (а) $n=2$ и (б) $n=1,3$ и 4

В таблице 6 также для удобства приведены разности электроотрицательностей элементов I и M ($\Delta\chi$) по шкале Полинга, к которым мы будем возвращаться в ходе обсуждения, так как согласно работе [280] близость значений $\Delta\chi_{I-M}$ и $\Delta\chi_{I-Pb}$ может служить одним из критериев образования примесных атомов замещения.

Таблица 6 - Ионные радиусы катионов металлов, используемых в данной работе, соответствующие им ЭК, электроотрицательности элементов М (χ) по шкале Полинга и разности ($\chi_I - \chi_M$), октаэдрические факторы для структурных блоков $[MX_6]$, факторы толерантности для гипотетических перовскитов AM_3

M^{n+}	ЭК	R, Å КЧ=6	R', Å* КЧ=6	μ	t для $MA^{+\dagger}$	t для Cs^+	t для $(Cs_{0,12}FA_{0,88})^+$	χ , $\text{эВ}^{-1/2}$	$\chi_I - \chi_M$, или $\Delta\chi^{\ddagger}$, $\text{эВ}^{-1/2}$
Pb ²⁺	6s ²	1,19	1,03	0,47	0,95	0,89	1,02	2,33	0,33
Bi ³⁺	6s ²	1,03	0,79	0,36	1,03	0,97	1,10	2,02	0,64
Sn ²⁺	5s ²	1,15	0,97	0,44	0,97	0,91	1,04	1,96	0,70
Sb ³⁺	5s ²	0,76	-	0,35	1,04	0,98	1,11	2,05	0,61
La ³⁺	4f ⁰	1,03	-	0,47	0,95	0,89	1,02	1,10	1,56
Ce ³⁺	6s ¹	1,01	-	0,46	0,96	0,90	1,02	1,12	1,54
Nd ³⁺	4f ³	0,98	-	0,45	0,97	0,91	1,03	1,14	1,52
Gd ³⁺	4f ⁷	0,94	-	0,43	0,98	0,92	1,05	1,20	1,46
Tb ³⁺	4f ⁸	0,92	-	0,42	0,99	0,92	1,05	1,10	1,56
Er ³⁺	4f ¹¹	0,89	-	0,4	1,00	0,93	1,06	1,24	1,42
Lu ³⁺	4f ¹⁴	0,86	-	0,39	1,01	0,94	1,07	1,27	1,39
Pt ²⁺	5d ⁸	0,80	-	0,36	1,03	0,96	1,10	2,28	0,38
Eu ²⁺	4f ⁷	1,17	1,01	0,46	0,96	0,90	1,02	1,20	1,46
Yb ²⁺	4f ¹⁴	1,02	0,93	0,42	0,98	0,92	1,05	1,10	1,56
Dy ²⁺	4f ¹⁰	1,07	0,97	0,44	0,97	0,91	1,04	1,22	1,44
Mg ²⁺	2p ⁶	0,72	0,75	0,34	1,05	0,98	1,12	1,31	1,35
Ca ²⁺	3p ⁶	1,00	0,92	0,42	0,99	0,93	1,05	1,00	1,66
Sr ²⁺	4p ⁶	1,18	1,18	0,54	0,91	0,85	0,97	0,95	1,71
Y ³⁺	4p ⁶	0,90	-	0,41	0,99	0,93	1,06	1,22	1,44
Ba ²⁺	5p ⁶	1,35	1,31	0,60	0,88	0,82	0,94	0,89	1,77
Mn ²⁺	3d ⁵	0,83*	0,72	0,33	1,06	0,99	1,13	1,55	1,11
Fe ²⁺	3d ⁶	0,78*	0,68	0,31	1,07	1,00	1,14	1,83	0,83
In ³⁺	5d ⁶	0,68	-	0,31	1,07	1,00	1,14	1,78	0,88
Ni ²⁺	3d ⁸	0,69*	0,57	0,26	1,11	1,04	1,19	1,91	0,75
Co ²⁺	3d ⁷	0,75*	-	0,34	1,05	0,98	1,12	1,88	0,78
Zn ²⁺	3d ¹⁰	0,74	-	0,34	1,05	0,98	1,12	1,65	1,01
Cd ²⁺	4d ¹⁰	0,95	0,81	0,37	1,02	0,96	1,09	1,69	0,97
Hg ²⁺	5d ¹⁰	1,02	0,61	0,28	1,10	1,03	1,17	2,00	0,66
Ge ²⁺	4s ²	0,73	0,77	0,35	1,04	0,97	1,11	2,01	0,65
Sn ⁴⁺	4d ¹⁰	0,69	-	0,31	1,07	1,00	1,14	1,96	0,70
Ag ⁺	4d ¹⁰	1,15	-	0,52	0,92	0,86	0,98	1,93	0,73
Cu ⁺	3d ¹⁰	0,77	-	0,35	1,04	0,97	1,11	1,90	0,76

* R для Mn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺ и Co²⁺ указаны для их высокоспинового состояния, которое характерно для d-металлов, когда они окружены ионами Г (Г - лиганд слабого поля)

† MA⁺, Cs⁺ и (Cs_{0,12}FA_{0,88})⁺ являются вариантами катионов типа А перовскитов APbI₃

‡ Для расчета $\chi_I - \chi_M$, использовано $\chi_I = 2,66 \text{ эВ}^{-1/2}$.

3.2 Особенности формирования составов $APb_{1-x}M_xI_{3}$ из растворов

Частичное замещение Pb^{2+} в $APbI_3$ катионами других металлов достигалось путем замены части PbI_2 в растворе прекурсора стехиометрическим количеством соответствующих иодидов металлов MI_n . При использовании MI_2 состав образующихся материалов может быть представлен формулой $APb_{1-x}M_xI_3$, тогда как при гетеровалентном замещении на MI_n ($n=1, 3$ и 4) стехиометрия отличается от типичной «перовскитной» формулы AMX_3 и для упрощения будет обозначаться как $APb_{1-x}M_xI_{3}$. Изначально не известно как катионы металлов могут распределяться по материалу, поэтому эта формула означает лишь количественное соотношение катионов, а не структурное вхождение катионов M^{n+} в решетку перовскита, и под термином «замещение» понимается только изменение общего химического состава. Предполагается, что они могут быть распределены как внутри решетки на позициях Pb^{2+} и междоузлиях, так и в виде отдельных неперовскитных фаз.

Особенностью растворов-прекурсоров, содержащих одновременно Pb^{2+} и M^{n+} , а именно катионов лантаноидов и некоторых переходных металлов (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pt^{2+} и Y^{3+}) при $x > 0,01$, является быстрое осаждение кристаллосольватов с молекулами растворителей, иногда включающие бесконечные цепочки блоков $[PbI_3]$. Лигандами катионов M^{n+} являются кислороды молекул DMF, DMAc и DMSO. Их наличие было определено по самопроизвольному росту монокристаллов при хранении растворов в течение периода от 3 дней до месяца размером $\sim 0,15$ мм, приемлемом для выполнения рентгеноструктурного анализа. Для шести из них удалось определить кристаллические структуры, показанные на рисунке 23. Параметры элементарных ячеек представлены в таблице 7. Полученные монокристаллы кристаллосольватов имеют бледный цвет, низкую структурную размерность, не устойчивы и поэтому вряд ли могут служить как функциональные материалы, но интересны как промежуточные фазы при кристаллизации перовскитного материала.

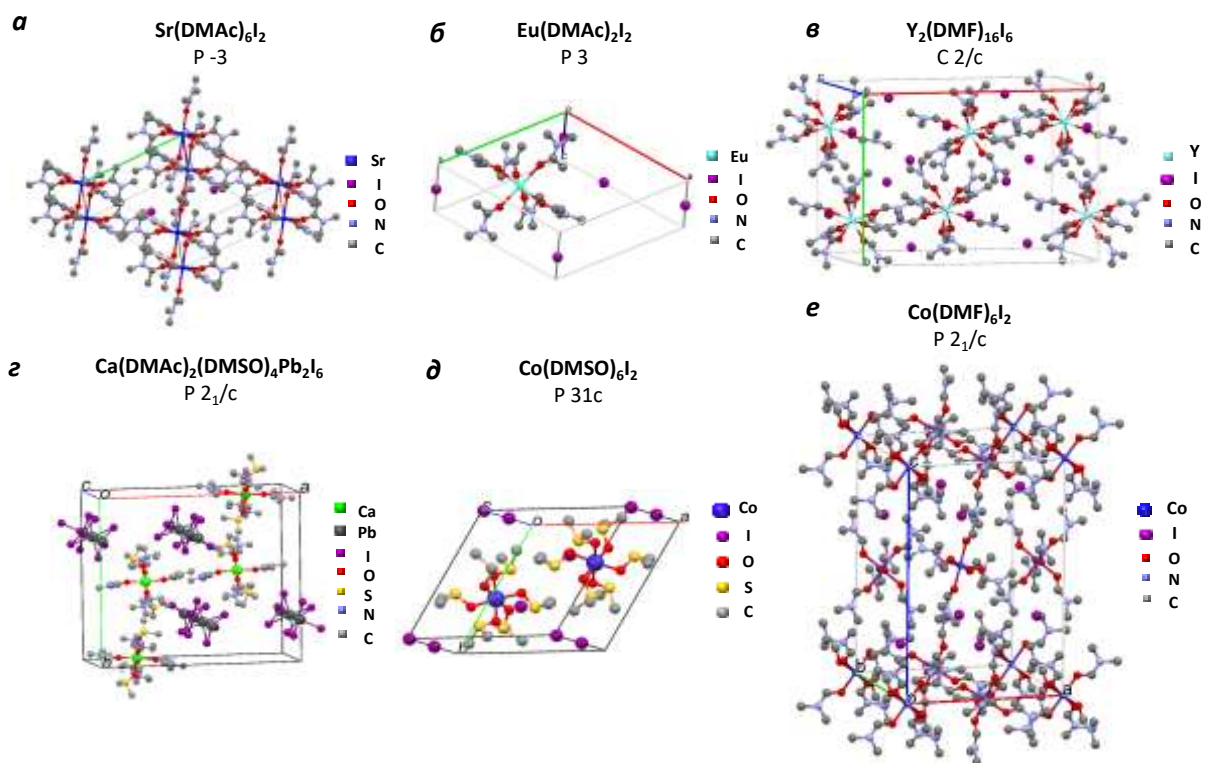


Рисунок 23 - Кристаллические структуры кристаллосольватов $\text{Sr}(\text{DMAC})_6\text{I}_2$ (а), $\text{Eu}(\text{DMAC})_2\text{I}_2$ (б), $\text{Y}_2(\text{DMF})_{16}\text{I}_6$ (в), $\text{Ca}(\text{DMAC})_2(\text{DMSO})_4\text{Pb}_2\text{I}_6$ (г), $\text{Co}(\text{DMSO})_6\text{I}_2$ и $\text{Co}(\text{DMF})_6\text{I}_2$ (е). * Атомы водорода опущены для упрощения

Таблица 7 - Кристаллографические параметры монокристаллов

Формула	$\text{Co}(\text{DMSO})_6\text{I}_2$	$\text{Ca}(\text{DMAC})_2(\text{DMSO})_4\text{Pb}_2\text{I}_6$	$\text{Sr}(\text{DMAC})_6\text{I}_2$
Цвет	Красный	Желтый	Желтый
Сингония, пр. гр.	Тригональная, P31c	Моноклинная, P2 ₁ /c	Тригональная, P-3
a, Å	11,57210(10)	24,8880(8)	12,0602(4)
b, Å	11,57210(10)	22,1779(6)	12,0602(4)
c, Å	12,3576(3)	8,1145(2)	7,1300(2)
α , °	90	90	90
β , °	90	96,663(3)	90
γ , °	120	90	120
Объем, Å ³	1433,14(4)	4448,7(2)	898,10(5)

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

Продолжение таблицы 7

Формула	$\text{Eu}(\text{DMAc})_2\text{I}_2$	$\text{Y}_2(\text{DMF})_{16}\text{I}_6$	$\text{Co}(\text{DMF})_6\text{I}_2$
Цвет	Желтый	Желтый	Красный
Сингония, пр. гр.	Тригональная, P3	Моноклинная, C 2/c	Моноклинная, P2 ₁ /c
a, Å	12,0935(6)	22,2172(11)	14,2947(4)
b, Å	12,0935(6)	15,9245(7)	10,7983(4)
c, Å	7.1307(4)	11,7060(4)	20,6437(8)
α , °	90	90	90
β , °	90	100,099(5)	92,836(3)
γ , °	120	90	90
Объем, Å ³	903,17(8)	4077,4(3)	3182,63(19)

Пленки $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ наносились сразу же после приготовления прекурсора чтобы избежать выпадения осадка кристаллосольватов. Для верификации содержания замещающего катиона в материалах использован метод ААС на примере нескольких составов $\text{MAPb}_{1-x}\text{Co}_x\text{I}_3$ ($x=0,01-0,025$), формирование пленок которых наиболее затруднено из-за низкой предельной растворимости ($x=0,025$) кристаллосольватов Co^{2+} в присутствии Pb^{2+} . Доля замещающих катионов рассчитывается как отношение концентраций катионов $C_{\text{M}^{n+}}/(C_{\text{M}^{n+}} + C_{\text{Pb}^{2+}})$ и идеально согласуется с содержанием M^{n+} в прекурсоре (рис. 24).

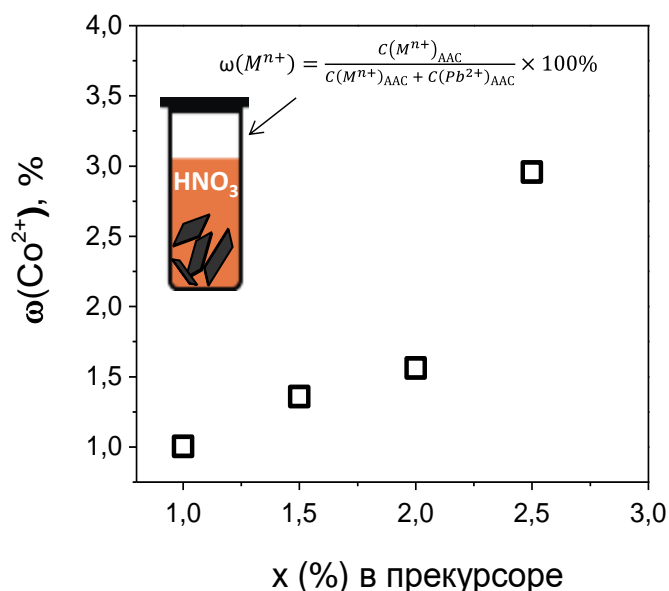


Рисунок 24 – Верификация номинального содержания Co^{2+} : уровень замещения Pb^{2+} на Co^{2+} ($\omega(\text{Co}^{2+})$) в пленочных материалах $\text{MAPb}_{1-x}\text{Co}_x\text{I}_3$, растворенных в HNO_3 , относительно содержания Co^{2+} в прекурсоре (x) *

* Пламенную атомно-абсорбционную спектрометрию выполнил к.х.н. Иванов А.В.

Степени окисления M^{n+} подтверждены методом РФЭС в свежих пленках $MAPb_{1-x}M_xI_{3}$ и соответствуют исходным значениям в MI_n , за исключением Eu^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} и Ge^{2+} которые требуют обсуждения. Катионы Eu^{2+} сосуществует в равных долях с Eu^{3+} (рис. 25а). Окислительно-восстановительная реакция из Eu^{2+} в Eu^{3+} происходит моментально в растворе прекурсора, как только в системе появляются катионы Pb^{2+} , и наблюдается визуально по появлению в желтом растворе интенсивного осадка зеленого цвета, который наблюдался также в работе [162]. Нестабильность степени окисления 2+ объясняется тем, что потенциал окисления этой пары (0,34 В [281]) самый низкий среди всех пар катионов лантаноидов M^{2+}/M^{3+} . Поэтому Eu^{2+} восстанавливает Pb^{2+} до, вероятно, металлического свинца.

В спектрах пленок $MAPb_{1-x}Bi_xI_{3}$ кроме основного сигнала Bi^{3+} найден низкоинтенсивный пик Bi^0 , который присутствует также в референсном образце $MA_3Bi_2I_9$ (рис. 25б). Следовое количество Bi^0 , вероятно, образуется как продукт деградации фаз $MAPb_{1-x}Bi_xI_3$ или $MA_3Bi_2I_9$ в условиях съемки РФЭС, так как спектры эталонных образцов BiI_3 содержат только Bi^{3+} из-за более высокой стабильности BiI_3 . Также катионы Sn^{2+} и Ge^{2+} очень нестабильны даже при кратковременном контакте с воздухом, из-за чего в спектрах РФЭС, снятых с поверхности образцов $MAPb_{1-x}Sn_xI_3$ и $MAPb_{1-x}Ge_xI_3$, наблюдаются сигналы Sn^{4+} и Ge^{4+} (рис. 25 в, г).

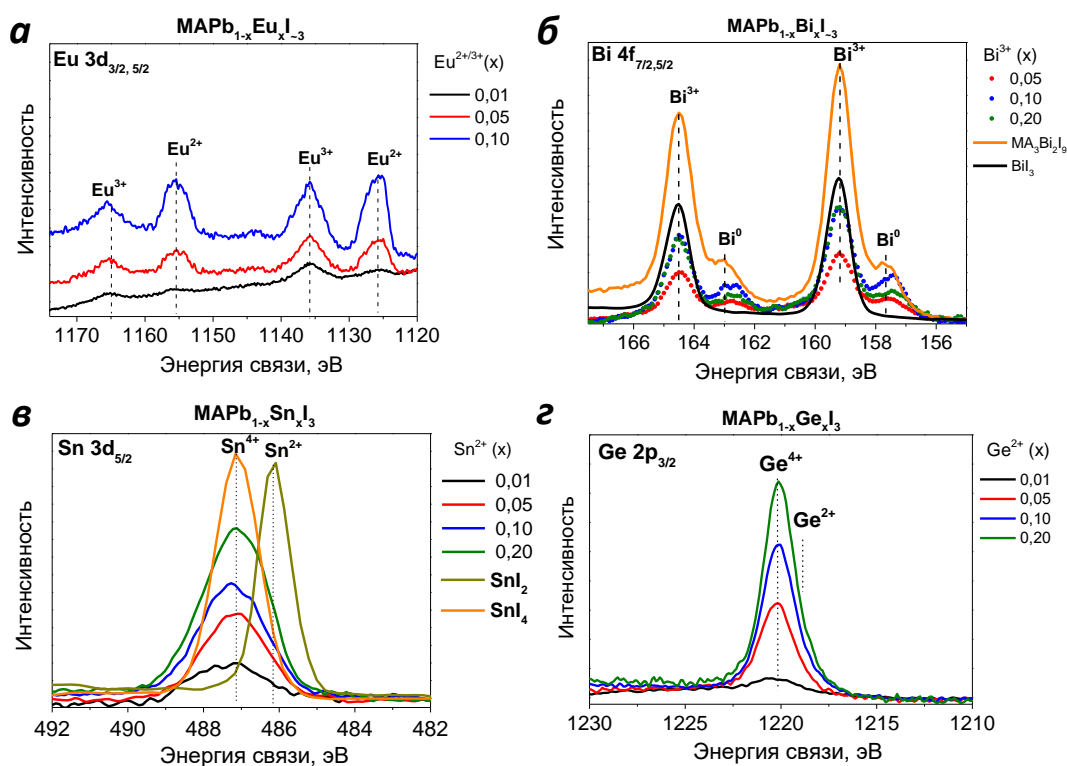


Рисунок 25 – Результаты измерений методом РФЭС свежих пленок $MAPb_{1-x}M_xI_3$ с $M=Eu^{2+}$ (а), Bi^{3+} (б), Sn^{2+} (в) Ge^{2+} (г), показывающий наличие в них двойных степеней окисления *

* 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)

3.3 $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$

3.3.1 Исследование составов на предмет образования новых фаз

Для определения включения катионов металлов в решетку перовскита мы использовали комбинацию трех методов: уточнение параметров решетки по данным РФА пленок MAPbI_3 и $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-z}$, определение оптической ШЗЗ по спектрам поглощения и длине волны максимума фотолюминесценции (ФЛ).

Включение катионов металлов в решетку перовскита более вероятно при получении материалов в виде пленок вместо порошков, так как высокая скорость их кристаллизации при применении антирастворителя в методе спин-коутинга благоприятна с точки зрения предотвращения осаждения крупных частиц комплексов M^{n+} с молекулами растворителя. Наоборот, приготовление порошков, например, вакуумным выпариванием ДМФА и NMP из прекурсора при 100°C , приводит к быстрому осаждению нежелательных комплексов.

Сначала мы определили статистический диапазон параметров элементарной ячейки для пленок чистого состава MAPbI_3 , изготовленных из 19 различных растворов, сделанных по одинаковой методике. Пленки состава MAPbI_3 хорошо описываются в рамках тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mcm$). Параметры решетки a и c варьируются соответственно в диапазонах $8,865\text{-}8,875 \text{ \AA}$ и $12,610\text{-}12,678$ (рис. 26) и согласуются с нашими данными для порошков чистого MAPbI_3 ($a=8,873$ и $c=12,662$) и ранее опубликованными данными для монокристаллов и порошков при 20°C [36; 282]

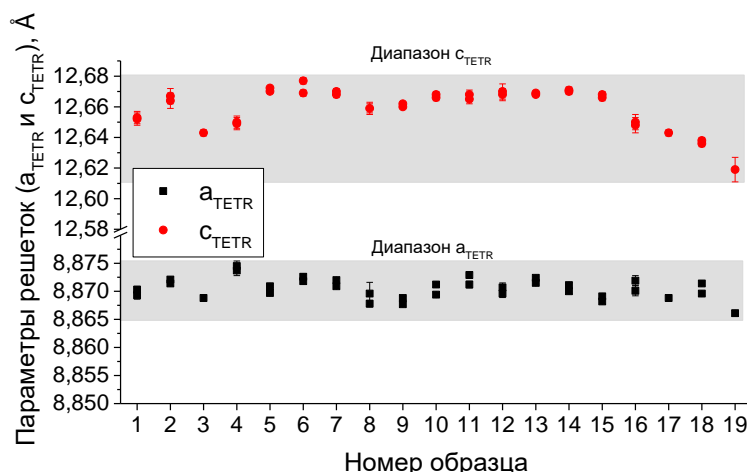


Рисунок 26 - Параметры элементарной ячейки, полученные для пленок чистого MAPbI_3 , изготовленных из 19 различных растворов одним и тем же способом. Для каждого из параметров a и c показаны по две величины, которые получены путем оценки ошибки нулевой точки, в основном вызванной смещением пленки по оси z (ZS) и соответствуют минимально и максимально возможным значениям ZS *

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

Вариация величин параметров a и c определяется отклонениями от идеальной стехиометрии перовскита и (в некоторой степени) возможными погрешностями дифракционных измерений и метода уточнения параметров решетки. Статистический диапазон коэффициента тетрагонального искажения (δ), рассчитанный для образцов чистого MAPbI_3 как $c/(a\sqrt{2})$, лежит в диапазоне от 1,008 до 1,010 и также будет использоваться далее в качестве индикатора изменений структуры, вызванных частичным замещением Pb^{2+} .

Перовскитная фаза материалов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ с любым из исследованных 31 катиона при $x=0,01-0,20$ хорошо соответствует тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mcm$). Мы начинали определять параметры составов с $x=0,20$. Использование высоких уровней замещения могло бы повысить надежность данных РФА, так как вызванные замещением изменения величин параметров решетки относительно малы. Однако мы перешли к более низким концентрациям $x=0,10, 0,05$ и $0,01$ в тех случаях, когда не удавалось избежать формирования кристаллосольватов M^{n+} с молекулами растворителей во время спин-коутинга или когда на рентгенограммах наблюдалось сильное уширение рефлексов, обусловленное низкой кристалличностью и возможным неоднородным распределением катионов металлов по решетке перовскита. Для того, чтобы наглядно показать способность катионов интегрироваться в структуру, мы собрали на рис. 27 и в таблице А.1 (Приложение А) уточненные параметры решетки для составов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ с содержанием M^{n+} (x), при котором отклонение от референсного диапазона максимально.

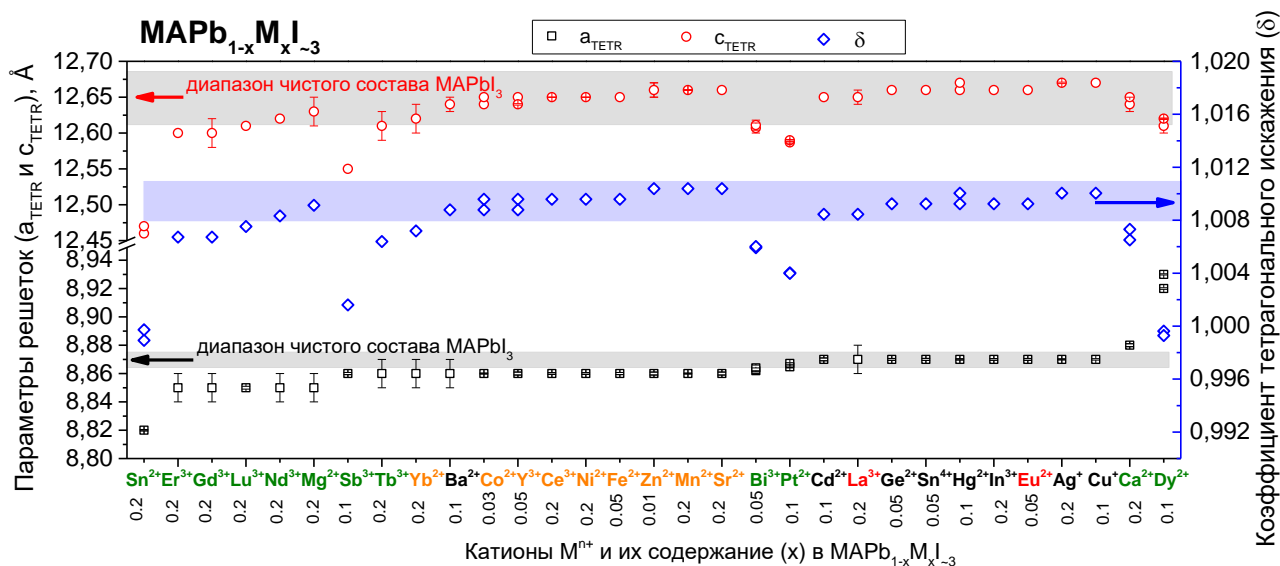


Рисунок 27 - Параметры решеток, уточненные в рамках пр. гр. $I4/mcm$, и коэффициент тетрагонального искажения δ , показанные относительно референсного диапазона для MAPbI_3 *

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

Большинство катионов металлов, использованных в данной работе, имеют ионные радиусы меньше $R_{Pb^{2+}}$, поэтому сжатие решетки можно считать признаком встраивания M^{n+} в перовскит на место Pb^{2+} . Однако ионные радиусы La^{3+} (1,03 Å) и Eu^{2+} (1,01 Å) близки к $R_{Pb^{2+}}=1,03$ Å, и, как видно из рис. 27, их присутствие не меняет параметры решетки, что оставляет неопределенность в отношении их внедрения в позиции Pb^{2+} . Параметры a_{tetr} и c_{tetr} составов $MAPb_{1-x}M_xI_{3}$ с катионами Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Hg^{2+} , In^{3+} , Ag^+ , Cu^+ и Ba^{2+} совпадают с референсами $MAPbI_3$ в пределах статистического диапазона отклонения, хотя их ионные радиусы меньше (или больше в случае Ag^+ и Ba^{2+}) чем $R_{Pb^{2+}}$. Это указывает на то, что они не включаются в решетку перовскита с достаточной регулярностью, чтобы выйти за пределы погрешности, так как их однородное распределение привело бы к сжатию решетки. Постоянство параметров a_{tetr} и c_{tetr} не исключает присутствия M^{n+} в виде точечных межузельных дефектов или примесных ионов замещения в концентрации $x \leq 0,01$. Эти выводы подтверждают два наблюдения: отсутствие зависимости параметров решетки от содержания M^{n+} в диапазоне $x=0,01-0,20$ (рис. 28) и появление рефлексов РФА примесных фаз, содержащих M^{n+} (HgI_2 и CdI_2 и новую фазу, предположительно, $MAAg_2I_3$), на рентгенограммах пленок $MAPb_{1-x}M_xI_{3}$ ($M=Hg^{2+}$, Cd^{2+} и Ag^+) (рис. 29). Красным и серым цветами отмечены соответственно статистические диапазоны погрешности a_{tetr} и c_{tetr} для референса $MAPbI_3$. Заштрихованные интервалы обозначают погрешность параметров для пленок, изготовленных из того же раствора $MAPbI_3$, который использовался для приготовления раствора прекурсора $MAPb_{1-x}M_xI_{3}$.

Напротив, для ряда катионов Sn^{2+} , Er^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Mg^{2+} , Sb^{3+} , Tb^{3+} , Bi^{3+} , Pt^{2+} , Ca^{2+} и Dy^{2+} (выделены зеленым на рис. 27a) оба параметра (a_{tetr} и c_{tetr}) или один из них выходят за пределы референсного диапазона, что является убедительным доказательством их внедрения в перовскитную структуру. Среди этих катионов Sn^{2+} ($x=0,20$) и Dy^{2+} ($x=0,10$) уменьшают коэффициент тетрагонального искажения δ от $1,009 \pm 0,001$ до 1,000, что указывает на приближение тетрагональной симметрии к кубической. Подобная, но менее выраженная тенденция к понижению δ ниже 1,006 наблюдается для Er^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} ($x=0,20$), Sb^{3+} ($x=0,10$), Bi^{3+} ($x=0,05$) и Pt^{2+} (0,10). Параметр a_{tetr} для составов с другими катионами (Yb^{2+} , Co^{2+} , Y^{3+} , Ce^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Sr^{2+} (выделен на рис. 27 оранжевым) незначительно отклоняется вниз относительно порогового значения. На этом этапе рассуждения можно только предположить, что эта группа M^{n+} может включаться в структуру до степени $x \sim 0,01$, но более точные выводы о внедрении в решетку в позиции Pb^{2+} были получены нами из оптических измерений и будут рассмотрены ниже.

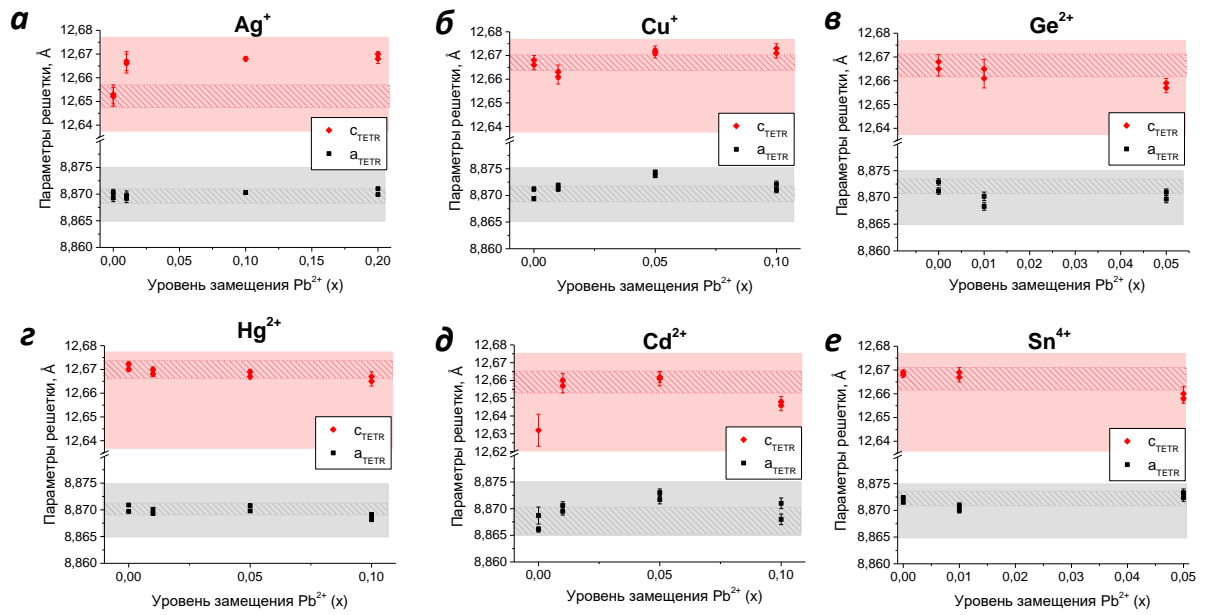


Рисунок 28 – Концентрационные зависимости параметров решетки от уровня замещения Pb^{2+} $x=0,01, 0,05, 0,10$ и $0,20$ для пленок $MAPb_{1-x}M_xI_{3-3x}$, где $M=Ag^+$ (а), Cu^+ (б), Hg^{2+} (в), Cd^{2+} (г), Ge^{2+} (д) и Sn^{4+} (е). Параметры опущены для образцов с $x=0,10$ и $0,20$, когда данные РФА имеют низкое качество из-за сильной текстуры или уширения пиков

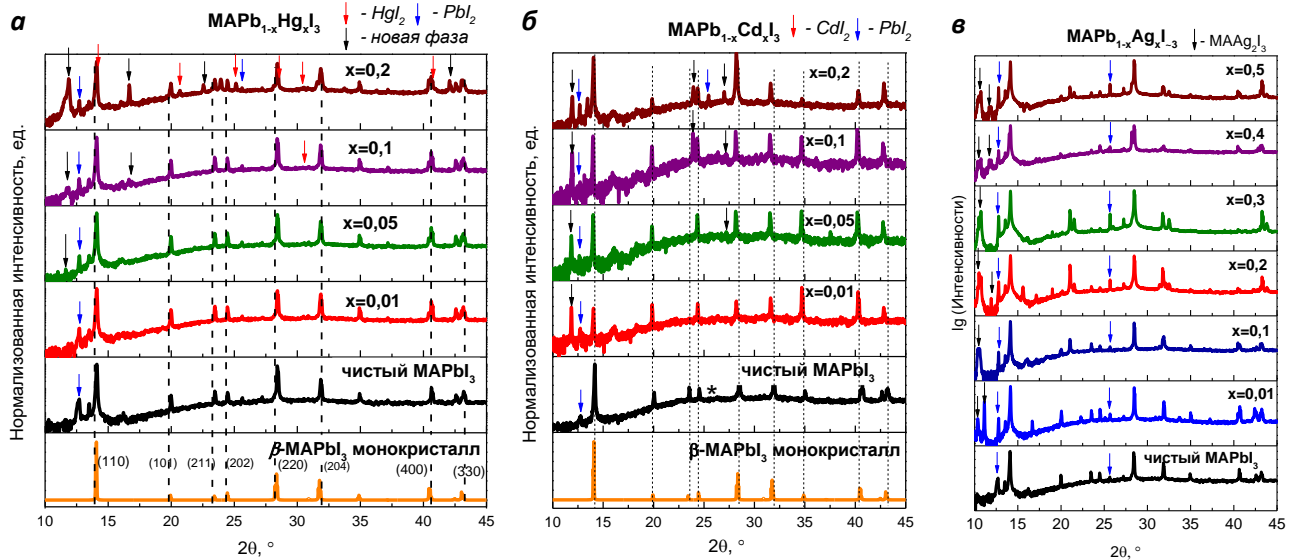


Рисунок 29 – Рентгенограммы пленок $MAPb_{1-x}Hg_xI_3$ (а) и $MAPb_{1-x}Cd_xI_3$ (б) ($x=0,01-0,2$) и $MAPb_{1-x}Ag_xI_3$ ($x=0,01-0,5$) (в), содержащие примесные фазы HgI_2 , CdI_2 и $MAAg_2I_3$

Особый интерес представляет оценка максимального уровня замещения (x_{max}), которая определялась для ряда составов исходя из зависимости параметров решеток от степени замещения M^{n+} (x). С ростом содержания Sb^{3+} параметры a_{tetr} и c_{tetr} линейно уменьшаются, то есть их изменение происходит по закону Vegarda во всем исследуемом диапазоне ($x=0,01-0,10$), что свидетельствует о том, что ионы Sb^{3+} встраиваются в решетку в полной степени и их предельное истинное содержание в структуре перовскита может достигать $x=0,10$ (рис. 30а). Руководствуясь известным ранее фактом о полной структурной заменимости Pb^{2+} на Sn^{2+} [157], на рис. 30а мы сравнили наклоны линейных зависимостей a_{tetr} и c_{tetr} от x для пары Sb^{3+} и Sn^{2+} .

Их схожесть обоснована близостью радиусов. В случае $\text{MAPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{I}_3$ линейность теряется при $x=0,05$, однако параметры максимально отклоняются при $x=0,10$. Отсюда можно утверждать, что x_{max} в случае Bi^{3+} немного выше 0,05. Таким образом, катионы Bi^{3+} и Sb^{3+} занимают позиции Pb^{2+} в достаточно высоких концентрациях, что объясняется изоэлектронностью пар $\text{Pb}^{2+}/\text{Bi}^{3+}(5d^{10}6s^2)$ и $\text{Sn}^{2+}/\text{Sb}^{3+}(4d^{10}5s^2)$.

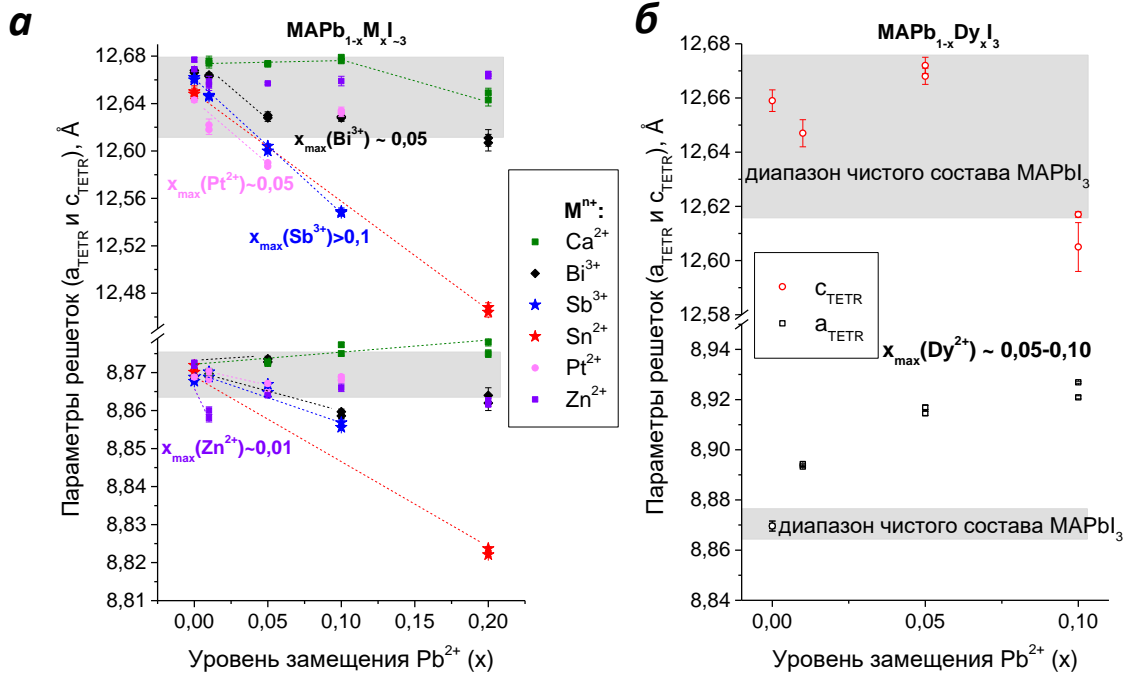


Рисунок 30 - Зависимость параметров элементарных ячеек от уровня замещения Pb^{2+} для пленок $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$; $x = 0,01, 0,05, 0,10$ и $0,20$) (а) и $\text{MAPb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{I}_3$ ($x = 0,01, 0,05$ и $0,10$) (б)

Значительное уменьшение параметра c_{tet} было вызвано внедрением катионов Pt^{2+} ($R_{\text{Pt}^{2+}} = 0,80 \text{ \AA}$) при $x=0,01$ и $0,05$ (рис. 30а). Более высокая степень внедрения Pt^{2+} ограничена низкой растворимостью кристаллосольватов Pt^{2+} с молекулами растворителя. Дополнительным фактором могла быть релаксация решетки с образованием вторичной фазы, как было показано в публикации на примере катионов щелочноземельных металлов [98]. Внедрение катионов Pt^{2+} совпадает с близостью электроотрицательностей Pt^{2+} и Pb^{2+} по шкале Полинга ($\chi_{\text{Pt}} = 2,28$ и $\chi_{\text{Pb}} = 2,33 \text{ эВ}^{-1/2}$).

Если мы обратимся к катионам M^{n+} , внедрение которых приводит к малым изменениям параметров, то увидим, что их отклонение начинается с низких степеней замещения, например, $x=0,01$ в случае Zn^{2+} ($R_{\text{Zn}^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$), из-за сильного отличия радиусов Zn^{2+} и Pb^{2+} или отклонение может быть заметно только при $x=0,20$, как в случае Ca^{2+} ($R_{\text{Ca}^{2+}} = 0,92 \text{ \AA}$), из-за малого отличия радиусов Ca^{2+} и Pb^{2+} (рис. 30а).

В отличие от сжатия решетки большей частью заместителей, катионы Dy^{2+} ($x=0,10$) расширяют объем элементарной ячейки с 995 до 1003 \AA^3 , что также видно по сильно

выраженному росту a_{tetr} (рис. 30б). Катионы Dy^{2+} не могут расширять решетку, занимая тетраэдрические пустоты структуры перовскита, поскольку ему присущи координационные числа (КЧ) 6, 7 и 8. Можно утверждать, что радиус Dy^{2+} в полученных структурах может быть больше, чем у Pb^{2+} за счет высокой степени ионности связи Dy-I, что является следствием большого отличия электроотрицательностей Dy^{2+} и I ($\Delta\chi$ для всех пар M-I представлено в табл. 6). По разным данным, $R_{\text{Dy}^{2+}}$ колеблется от 0,97 и 1,07 Å (КЧ=6) до 1,19 Å (КЧ=8) [33; 34]. Кроме того, этот катион отличается от других катионов лантаноидов, внедряющихся в структуру MAPbI_3 , степенью окисления 2+. Таким образом, сочетание низкой степени окисления, ионности связей Dy-I и КЧ выше 6 может привести к увеличению радиуса Dy^{2+} выше $R_{\text{Pb}^{2+}}$ и, как следствие, к расширению элементарной ячейки. Зависимость определенных параметров решетки $\text{MAPb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{I}_3$ от x не является линейной из-за неконтролируемого осаждения в растворе прекурсора и достигает насыщения при $x=0,10$ на стадии полного перехода от тетрагональной к псевдокубической симметрии, поэтому можно предположить, что x_{max} для Dy^{2+} составляет от 0,05 до 0,10.

Следует отметить, что с повышением концентрации Bi^{3+} наблюдается ярко выраженный рост уширения дифракционных рефлексов, на основе которого методом Вильямсона-Холла с поправкой на LaV_6 была найдена монотонная зависимость микронапряжений решетки от x , что указывает на сильно неоднородное включение катионов Bi^{3+} , приводящее к широкому распределению / разбросу локальных параметров решетки (рис. 31).

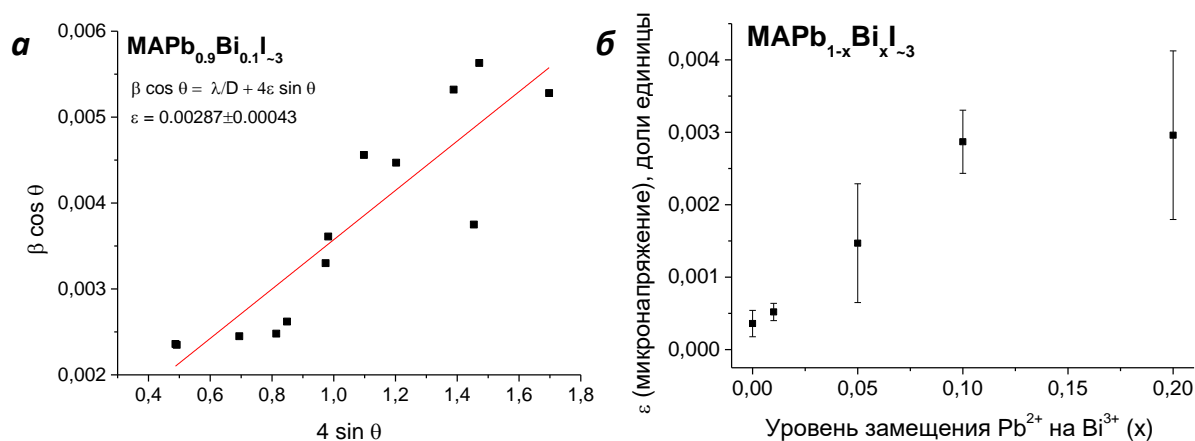


Рисунок 31 - Анализ данных РФА методом Вильямсона-Холла на примере состава $\text{MAPb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{I}_{-3}$ (микронапряжение (ϵ) определяется из наклона зависимости $\beta^* \cos \theta$ от $4^* \sin \theta$, где β — ширина на полувысоте) (а) и зависимость микронапряжения перовскитной структуры материалов $\text{MAPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{I}_{-3}$ от степени замещения Pb^{2+} (б)

Со всеми катионами металлов M^{n+} были сделаны пленки $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$, обладающие минимальным рассеиванием света для измерения их спектров поглощения в УФ-видимой (UV-vis) области, что позволило выявить влияние модификации состава на изменение ШЗЗ,

используя графики Тауца, и, таким образом сделать вывод о встраивании M^{n+} в структуру перовскита. Для этого использовался вариант формулы Тауца для прямозонных ПП:

$$(\alpha hv)^2 = const \times (hv - E_g),$$

где α – коэффициент поглощения;

hv – энергия фотона.

Коэффициент α выражается из закона Бугера-Ламберта-Бера как

$$\alpha = 2,303 * A/d,$$

где A - оптическая плотность, выражаемая как $A = -\lg(\frac{I}{I_0})$;

d – толщина пленки.

Поэтому формулу Тауца можно записать в другом варианте:

$$(2,303 \times Ahv/d)^2 = const \times (hv - E_g),$$

Или в другом виде, заменив константу:

$$(Ahv)^2 = const' \times (hv - E_g).$$

Значение E_g определялось экстраполяцией линейного участка зависимости $(Ahv)^2$ от hv .

На рисунке 32а показан пример смещения низкоэнергетического края полосы поглощения составов $MAPb_{1-x}Gd_xI_3$ влево при увеличении x от 0 до 0,20. Таким образом, расположение Gd^{3+} в позициях Pb^{2+} подтверждается не только изменением параметров решетки, но и постепенным расширением запрещенной зоны от 1,60 до 1,68 эВ. Если присутствие катионов металлов в высокой концентрации не приводит к полному тушению фотолюминесценции пленок, то изменение ШЗЗ всегда сопровождается смещением длины волны максимума ФЛ за пределы статистически определенного нами референсного диапазона, характерного для чистого $MAPbI_3$ (771-785 нм, или 1,608-1,580 эВ). Действительно, на рисунке 32б видно, что положение максимума ФЛ пленок $MAPb_{1-x}Gd_xI_3$ имеет тенденцию к смещению в сторону коротких длин волн до 757 нм, или 1,638 эВ. Аналогичная тенденция изменения ШЗЗ наблюдается также в случае других катионов лантаноидов, использованных в данной работе, за исключением $Eu^{2+/3+}$, Dy^{2+} и Yb^{2+} (рис. 33 и 34). Спектры поглощения и ФЛ пленок $MAPb_{1-x}M_xI_3$ ($x=0-0,20$), а также графики Тауца для полного ряда катионов металлов представлены на рисунках 33-37.

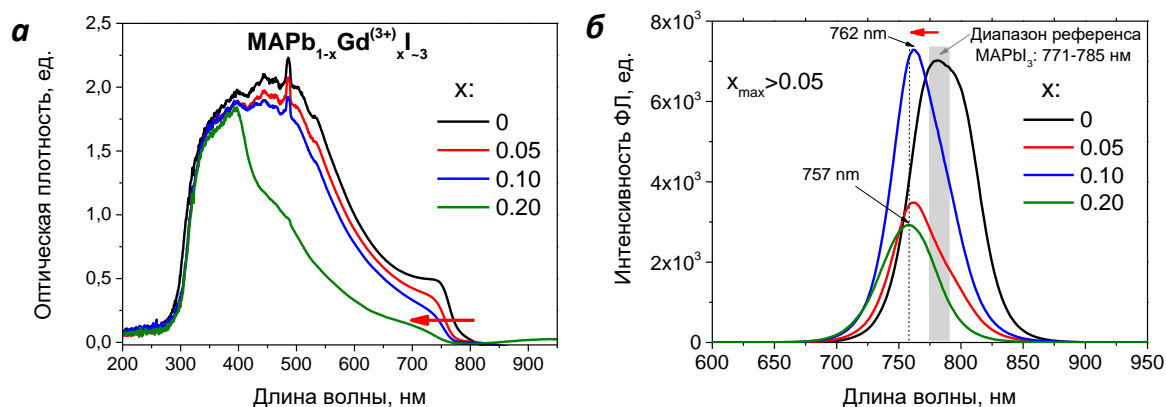


Рисунок 32 – Пример выявления внедрения катиона металла в структуру перовскита по анализу оптоэлектронных свойств: спектры поглощения (а) и ФЛ (б) пленок $\text{MAPb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{I}_{3}$ при $x=0$, 0,05, 0,10, и 0,20

В случае неоднородного распределения катионов M^{n+} в пределах зерен или всего материала значение ШЗЗ, извлекаемое из графиков Тауца, относится к доминирующему составу из распределения. Однако, при тщательном рассмотрении динамики спектров ФЛ, например, в случае лантаноидов и щелочноземельных металлов (рис. 33 и 35), практически всегда наблюдается немонотонный сдвиг длины волны максимума ФЛ относительно x , что должно быть связано с неоднородным распределением M^{n+} . Очевидно, что следовое количество материала с составом, испускающим высокоинтенсивный сигнал ФЛ, может перекрывать сигнал, исходящий от остаточной области. Как частный случай, такой сценарий возможен, если происходит тушение сигнала ФЛ доменов материала, наиболее насыщенных M^{n+} . Тем не менее, сам факт смещения длины волны максимума ФЛ служит дополнительным подтверждением возможности внедрения M^{n+} .

На рисунке 38а представлена диаграмма, суммирующая полученные значения ШЗЗ, из анализе края полос поглощения методом Тауца для всех составов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3}$ с 31 катионом M^{n+} . Степень замещения Pb^{2+} , при которой теряется концентрационная зависимость ШЗЗ, указывает на предельное насыщение решетки примесью M^{n+} . Проведя таким образом оценку для ряда лантаноидов было найдено, что x_{max} для Gd^{3+} составляет $\sim 0,20$, x_{max} для Ce^{3+} составляет $\sim 0,10$ и x_{max} для La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} и Lu^{3+} составляет $\sim 0,05$.

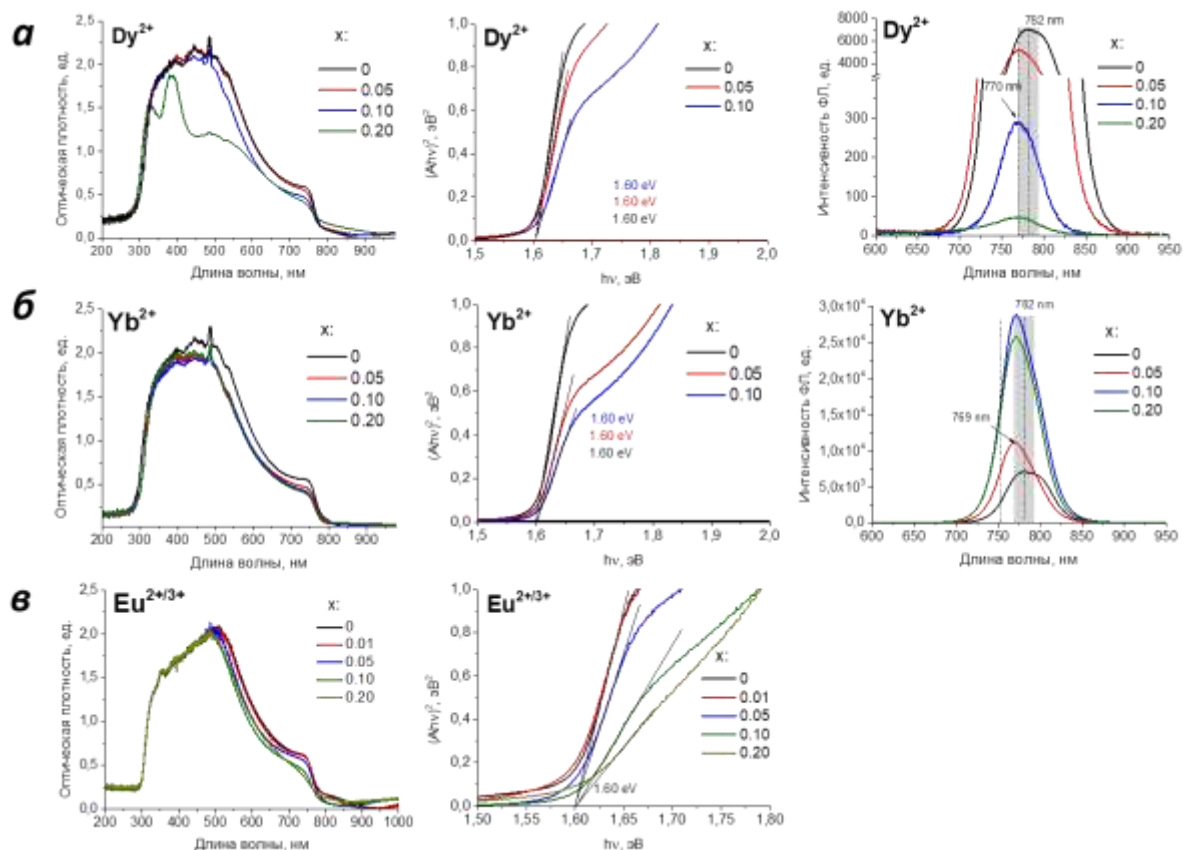


Рисунок 33 - Спектры поглощения, построенные на их основе графики Тауца, а также спектры ФЛ составов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($x=0,05-0,20$), содержащих катионы лантаноидов, не оказывающие влияние на ШЗЗ референса MAPbI_3 ($\text{M}=\text{Eu}^{2+/3+}$, Dy^{2+} и Yb^{2+})

Применив подобный анализ для составов с остальными M^{n+} , мы выделили следующий ряд катионов металлов, включающихся в позицию решетки на место Pb^{2+} : Mg^{2+} ($R=0,75 \text{ \AA}$; $x_{\text{max}}\sim 0,05$) and Ca^{2+} ($R'=0,92 \text{ \AA}$; $x_{\text{max}}\sim 0,05$) среди катионов щелочноземельных металлов, Co^{2+} ($R=0,75 \text{ \AA}$; $x_{\text{max}}\sim 0,03$) среди катионов d-переходных металлов, Zn^{2+} ($R=0,74 \text{ \AA}$, $x_{\text{max}}\sim 0,01$), Bi^{3+} ($R'=0,79 \text{ \AA}$, $0,05 < x_{\text{max}} < 0,10$) и Sn^{2+} ($R'=0,97 \text{ \AA}$, $x_{\text{max}} > 0,20$) среди катионов постпереходных металлов, а также Ge^{2+} ($R=0,77 \text{ \AA}$, $x_{\text{max}}\sim 0,03$) и Sb^{3+} ($R=0,76 \text{ \AA}$, $x_{\text{max}} > 0,20$) среди катионов полуметаллов.

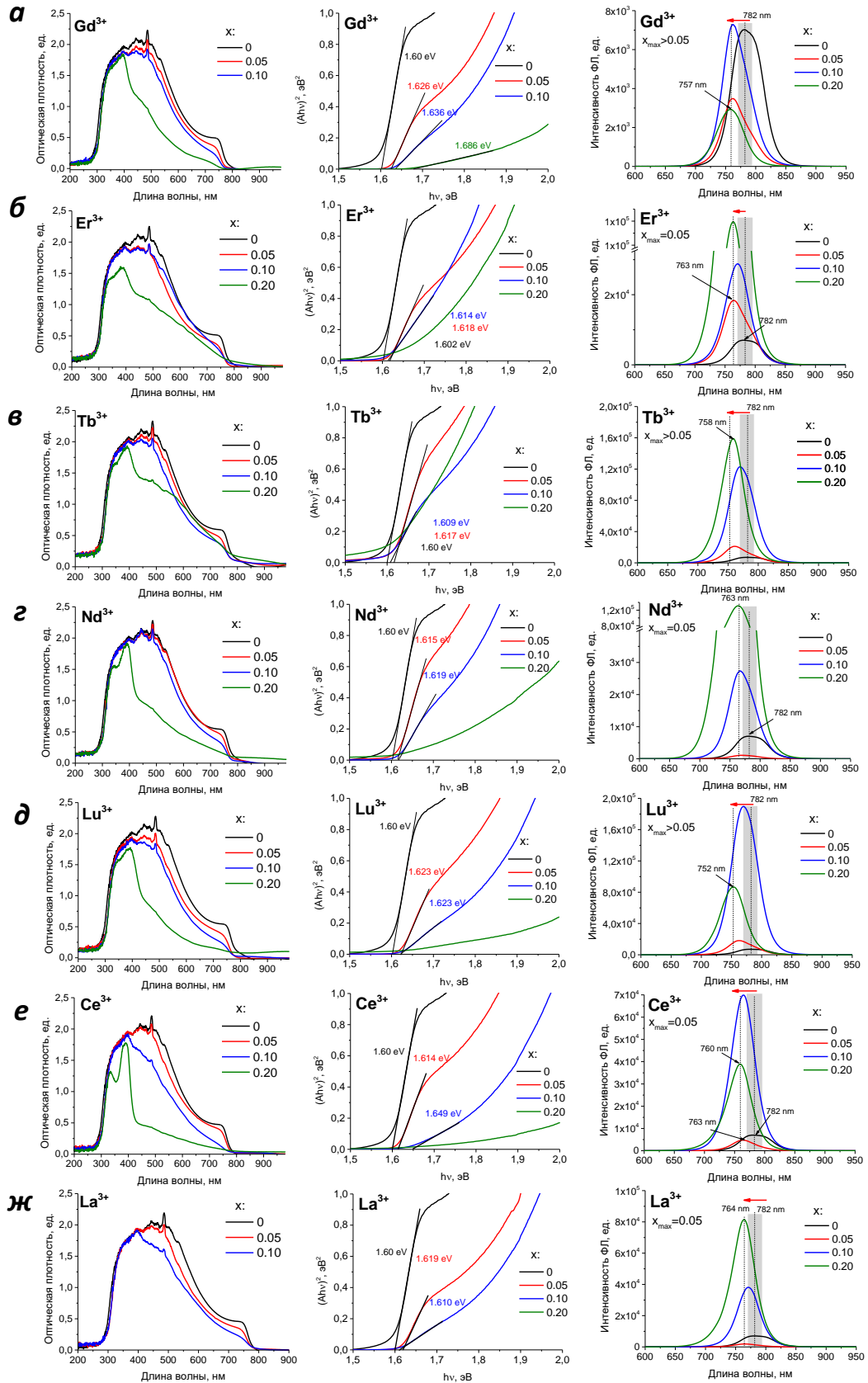


Рисунок 34 - Спектры поглощения, построенные на их основе графики Тауца, а также спектры ФЛ составов MAPb_{1-x}M_xI₃ (x=0,05-0,20), содержащих катионы лантаноидов, приводящих к увеличению ПЗЗ относительно референса MAPbI₃:M=Gd³⁺ (а), Er³⁺ (б), Tb³⁺ (в), Nd³⁺ (г), Lu³⁺ (д), Ce³⁺ (е) и La³⁺ (ж)

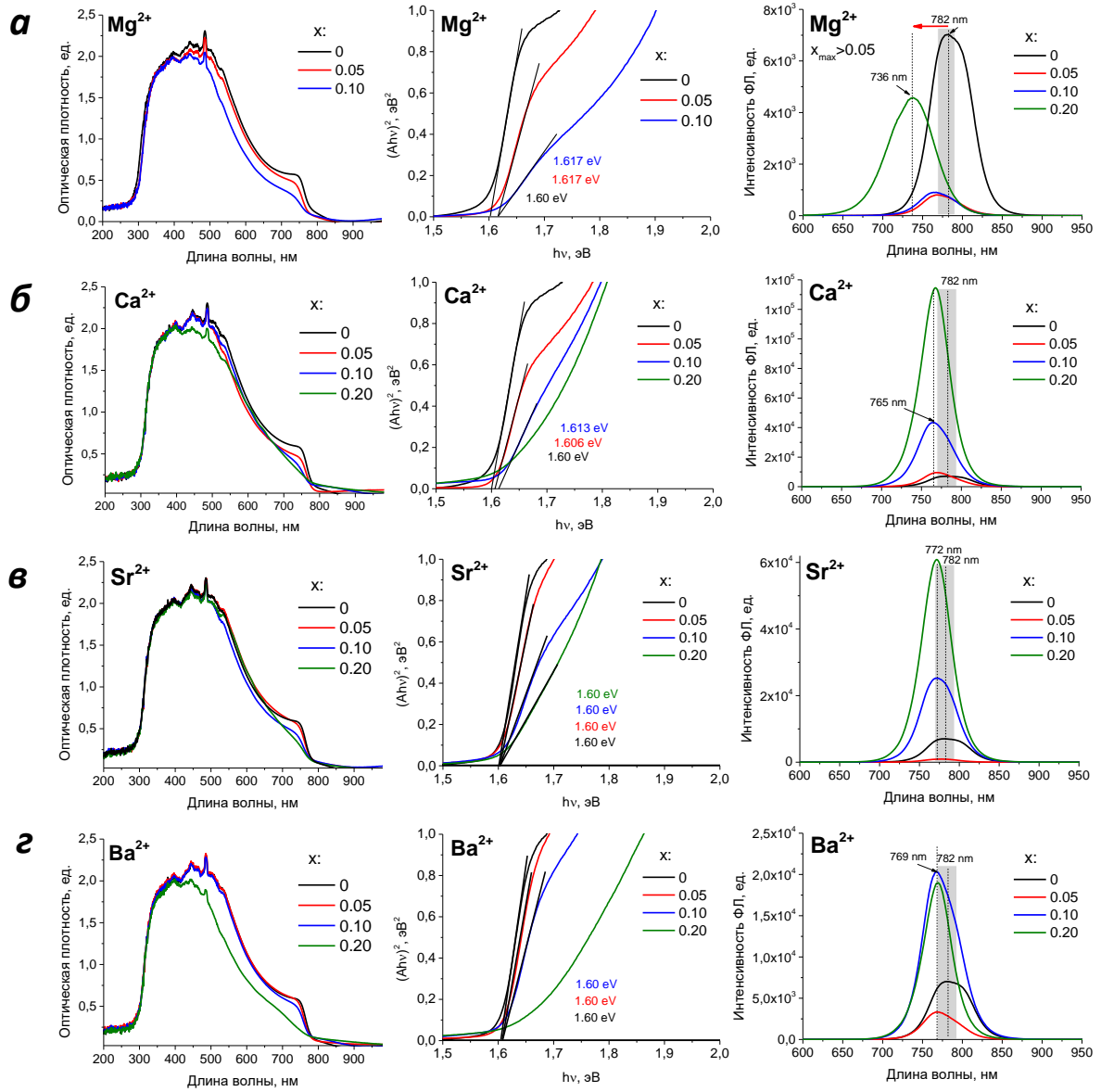


Рисунок 35 - Спектры поглощения, построенные на их основе графики Тауца, а также спектры ФЛ составов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ ($x=0,05-0,20$), содержащих катионы щелочноземельных металлов: $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ и Ba^{2+} . Среди них Mg^{2+} и Ca^{2+} приводят к увеличению ШЗЗ

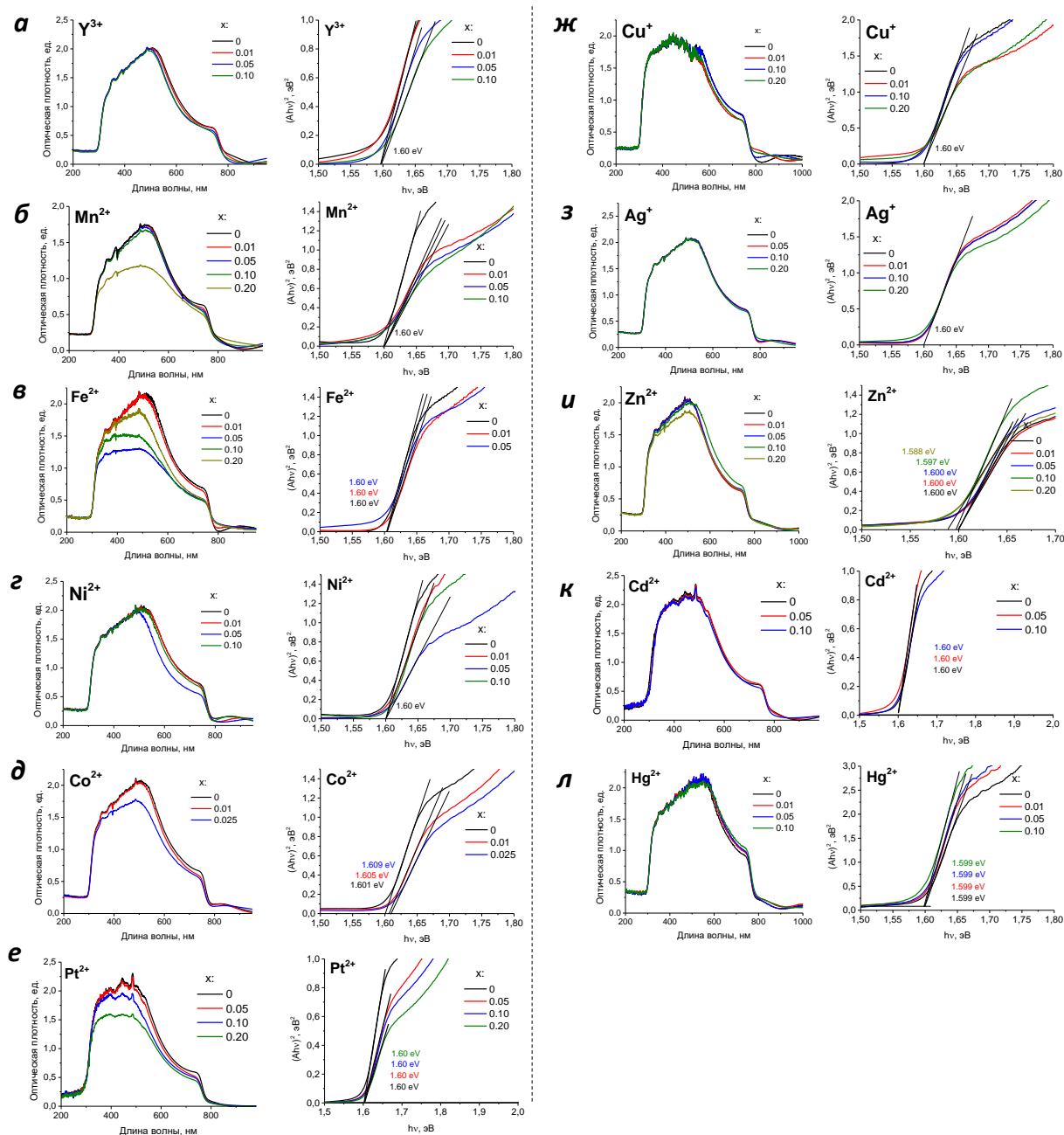


Рисунок 36 – Спектры поглощения и построенные на их основе графики Тауца составов MAPb_{1-x}M_xI₃ (x=0,05-0,20), содержащих катионы d-переходных металлов: M=Y³⁺ (а), Mn²⁺ (б), Fe²⁺ (в), Ni²⁺ (г), Co²⁺ (д), Pt²⁺ (е), Cu⁺ (ж), Ag⁺ (з), Zn²⁺ (и), Cd²⁺ (к) и Hg²⁺ (л). Среди них Co²⁺ и Zn²⁺ приводят к малому изменению ШЗЗ относительно референса MAPbI₃

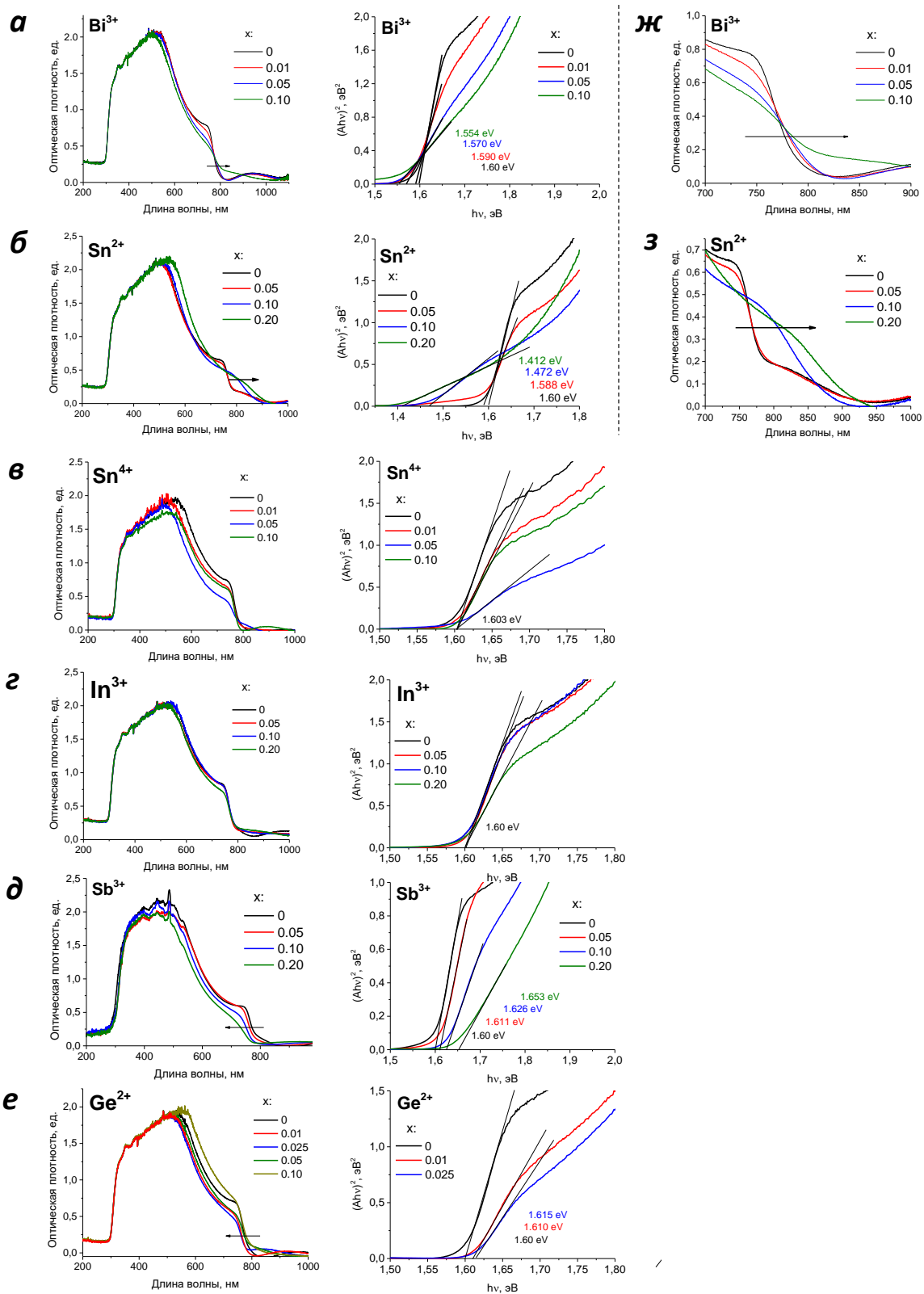


Рисунок 37 - Спектры поглощения и построенные на их основе графики Тауца составов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($x=0,05-0,20$), содержащих катионы постпереходных металлов $\text{M} = \text{Bi}^{3+}$ (а), Sn^{2+} (б), Sn^{4+} (в) и In^{3+} (г), а также полуметаллов Sb^{3+} (д) и Ge^{2+} (е). Увеличенные фрагменты спектров поглощения вблизи края полосы при $\text{M} = \text{Bi}^{3+}$ (ж) и Sn^{2+} (з). Катионы Bi^{3+} и Sn^{2+} уменьшают ШЗЗ, тогда как Sb^{3+} и Ge^{2+} увеличивают ШЗЗ

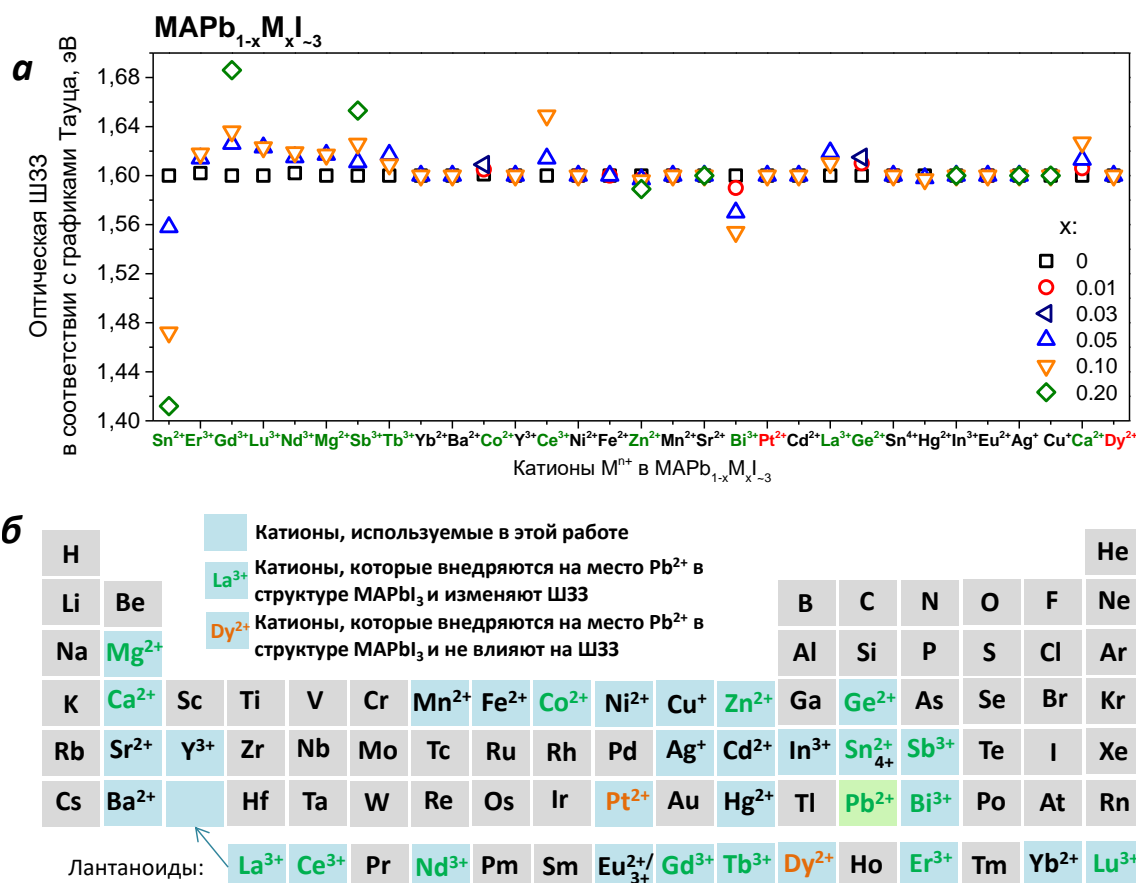


Рисунок 38 – Значения ШЗЗ для составов MAPb_{1-x}M_xI₃ (x=0,05-0,20) с 31 катионом металлов Mⁿ⁺, полученные из графиков Тауца (а). Обобщение по внедрению Mⁿ⁺ в решетку перовскита, полученное согласно нашим оптическим и структурным данным и представленное с использованием периодической системы Д.И. Менделеева (б)

Если большинство заместителей Pb²⁺ способствуют росту ШЗЗ при внедрении в структуру MAPbI₃, то динамика ее изменения в случае Bi³⁺ и Zn²⁺, наоборот, напоминает Sn²⁺, то есть они уменьшают ШЗЗ. Динамика изменения ШЗЗ составов MAPb_{1-x}Bi_xI₃ согласуется с литературными данными о возможности включения Bi³⁺ в структуру MAPbBr₃ [283].

Таким образом, анализ спектров поглощения (UV-vis) и ФЛ позволил нам подтвердить наличие в решетке перовскита Er³⁺, Tb³⁺, Gd³⁺, Nd³⁺, Sb³⁺, Sn²⁺, Bi³⁺, Mg²⁺ и Ca²⁺ и дополнить этот ряд сложно внедряющимися катионами (Zn²⁺, Co²⁺, Ge²⁺) и катионами лантаноидов (La³⁺ и Ce³⁺), радиусы которых близки с R_{Pb2+}.

Исключениями являются только катионы Pt²⁺ и Dy²⁺, присутствие которых изменяет симметрию и параметры элементарной ячейки, но в пределах погрешности нет признаков изменения ШЗЗ. Тем не менее это замечание не является противоречием, так как такой сценарий возможен, если орбитали Pt²⁺ и Dy²⁺ вносят нетипичный по сравнению с другими заместителями вклад в электронную зонную структуру полученных ПП.

Оптические и структурные данные для пленок состава $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ с 31 катионом металла графически обобщены на рисунке 38б с использованием периодической системы Д.И. Менделеева. Можно обозначить пределы следующих величин для полученного ряда катионов металлов, способных встраиваться в MAPbI_3 : ионного радиуса, октаэдрического фактора (μ) и разности электроотрицательностей $\Delta\chi$: $R=0,74-1,07 \text{ \AA}$, $\mu=0,34-0,49$ и $\Delta\chi=0,38-1,66 \text{ эВ}^{-1/2}$. Геометрическое соответствие катионов Bi^{3+} , Sb^{3+} , Ca^{2+} , Ce^{3+} и La^{3+} для структурной замены Pb^{2+} было предсказано ранее по расчетам радиусов сферических доменов полиэдров Вороного-Дирихле [280].

Доля катионов M^{n+} , которая не входит в состав фаз $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$, должна скапливаться в виде соединений MI_n , $\text{MAM}^{(2+)}\text{I}_3$ или $\text{MA}_3\text{M}^{(3+)}\text{I}_9$ по аналогии с известными фазами MAsI_3 [284] и $0\text{D}/2\text{D}-\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ [262]. Нам удалось косвенно подтвердить присутствие вторичных фаз, содержащих Ge^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} и Cd^{2+} , с помощью РФЭС поверхности пленок общего состава $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$: на рисунке 39 показано увеличение атомного отношения $\text{I}:\text{Pb} > 3:(1-x)$, что свидетельствует насыщении поверхности пленки примесными катионами M^{n+} .

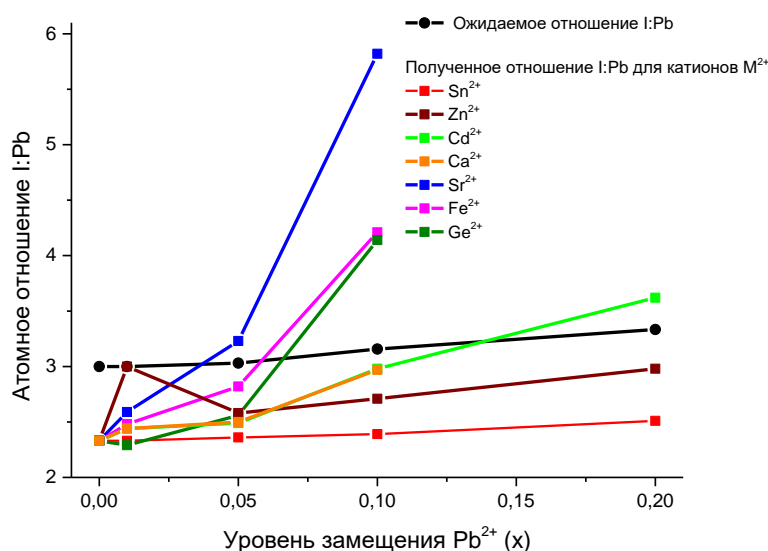


Рисунок 39 – Количественное отношение атомов I:Pb на поверхности пленок $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ по данным РФЭС

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 являются принципиально важны дальнейшей разработки новых материалов и получены впервые для такого широкого ряда составов.

3.3.2 Исследование фотостабильности пленок

Следующим этапом исследования было выявление влияния различных катионов металлов в пленках $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$ на фотостабильность, чтобы выявить наиболее перспективные составы и установить взаимосвязь между локализацией M^{n+} и стабилизирующей активностью.

Фотостабильность составов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$ исследовалась для тонких пленок толщиной ~ 100 нм на стекле, чтобы исключить влияние прилежащих слоев в составе ПСБ на кинетику деградации. Для систематического изучения полного ряда катионов была выбрана концентрация $x=0,01$, что обосновано тем, что для большинства катионов этот состав $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{3-x}$ обеспечивает $>90\%$ относительно эффективности ПСБ, характерной для немодифицированного перовскита, что будет показано далее. Пленки $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{3-x}$ подвергались воздействию светом (85 мВт/см^2 при $32 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере N_2 в течение >400 ч) (рисунок 40а).

Динамику деградации пленок $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$ отслеживали путем периодического измерения спектров оптического поглощения. Для сравнения результатов, полученных для различных составов, была использована оптическая плотность при длине волны 460 нм, нормализованная на начальную величину (A_t/A_0).

Эффект катионов металлов на фотостабильность перовскитных материалов хорошо виден при сравнении результатов, полученных для референсных образцов MAPbI_3 [286] и составов с Y^{3+} и Fe^{2+} . Действительно, происходит быстрый спад оптической плотности $\text{MAPb}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{I}_{3-x}$ (рис. 40б) относительно референса (рис. 40в), после чего через 300 ч следует «насыщение» за счет полного разложения перовскита и образования PbI_2 . Наоборот, состав $\text{MAPb}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{I}_3$ значительно стабильнее и испытывает малое снижение оптической плотности при 460 нм и практическое его отсутствие при 700 нм (рис. 40г).

Для сравнения влияния каждого из 31 катионов на фотостабильность перовскитных материалов на рисунке 40д показаны величины $A_{430 \text{ ч}}/A_0$ для пленок $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{3-x}$, которые представляют собой нормализованную на начальное значение остаточную оптическую плотность при 460 нм после ~ 430 ч облучения светом. Мы разделили весь массив катионов на три группы по принципу их стабилизирующего действия относительно референса MAPbI_3 . Первая группа на рисунках рис. 40д и 40ж выделена зеленым и включает катионы, которые стабилизируют перовскитный материал на основе MAPbI_3 : это Cd^{2+} , Fe^{2+} , Er^{3+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$, Hg^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Ag^+ и Sn^{4+} . Наоборот, Lu^{3+} , Yb^{2+} , Sb^{3+} и Y^{3+} ускоряют разложение (выделены красным). Влияние остальных катионов на фотостабильность перовскитных пленок не наблюдается в пределах погрешности.

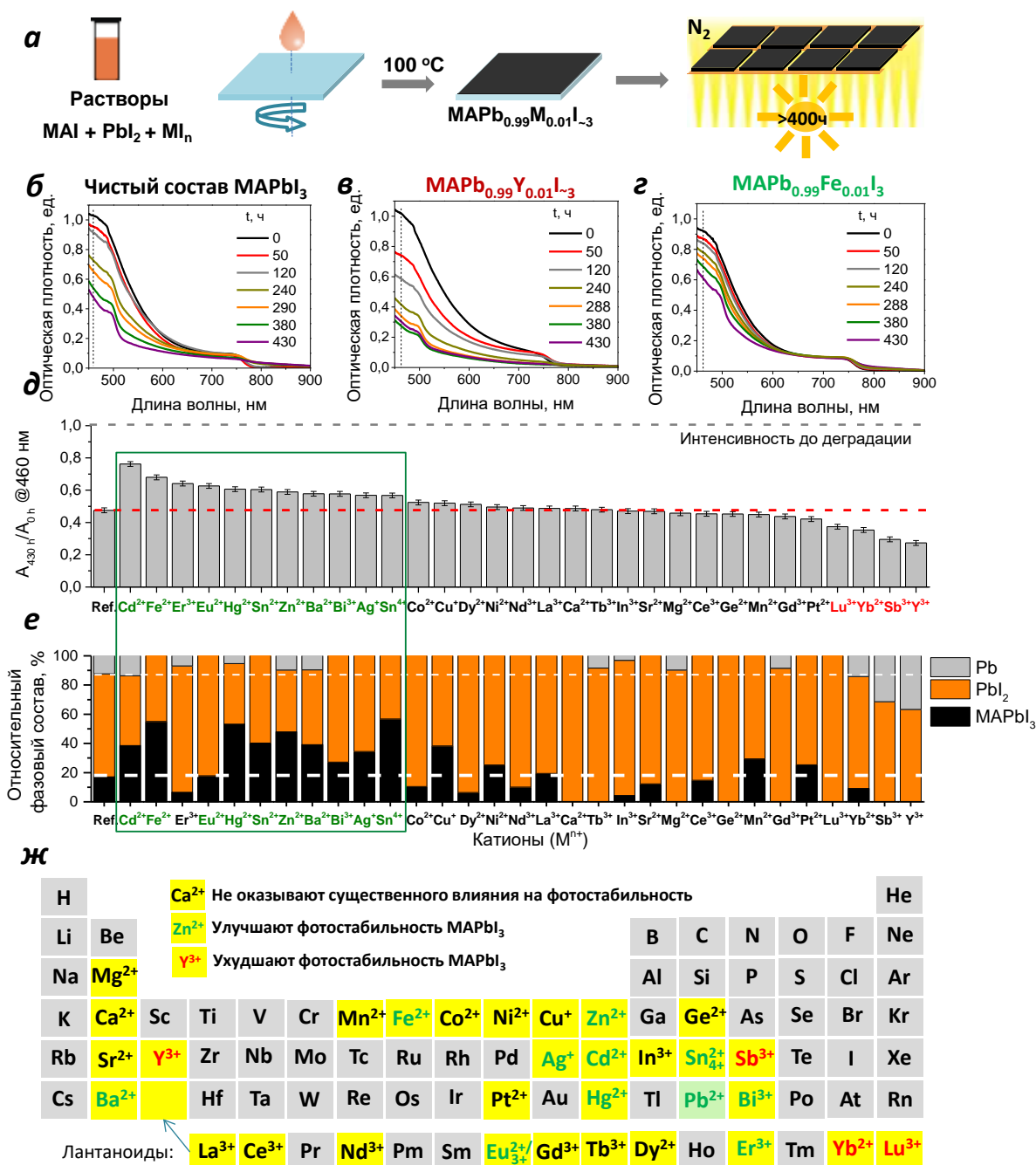


Рисунок 40 - Стадии изготовления пленок $\text{MAPb}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{I}_{3-x}$ для облучения светом: нанесение из раствора на спин-коутере, отжиг и непрерывное облучение светом (а). Эволюция спектров поглощения (UV-vis) на примере пленок MAPbI_3 (б), $\text{MAPb}_{0.99}\text{Y}_{0.01}\text{I}_3$ (в) и $\text{MAPb}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{I}_3$ (г). Нормализованная оптическая плотность при 460 нм ($A_{460 \text{ ч}}/A_{0 \text{ ч}}$) (д). Относительный фазовый состав пленок $\text{MAPb}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{I}_{3-x}$ после 430 ч облучения светом (е). Катионы M^{n+} , улучшающие фотостабильность MAPbI_3 (показаны с использованием периодической системы Д.И. Менделеева) (ж)

Зависимость величины A/A_0 от общей дозы облучения, полученной пленками $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$, хорошо описывается линейной зависимостью. Следовательно, вызванное светом разложение перовскитной пленки представляется фотохимической реакцией нулевого порядка ($n=0$) с постоянной скоростью $v = d(A/A_0)/dt = k$, где константу скорости (k) можно получить из наклона полученных линейных зависимостей (рис. 41 и табл. 8).

В таблице 8 представлены соответствующие константы и отношение их величин для $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ и MAPbI_3 ($k/k_0=v/v_0$). Для примера, катионы Cd^{2+} ($x=0,01$) замедляют разложение MAPbI_3 и $v_{\text{Cd}^{2+}}/v_{\text{MAPbI}_3}=0,44\pm 0,06$. Кинетика фотодеградации пленок $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ не отличается от MAPbI_3 при температурах выше 95°C (рис. 42), однако стабилизирующий эффект хорошо проявляется при 85°C : например, для системы $\text{MAPb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{I}_{-3}$ отношение $v_{\text{Eu}^{2+}}/v_{\text{MAPbI}_3}$ составляет $0,66\pm 0,04$.

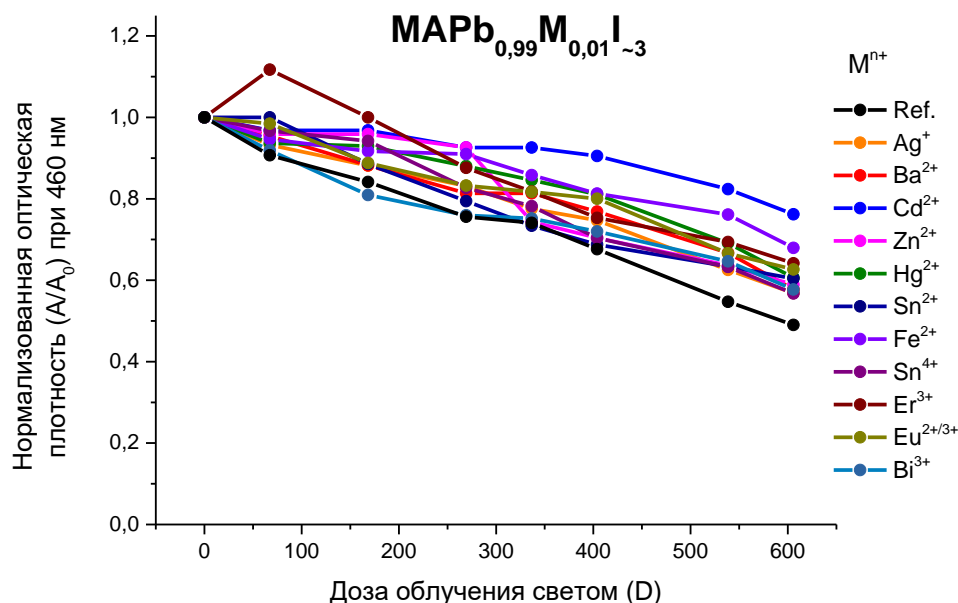


Рисунок 41 – Кинетические кривые деградации лучших составов $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ и референсного состава MAPbI_3 представленные через эволюцию A_t/A_0 при 460 нм в зависимости от общей полученной дозы облучения D (85 ± 3 мВт/см², $T=32\pm 2^\circ\text{C}$, N_2)

Таблица 8 – Константы скорости (k) реакций разложения $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ при воздействии света (для выражения скорости применяется формула $d(A/A_0)/dt=k*(A/A_0)^n$, где $n=0$)

M^{n+}	Константа скорости (k)	Стандартное отклонение	v/v_0
Чистый состав MAPbI_3	$7,99*10^{-4}$	$3,2*10^{-5}$	$1,00\pm 0,07$
Стабилизирующие катионы			
Cd^{2+}	$3,52*10^{-4}$	$4,8*10^{-5}$	$0,44\pm 0,06$
Fe^{2+}	$4,76*10^{-4}$	$4,3*10^{-5}$	$0,60\pm 0,05$
Er^{3+}	$7,38*10^{-4}$	$9,4*10^{-5}$	$0,80\pm 0,12$
$\text{Eu}^{2+/3+}$	$6,14*10^{-4}$	$3,8*10^{-5}$	$0,77\pm 0,05$
Hg^{2+}	$5,95*10^{-4}$	$6,0*10^{-5}$	$0,74\pm 0,08$
Sn^{2+}	$7,12*10^{-4}$	$5,2*10^{-5}$	$0,89\pm 0,05$
Zn^{2+}	$7,30*10^{-4}$	$8,9*10^{-5}$	$0,91\pm 0,11$
Ba^{2+}	$6,45*10^{-4}$	$4,1*10^{-5}$	$0,81\pm 0,05$
Bi^{3+}	$6,24*10^{-4}$	$5,3*10^{-5}$	$0,78\pm 0,07$
Ag^+	$6,81*10^{-4}$	$2,9*10^{-5}$	$0,85\pm 0,04$

Окончание таблицы 8

Sn ⁴⁺	$7,38 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$0,92 \pm 0,05$
Катионы, которые не оказывают существенного влияния на фотостабильность			
Co ²⁺	$7,55 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$0,94 \pm 0,05$
Cu ⁺	$7,58 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$0,95 \pm 0,06$
Dy ²⁺	$8,45 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \pm 0,12$
Ni ²⁺	$7,70 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$0,96 \pm 0,06$
Nd ³⁺	$7,74 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$0,97 \pm 0,05$
La ³⁺	$9,01 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \pm 0,05$
Ca ²⁺	$8,01 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \pm 0,06$
Tb ³⁺	$7,81 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$0,98 \pm 0,10$
In ³⁺	$9,95 \cdot 10^{-4}$	$10,0 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \pm 0,13$
Sr ²⁺	$8,53 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \pm 0,05$
Mg ²⁺	$9,37 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \pm 0,05$
Ce ³⁺	$8,80 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \pm 0,03$
Ge ²⁺	$9,03 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \pm 0,04$
Mn ²⁺	$8,83 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \pm 0,09$
Gd ³⁺	$9,17 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \pm 0,02$
Pt ²⁺	$9,47 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \pm 0,08$
Катионы, которые ухудшают фотостабильность MAPbI ₃			
Lu ³⁺	$10,11 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \pm 0,04$
Yb ²⁺	$10,54 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \pm 0,01$
Sb ³⁺	$13,71 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \pm 0,03$
Y ³⁺	$16,2 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,03 \pm 0,36$

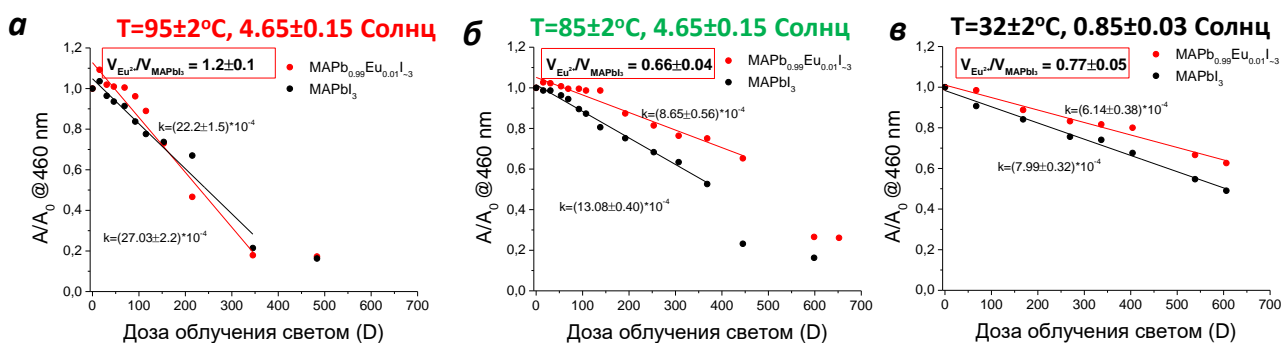


Рисунок 42 – Зависимость нормализованной оптической плотности (A/A_0) при 460 нм от дозы облучения, полученной пленками MAPbI_3 и $\text{MAPb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{I}_{-3}$ при различных температурах в атмосфере N_2 : $T=95 \pm 2$ °C ($4,85 \pm 0,15$ Солнц) (а), $T=85 \pm 2$ °C ($4,85 \pm 0,15$ Солнц) (б)* и $T=32 \pm 2$ °C ($0,85 \pm 0,03$ Солнц) (в)

Для изучения относительного фазового состава пленок $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ применен метод РФА на стадии 430 ч облучения светом. Относительное содержание перовскитной фазы, PbI_2 и металлического Pb , рассчитанное как отношение интегральных интенсивностей соответствующих им рефлексов и указывает на степень разложения исходного фотоактивного материала. Тем не менее, фазы PbI_2 и Pb^0 часто имеют сильную текстуру или, наоборот, могут

* Спектры поглощения пленки $\text{MAPb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{I}_{-3}$ в условиях для ускоренной деградации (~ 85 °C и 95 °C; $\sim 4,85$ Солнц) регистрировались к.х.н. Акбулатовым А.Ф. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

формироваться в виде нанозерен, что осложняет их количественную оценку. Поэтому степень деградации, полученная по результатам РФА, имеет более низкую точность по сравнению со спектрофотометрическими данными (UV-vis). Тем не менее, относительный фазовый состав пленок $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ ($\text{M} = \text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Ag}^+$ и Sn^{4+}) после фотодеградации коррелирует с величинами A/A_0 , полученными за один и тот же период облучения (рисунок 40e).

Сопоставляя полученные данные с результатами предыдущей главы, посвященной вопросу о возможности формирования твердых растворов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$, мы выделили две группы среди катионов металлов, стабилизирующих материалы на основе MAPbI_3 : (1) катионы $\text{Sn}^{2+}, \text{Er}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$ и Bi^{3+} , способные внедряться в решетку перовскита на место Pb^{2+} и (2) катионы $\text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ag}^+$ и Sn^{4+} , которые не распределяются регулярно по позициям Pb^{2+} и вытесняются из решетки в составе вторичных фаз. Можно заметить, что Cd^{2+} и Fe^{2+} обладают наиболее сильным стабилизирующим действием, несмотря на отсутствие признаков их внедрения в структуру. Мы предполагаем, что вторичные фазы, покрывающие поверхности зерен, выступают в роли защитных оболочек или пассивируют поверхностные дефекты.

3.3.3 Оптоэлектронные и фотовольтаические свойства

Оптоэлектронные свойства полученных составов $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ часто сильно отличаются от MAPbI_3 . Для всех пленок $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ одинаковой толщины получены стационарные спектры ФЛ на стекле. Катионы $\text{Sn}^{4+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ и Bi^{3+} приводят к сильному тушению интенсивности ФЛ по сравнению с референсами MAPbI_3 (рис. 43а-в), что подразумевает образование ими глубоких дефектов, на которых осуществляется нежелательная безызлучательная рекомбинация носителей заряда. Интересно, что катионы $\text{Sn}^{4+}, \text{Fe}^{2+}$ и Bi^{3+} вызывают заметное увеличение фотостабильности соответствующих перовскитных пленок, что может быть связано с уменьшением времени жизни носителей и их концентраций, поскольку известно, что деградация перовскита может инициироваться захватом дырок при окислении I или электронов при восстановлении Pb^{2+} [92].

Примечательно, что лишь несколько систем дают сигнал ФЛ такой же ($\text{Tb}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) или более высокой (Hg^{2+}) интенсивности относительно референса MAPbI_3 . Выше были показаны результаты, что все эти катионы, кроме Hg^{2+} , способны структурно замещать Pb^{2+} . Отсюда можно сделать вывод, что электронная структура MAPbI_3 имеет высокую толерантность к примесным атомам замещения в концентрации 1 мол.%, что предполагает также высокую толерантность к.п.д. солнечных элементов на основе модифицированных материалов. Также незначительный спад ФЛ связан с внедрением $\text{Gd}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Sn}^{2+}$,

Co^{2+} и Ge^{2+} . Напротив, значительное тушение ФЛ наблюдалось в случае катионов Bi^{3+} , Sb^{3+} , Pt^{2+} и Ca^{2+} , что говорит о том, что их присутствие приводит к существенному нарушению зонной структуры (по крайней мере, локальному).

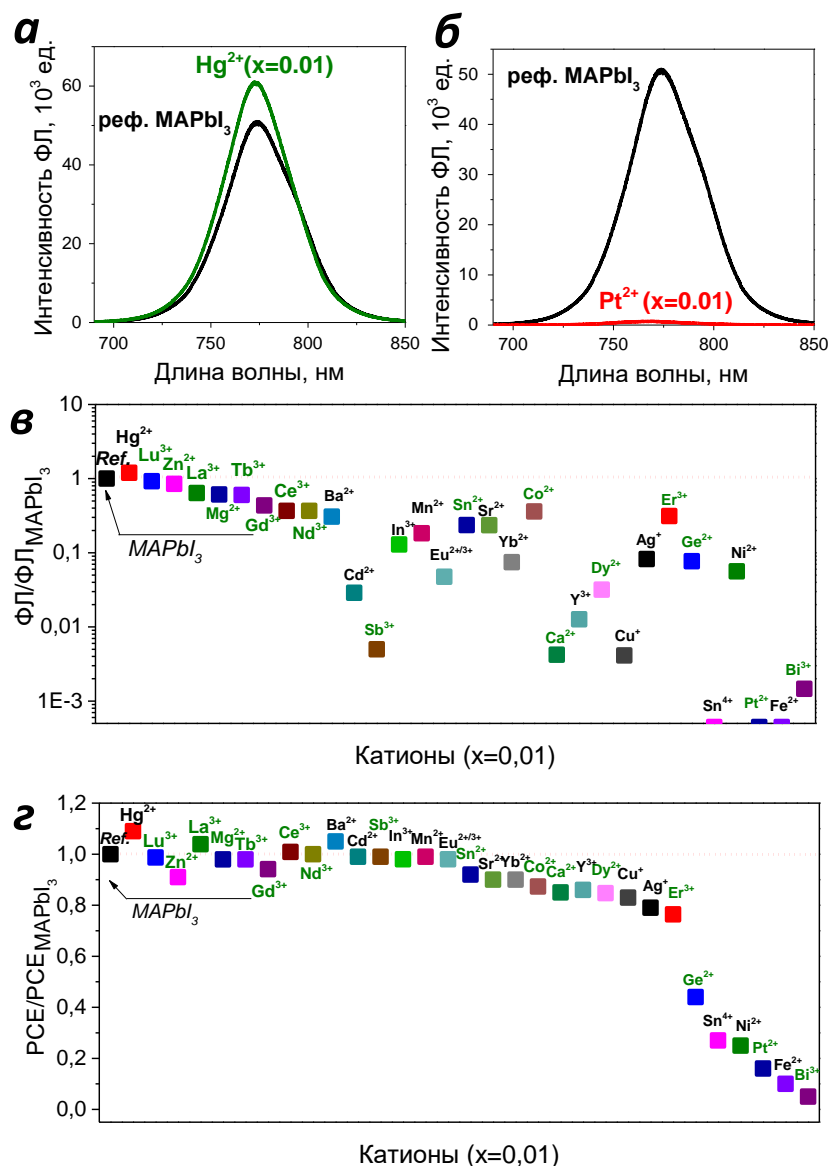


Рисунок 43 – Иллюстрация усиления сигнала ФЛ на примере пленки $\text{MAPb}_{0.99}\text{Hg}_{0.01}\text{I}_3$ (а). Пример сильного тушения ФЛ пленок $\text{MAPb}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{I}_{-3}$, вызванного Pt^{2+} (б). Относительная интенсивность ФЛ пленок $\text{MAPb}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{I}_{-3}$ (в). Зеленым выделены катионы, способные структурно внедряться в позицию Pb^{2+} . К.п.д. ПСБ на основе $\text{MAPb}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{I}_{-3}$, нормализованные относительно к.п.д. референсного состава MAPbI_3 (г)

Наблюдаемые изменения интенсивности ФЛ пленок $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$, вызванные M^{n+} , могут быть связаны с сопутствующими различиями их морфологии. Для изучения влияния исследуемых катионов на морфологию пленок $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ мы проанализировали их изображения СЭМ с уровнем замещения $x=0.01$ (рис. 44). Видно, что уменьшают размер зерен Sn^{2+} , Sn^{4+} , Ge^{2+} , Ba^{2+} , Eu^{2+} , Fe^{2+} , Pt^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Er^{3+} , Ce^{3+} , Mg^{2+} , Lu^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{2+} , La^{3+} , Tb^{3+} и Gd^{3+} . Другую группу составляют катионы, не ухудшающие морфологию пленок: Bi^{3+} ,

Y^{3+} , In^{3+} , Yb^{2+} , и Sb^{3+} . И только 6 из 31 катиона улучшают морфологию пленок, что выражается в большем размере зерен: Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Cu^+ (рис. 45).

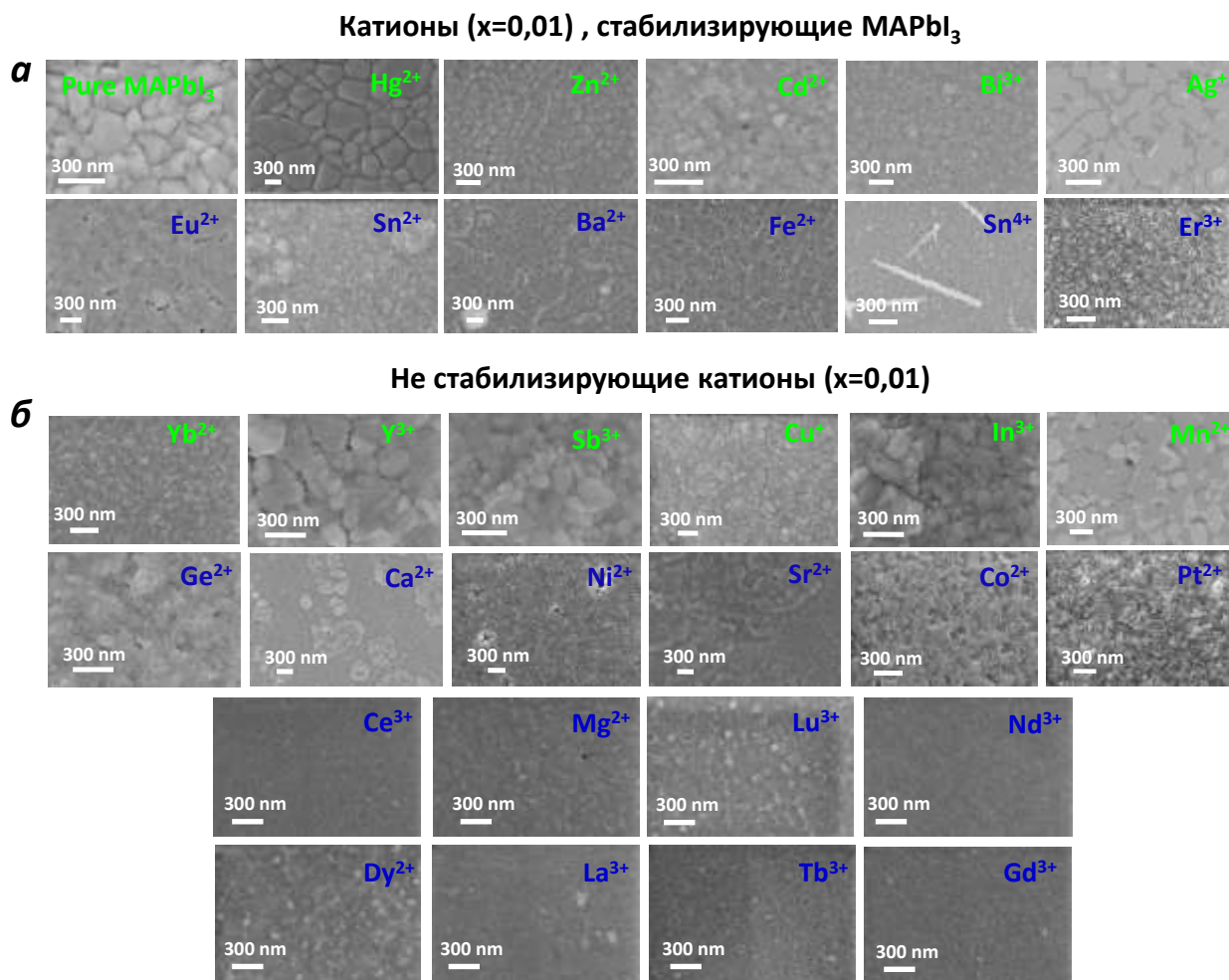


Рисунок 44 - Изображения СЭМ* пленок $MAPbI_3$ и пленок $MAPb_{0,99}M_{0,01}I_3$ на подложках ITO/SnO_2 , где М - стабилизирующие (а) и не стабилизирующие катионы (б). Материалы, содержащие отдельные кристаллиты, выделены зеленым цветом; синим обозначены системы, в которых замещение Pb^{2+} приводит к уменьшению или исчезновению отдельных зерен

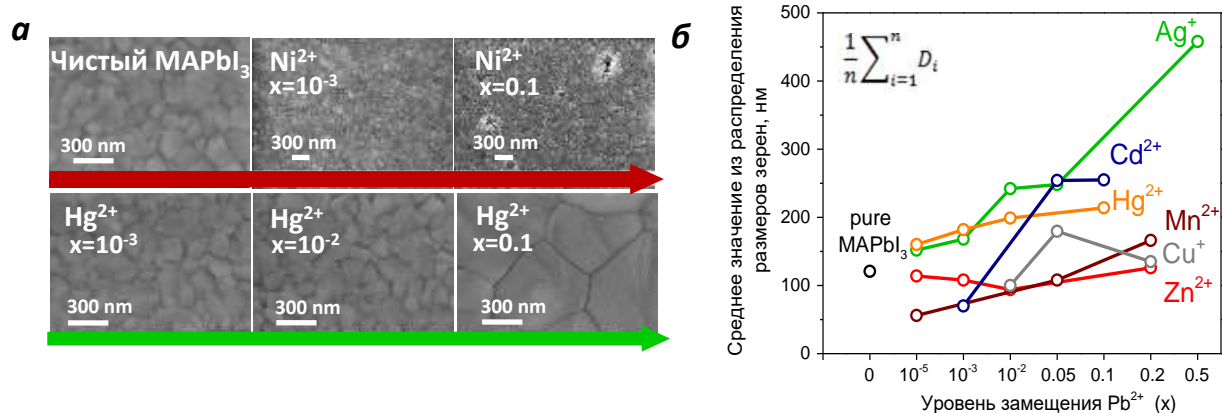


Рисунок 45 – Влияние замещения Pb^{2+} на морфологию перовскитных пленок на подложках ITO/SnO_2 : разрушение кристаллитов в случае Ni^{2+} и увеличение размеров зерен в случае Hg^{2+} .

* Изображения СЭМ получены к.ф.-м.н. Дремовой Н.Н.

(б) Концентрационная зависимость среднего размера зерен пленок $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3}$ ($\text{M} = \text{Ag}^+$, Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ; $10^{-6} < x < 0,5$) в соответствии со снимками СЭМ

Фотовольтаические свойства материалов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3}$ были исследованы в структуре устройств $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{PC}_{61}\text{BM}/\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3}/\text{PTA}/\text{MoO}_{3.5}/\text{Ag}$. Для сравнения влияния всех катионов металлов была выбрана степень замещения $x=0,01$, чтобы минимизировать возможное влияние вторичных фаз в тех случаях, когда структурная замена Pb^{2+} происходит не в полной степени. В таблице Б.1 (приложение Б) представлены средние значения параметров ПСБ на основе составов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3}$.

Низкая эффективность ПСБ на основе перовскитных материалов с Ge^{2+} , Sn^{4+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Fe^{2+} и Bi^{3+} свидетельствует о массивной рекомбинации с участием ловушек (рис. 43г), что согласуется с представленными выше данными о сильном тушении ими ФЛ. Напротив, высокая эффективность ПСБ была продемонстрирована для широкого ряда материалов, в которых катионы металлов находятся структурно на месте Pb^{2+} : среди них катионы лантаноидов, щелочноземельных металлов, Zn^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} и Co^{2+} . Эти данные хорошо согласуются с достаточно высокой интенсивностью сигнала ФЛ. Исключением являются катионы Sb^{3+} , которые обеспечивают одновременно сильное тушение ФЛ и высокий к.п.д. ПСБ, что, вероятно, связано со специфическим взаимодействием Sb^{3+} с зарядово-транспортными слоями, которое приводит к улучшению разделения зарядов. Высокая устойчивость к.п.д. ПСБ к модификации активного слоя катионами Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , In^{3+} , Mn^{2+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$, Sr^{2+} , Yb^{2+} и Y^{3+} должна быть связана с их локализацией в составе вторичных фаз, которые пассивируют границы зерен и при этом не препятствуют переносу заряда.

Однозначное повышение к.п.д. было достигнуто только с помощью Hg^{2+} и Ba^{2+} ($x=0,01$). Поэтому составы с их содержанием были протестированы в ПСБ в широком диапазоне концентраций 10^{-5} -0,1. Соответствующие вольтамперные кривые, спектры внешней квантовой эффективности (EQE) и параметры ПСБ представлены на рисунке 46 и в таблице 9. Пленки $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3}$ с $\text{M} = \text{Ba}^{2+}$ и Hg^{2+} в оптимальной степени замещения Pb^{2+} ($x=10^{-5}$ -0,01), обеспечивают повышенные значения J_{SC} , V_{OC} и FF. Напомним, что Hg^{2+} и Ba^{2+} в том же диапазоне концентраций ($x=0,01$) улучшают фотостабильность MAPbI_3 . Поскольку Hg^{2+} и Ba^{2+} не занимают позиции 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 повышения их стабильности и эффективности.

Таблица 9 – Параметры лучших ПСБ с активным слоем $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_3$ ($\text{M}=\text{Ba}^{2+}$ и Hg^{2+}), усредненные при прямой и обратной развортке потенциала

M^{n+}	V_{OC} , мВ	J_{SC} , mA/cm^2	FF, %	К.п.д., %
Ba^{2+} (x)	$\text{MAPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$			
0	978 ± 2	$21,4 \pm 0,1$	$70,0 \pm 1,4$	$14,7 \pm 0,1$
10^{-5}	1041 ± 9	$22,2 \pm 0,1$	$74,0 \pm 1,4$	$17,1 \pm 0,5$
10^{-4}	979 ± 11	$22,33 \pm 0,3$	$71,7 \pm 1,4$	$15,7 \pm 0,5$
10^{-3}	1001 ± 15	$22,4 \pm 0,1$	$74,2 \pm 1,1$	$16,6 \pm 0,6$
10^{-2}	991 ± 11	$21,08 \pm 0,04$	$71,7 \pm 0,3$	$15,0 \pm 0,3$
Hg^{2+} (x)	$\text{MAPb}_{1-x}\text{Hg}_x\text{I}_3$			
0	1047 ± 7	$19,8 \pm 0,6$	$68,7 \pm 0,6$	$14,23 \pm 0,04$
10^{-5}	1054 ± 6	$21,32 \pm 0,05$	$70,9 \pm 1,2$	$15,9 \pm 0,4$
10^{-4}	1060 ± 6	$19,41 \pm 0,06$	$72,3 \pm 2,6$	$14,9 \pm 0,6$
10^{-3}	1048 ± 4	$20,33 \pm 0,05$	$68,9 \pm 0,2$	$14,7 \pm 0,1$
10^{-2}	1033 ± 12	$21,47 \pm 0,04$	$72,2 \pm 1,8$	$16,0 \pm 0,6$

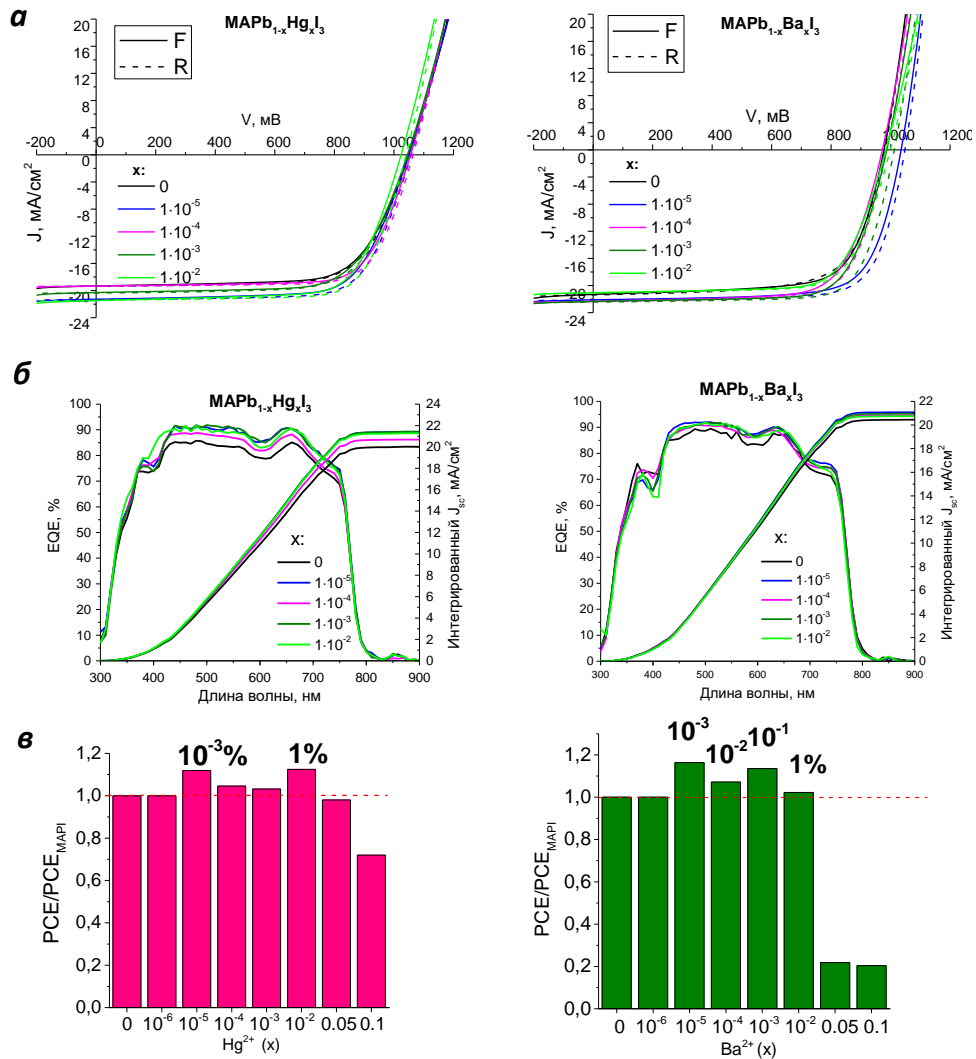


Рисунок 46 – Вольтамперные кривые при прямой и обратной развортке потенциала (а) спектры EQE (с дополнительным приложением света $100 \text{ мВт}/\text{см}^2$) (б) и концентрационные зависимости относительных к.п.д. (в) для ПСБ, где активным слоем выступают лучшие составы $\text{MAPb}_{1-x}\text{Hg}_x\text{I}_3$ и $\text{MAPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$

3.4 $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$

3.4.1 Исследование составов на предмет образования твердых растворов

Стоит обозначить, что состав $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ можно отличить от FAPbI_3 по положению края полосы поглощения. Как видно из графиков Тауца на рисунке 47, ШЗЗ FAPbI_3 и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ составляют, соответственно, 1,528 и 1,547 эВ. Анализируя спектры поглощения пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ ($x=0,01-0,20$), мы установили, что в некоторых системах повышение концентрации заместителя M^{n+} в прекурсор приводит к частичному выделению катионов Cs^+ из фазы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$, что необходимо учитывать при поиске катионов M^{n+} , способных внедряться в структуру этого перовскита. При частичной или полной сегрегации $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ на CsPbI_3 и FAPbI_3 происходит сдвиг края полосы поглощения в сторону больших длин волн. Новое положение края полосы соответствует перовскитной фазе, обедненной катионами Cs^+ , для которой характерна меньшая ШЗЗ, в то время как край поглощения $\delta/\gamma\text{-CsPbI}_3$ (желтой и черной фазы) с большей ШЗЗ будет скрыт. Далее будет показано, что можно легко разграничить два эффекта: внедрение катионов металлов и выделение Cs^+ .

Интересно, что признаков сегрегации на графиках Тауца и в спектрах стационарной ФЛ практически нет при внедрении катионов. Часто ее первые малые признаки наблюдаются только при таких высоких концентрациях M^{n+} , как 20%. Отсутствие признаков уменьшения доли катионов Cs^+ в фазе $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ при внедрении катионов в концентрациях ниже 20% позволяет наблюдать смещение края полосы поглощения в сторону коротких длин волн. Действительно, по опыту, полученному при изучении составов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$, большинство катионов, кроме Sn^{2+} и Bi^{3+} , увеличивают оптическую ШЗЗ перовскита, что служит надежным признаком их внедрения в структуру.

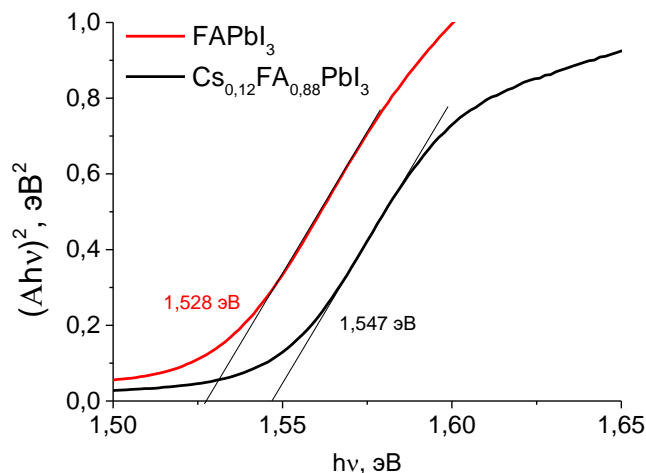


Рисунок 47 – Графики Тауца, построенные по спектрам поглощения пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ и FAPbI_3

По графикам Тауца и спектрам ФЛ, показанным на рисунках 48 и 49, мы определили, что на место Pb^{2+} в структуре $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ частично внедряются все исследуемые двухзарядные и трехзарядные катионы лантаноидов. Исключением является катион Ce^{3+} , который приводит к выраженному уменьшению доли катионов Cs^+ в фазе $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$, сопровождающейся смещением длины волны максимума ФЛ с 797 до 805 нм. Отметим, что Ce^{3+} ($6s^1$) является вторым элементом в ряду лантаноидов; стоящий перед ним катион La^{3+} ($4f^0$) оказывает слабо выраженное влияние на край полосы. Напротив, внедрение катионов лантаноидов с частичным или полным заполнением f-оболочки приводит к более выраженному смещению края поглощения. В частности, последний элемент в ряду лантаноидов Lu^{3+} ($4f^{14}$) демонстрирует наиболее выраженное изменение ШЗЗ до (1,938 эВ при $x=0,1$ и 2,348 эВ при $x=0,2$), сравнимое только со стоящим перед ним катионом Yb^{2+} ($4f^{14}$) при $x=0,2$, о котором пойдет речь далее. Таким образом, прослеживается корреляция степени влияния катионов лантаноидов на ШЗЗ перовскитного материала с их электронной конфигурацией.

Можно заметить, что полученная картина по внедрению двухзарядных катионов лантаноидов отличается от MAPbI_3 . Для них характерны бóльшие радиусы относительно лантаноидов, имеющих степень окисления 3+. Расчеты фактора Гольдшмидта, обсуждаемые выше, показали, что наличие в структуре более крупного катиона FA^+ по сравнению с MA^+ может способствовать внедрению крупных катионов металлов, что согласуется с результатами по замещению Pb^{2+} на Yb^{2+} ($R=0,93 \text{ \AA}$) и Eu^{2+} ($R=1,01 \text{ \AA}$). Динамика изменения спектров поглощения и ФЛ показывает, что при малых значениях x катион Yb^{2+} внедряется более сложно или неравномерно, тогда как при $x=0,20$ происходит резкий сдвиг края поглощения, соответствующий ШЗЗ=2,172 эВ, который согласуется с изменением цвета пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,8}\text{Yb}_{0,2}\text{I}_3$ с черного на ярко-красный. Одновременно на спектрах ФЛ наблюдается два максимума в красном диапазоне длин волн (618 и 708 нм, или 2,00 и 1,751эВ), что подтверждает наличие нескольких фаз из-за неравномерного внедрения Yb^{2+} . Таким образом, Lu^{3+} и Yb^{2+} вызывают наиболее сильное увеличение ШЗЗ фазы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$.

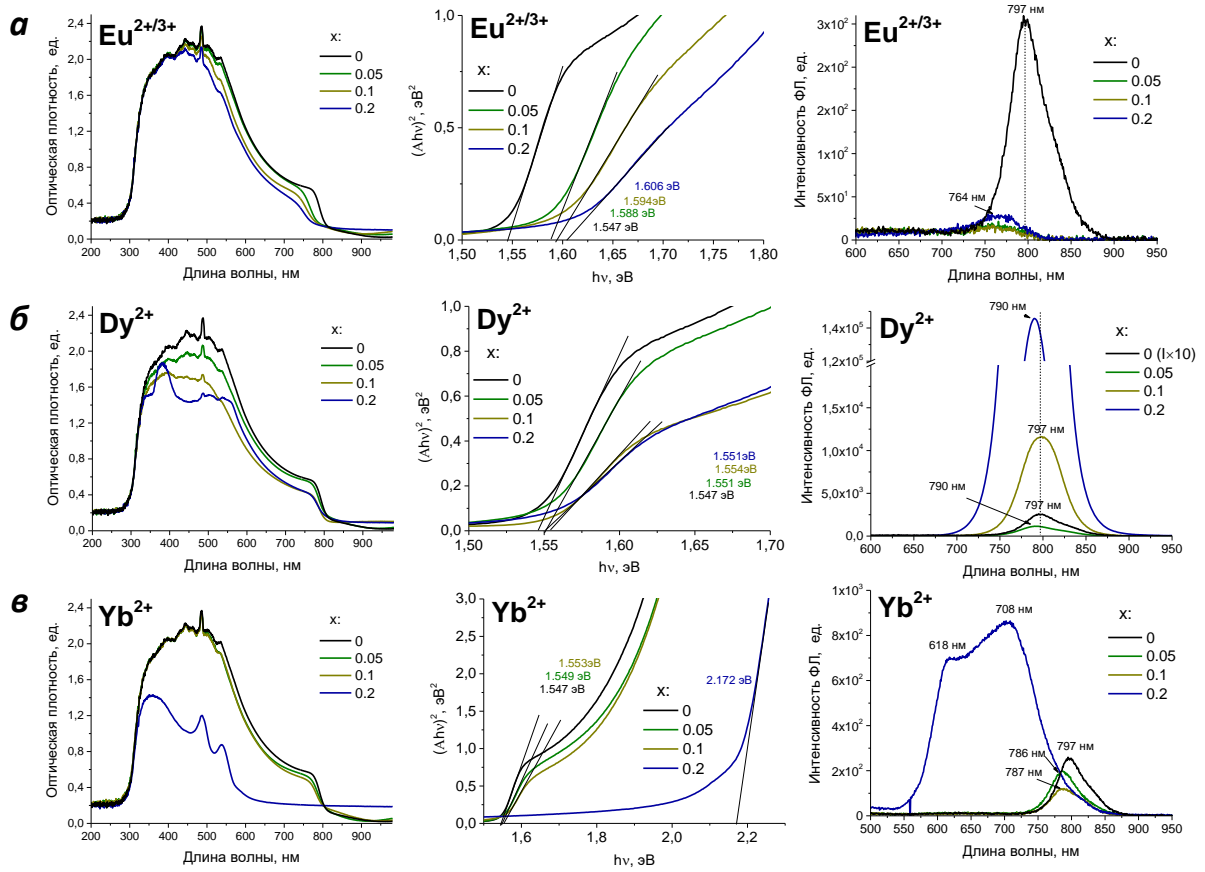


Рисунок 48 - Спектры поглощения, построенные на их основе графики Тауца, а также спектры ФЛ составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ ($x=0,05-0,20$), содержащих катионы лантаноидов: $\text{M}=\text{Eu}^{2+/3+}$ (а), Dy^{2+} (б) и Yb^{2+} (в)

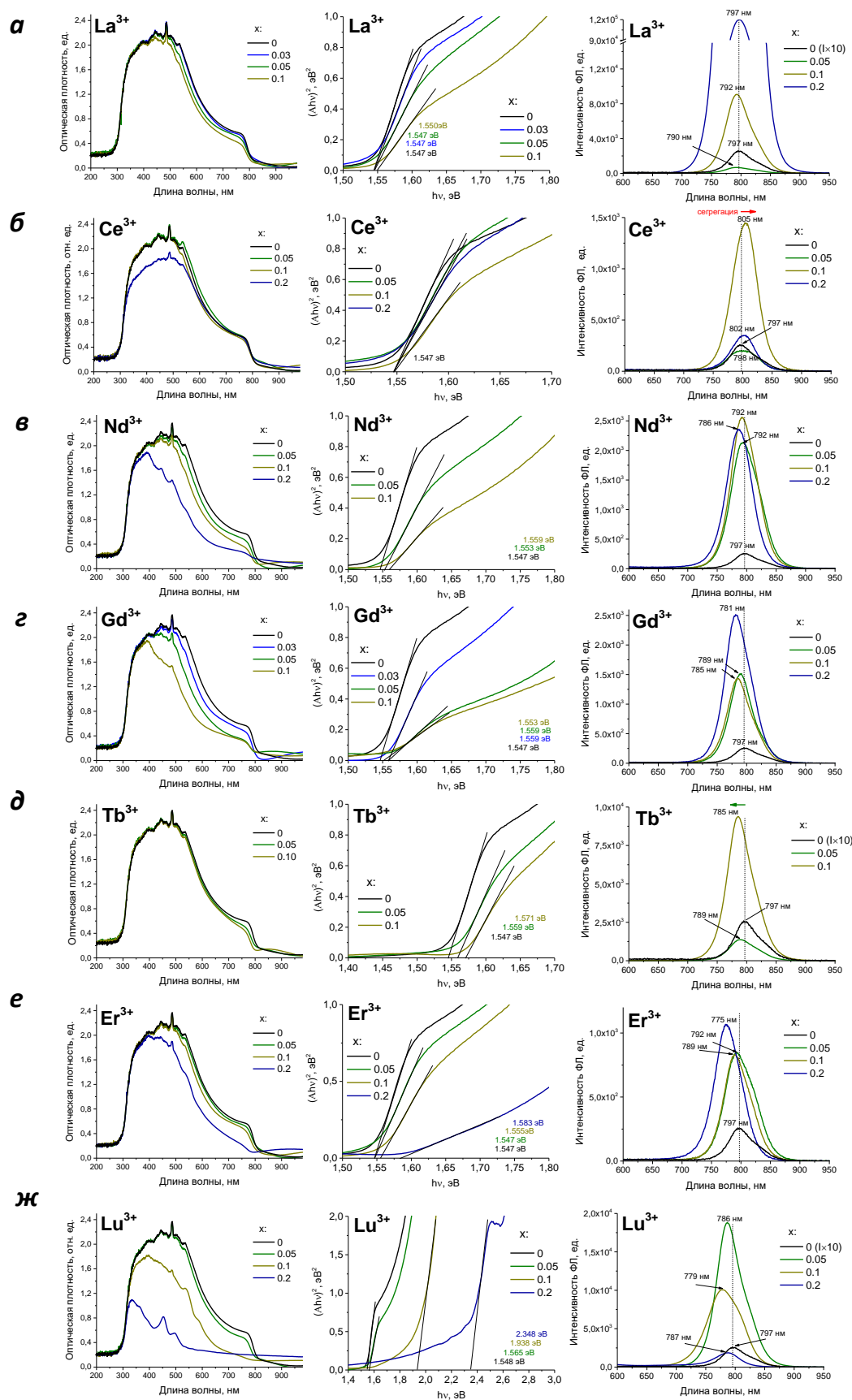


Рисунок 49 - Спектры поглощения, построенные на их основе графики Тауца, а также спектры ФЛ составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($x=0,05-0,20$), содержащих трехзарядные катионы лантаноидов: $\text{M}=\text{La}^{3+}$ (а), Ce^{3+} (б), Nd^{3+} (в), Gd^{3+} (г), Tb^{3+} (д), Er^{3+} (е) и Lu^{3+} (ж)

Обращаясь к графикам Тауца и спектрам ФЛ составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ с катионами щелочноземельных металлов (рис. 50), можно сделать вывод о достаточно регулярном внедрении Mg^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} в решетку перовскита. В то же время, система $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$ является единственным случаем в этой работе, когда отсутствию сдвига края полосы пленок сопутствует сильное уширение сигнала ФЛ с «протянутым» максимумом с 797 до 786 нм, что может быть связано с частичным внедрением Ba^{2+} .

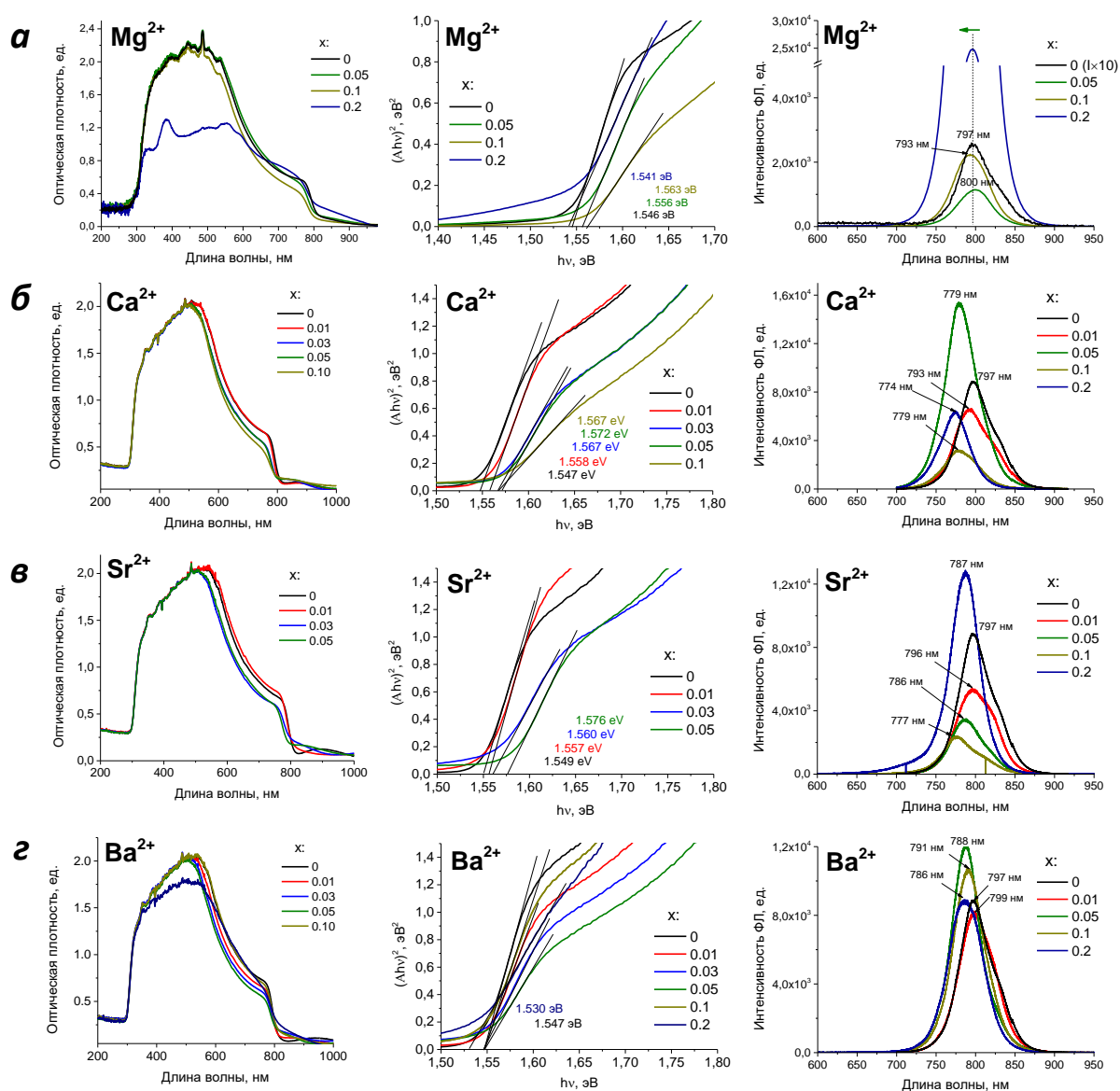


Рисунок 50 - Спектры поглощения, построенные на их основе графики Тауца, а также спектры ФЛ составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3}$ ($x=0,01-0,20$), содержащих катионы щелочноземельных металлов: $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ (а), Ca^{2+} (б), Sr^{2+} (в) и Ba^{2+} (г). Среди них Mg^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} приводят к расширению ШЗЗ

В составах с Ca^{2+} и Sr^{2+} не происходит разделения фаз с выделением Cs^+ , что нельзя сказать про Mg^{2+} и Ba^{2+} . Их содержание $x=0,2$ приводит к выраженному частичному разделению фазы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$, видимой как нарушение монотонного смещения максимума

ФЛ и/или края поглощения в сторону коротких длин волн с появлением признаков образования FAPbI_3 . Принимая во внимание ионные радиусы Mg^{2+} и Ba^{2+} и их расположение с противоположных сторон второй группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, можно предположить, что сегрегация FAPbI_3 обоснована сильным отличием их радиусов от Pb^{2+} .

На рисунке 51 представлены графики Тауца и спектры ФЛ составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ с катионами d-переходных металлов, относящихся к группам 11 и 12, а именно Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} , имеющие полностью заполненную внешнюю d-оболочку (d^{10}). Тщательный анализ спектров UV-vis и ФЛ показывает, что все из них, кроме Ag^+ , приводят к сегрегации фазы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$, и при этом для каждого из них нет каких-либо признаков увеличения ШЗЗ или сужения, выходящего за предельное значение ШЗЗ фазы FAPbI_3 .

На рисунке 52 представлены аналогичные данные для составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ с остальными катионами d-переходных металлов с частично заполненной d-оболочкой. Из них Mn^{2+} и Ni^{2+} приводят к незначительному увеличению ШЗЗ, и все из них, кроме Ni^{2+} , в исследуемых концентрациях приводят также к разделению фазы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$. Влияние модификации на ШЗЗ теряется в случае Mn^{2+} при $x > 0,03$, и проявляется только при $x = 0,05$ в случае Ni^{2+} . В обеих системах максимальное изменение ШЗЗ одинаково мало (Ni^{2+} : с 1,547 до 1,554 эВ; Mn^{2+} : с 1547 до 1,577 эВ), что должно быть связано с геометрическим несоответствием их радиусов позициям Pb^{2+} (их ионные радиусы очень малы).

Наконец, обращаясь к данным на рисунке 53 для составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$, содержащих катионы постпереходных металлов (Sn^{4+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} и In^{3+}) и полуметаллы (Ge^{2+} и Sb^{3+}), можно заметить, что Bi^{3+} и Sn^{2+} с внешней оболочкой, изоэлектронной катиону Pb^{2+} , сужают ШЗЗ. Причем минимальные значения ШЗЗ, найденные из графиков Тауца, выходят за референсное значение ШЗЗ 1,528 эВ, характерное для FAPbI_3 , что позволяет сделать вывод о внедрении этих катионов в позицию Pb^{2+} . Наоборот, Sn^{4+} , In^{3+} и Ge^{2+} в высоком содержании приводят к частичной сегрегации фазы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$. И все исследуемые катионы полуметаллов (Sb^{3+} и Ge^{2+}) увеличивают ШЗЗ.

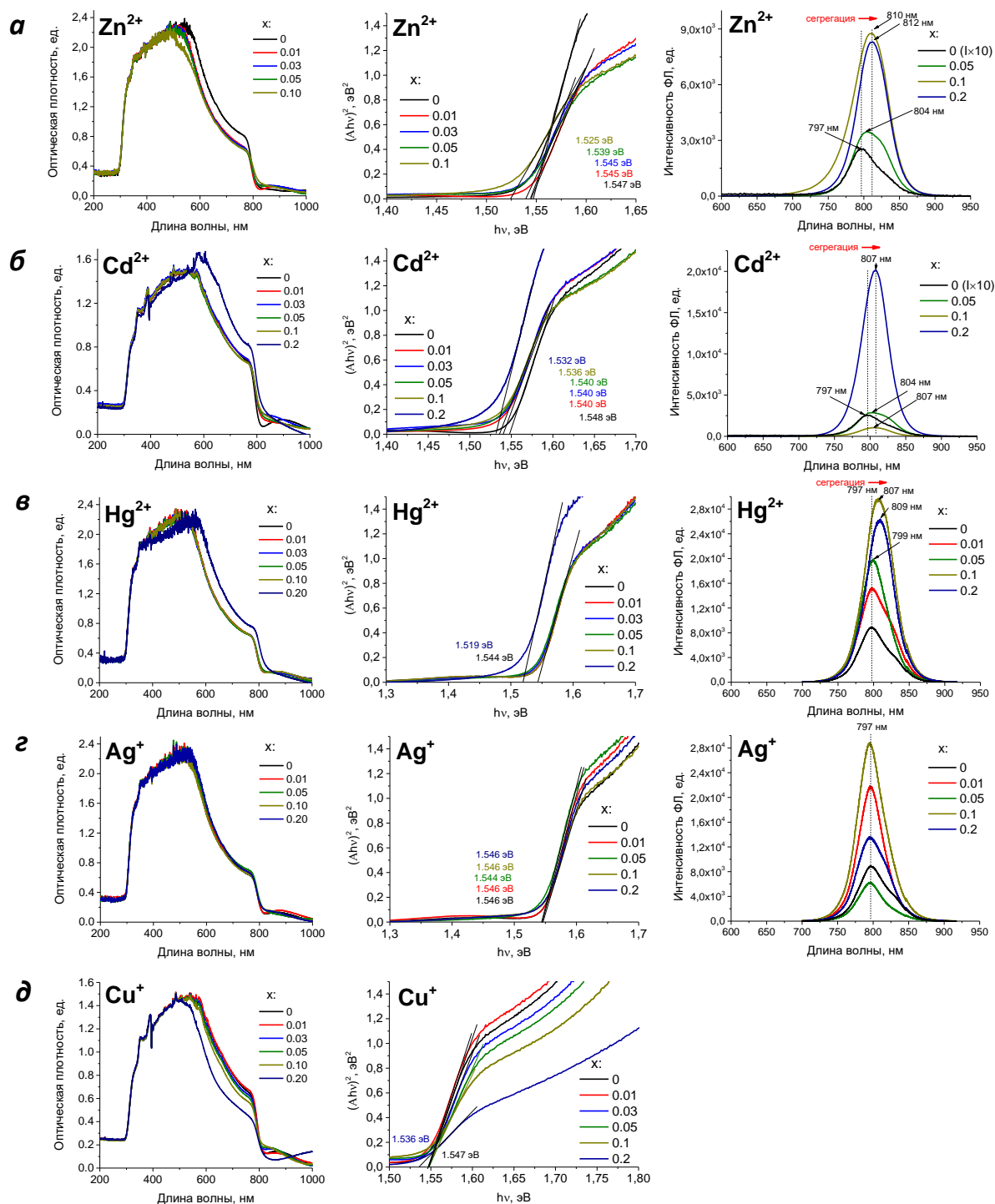


Рисунок 51 - Спектры поглощения, построенные на их основе графики Тауца, а также спектры ФЛ составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ ($x=0,01-0,20$), содержащих катионы d-переходных металлов групп 11 и 12: $\text{M}=\text{Zn}^{2+}$ (а), Cd^{2+} (б) и Hg^{2+} (в), Cu^+ (г), Ag^+ (д). Они не встраиваются в структуру, и все из них, кроме Ag^+ , приводят к разделению $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ на две фазы

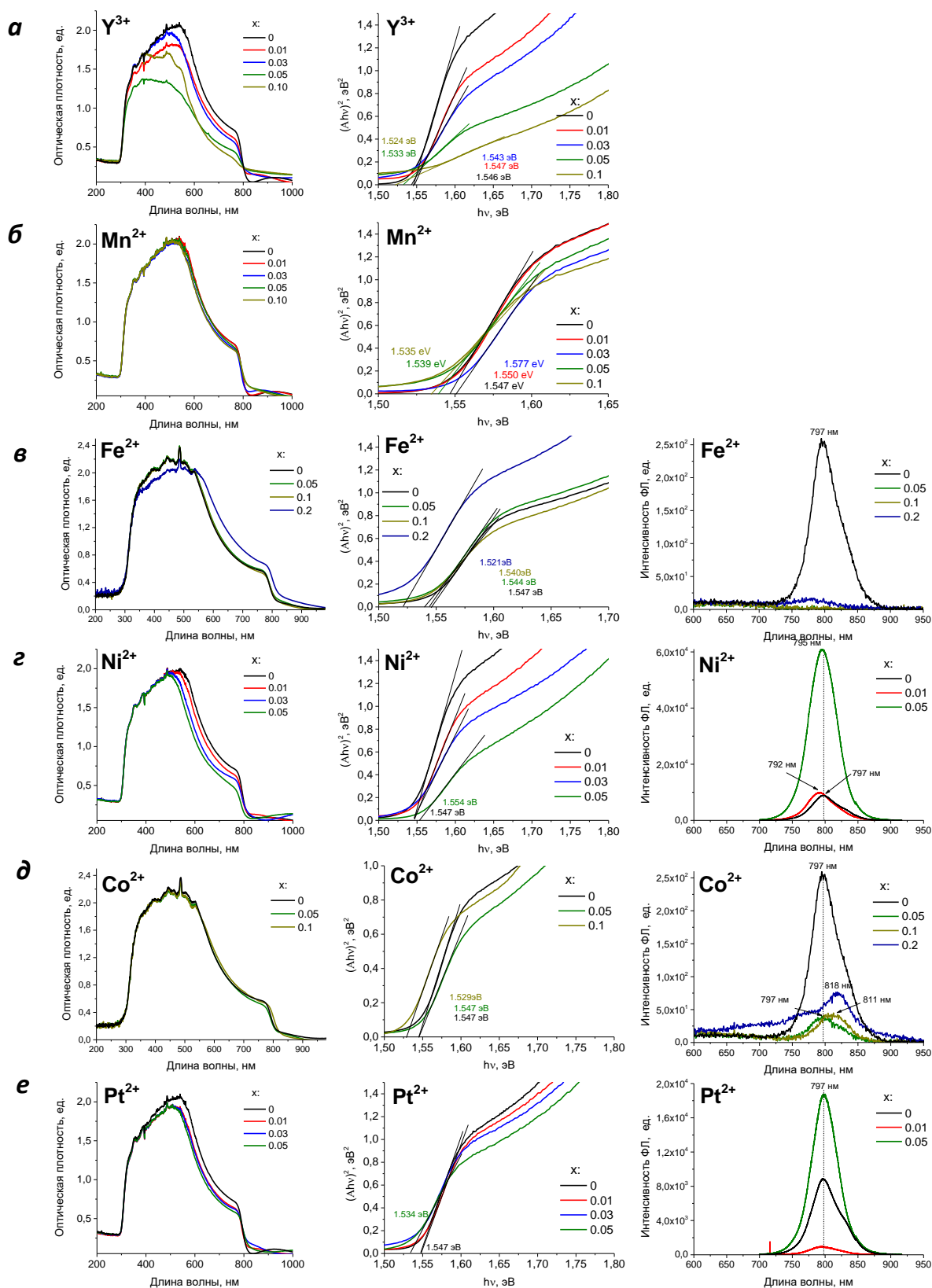


Рисунок 52 - Спектры поглощения, построенные на их основе графики Тауца, а также спектры ФЛ составов $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($x=0,01-0,20$), содержащих катионы d-переходных металлов: $\text{M}=\text{Y}^{3+}$ (а), Mn^{2+} (б), Fe^{2+} (в), Ni^{2+} (г), Co^{2+} (д), Pt^{2+} (е). Из них Mn^{2+} и Ni^{2+} увеличивают ШЗЗ, и все из них, кроме Ni^{2+} , в исследуемых концентрациях приводят к разделению фазы $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$

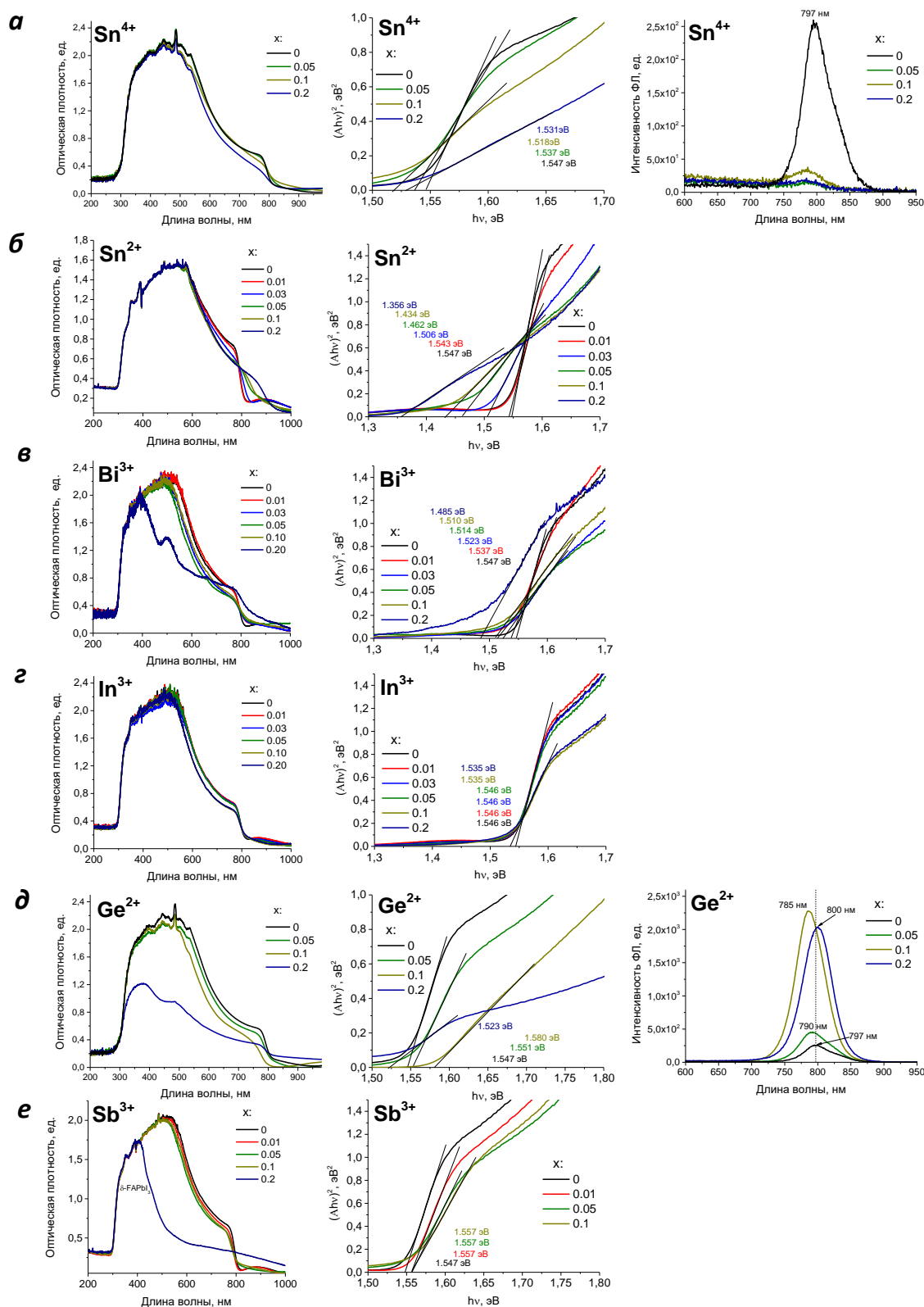


Рисунок 53 - Спектры поглощения и построенные на их основе графики Тауца составов $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($x=0,01-0,20$), содержащих катионы постпереходных металлов $\text{M} = \text{Sn}^{4+}$ (а) Sn^{2+} (б), Bi^{3+} (в) и In^{3+} (г), а также полуметаллов Ge^{2+} (д) и Sb^{3+} (е). Из них катионы Bi^{3+} и Sn^{2+} сужают ШЗЗ, Sb^{3+} и Ge^{2+} расширяют ШЗЗ, тогда как Sn^{4+} , In^{3+} и Ge^{2+} в высоком содержании приводят к частичному разделению фазы $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$

Все значения ШЗЗ составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$, найденные по графикам Тауца, обобщены на рисунке 54а, где обозначены также референсные значения для чистых составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ и FAPbI_3 . Там же выделены катионы, приводящие разделению фазы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$: Mg^{2+} , Ba^{2+} , Pt^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , In^{3+} . В следующей главе будет показано, что этот процесс может негативно влиять на устойчивость к действию света образующегося материала.

Для наглядности, на рисунке 54б катионы металлов M^{n+} , которые входят в состав фаз $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$, показаны с использованием периодической системы элементов Д. И. Менделеева, где объединены с аналогичными данными для составов $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$. В этом представлении удобно сделать оценку предельных концентраций катионов (x_{\max}) в твердых растворах, индикатором чему служит потеря концентрационной зависимости ШЗЗ. В таблице 10 приведено x_{\max} для обоих исследуемых гибридных перовскитов. Видно, 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 $R=R'=1,18 \text{ \AA}$ ($>R'_{\text{Pb}^{2+}}=1,03 \text{ \AA}$), двухзарядный лантаноид Yb^{2+} ($R=1,02$ и $R'=0,93 \text{ \AA}$) и лантаноид с двойной степенью окисления $\text{Eu}^{2+/3+}$ ($R'_{\text{Eu}^{2+}}=1,01 \text{ \AA}$). Видно, что катионы Dy^{2+} ($R=1,07 \text{ \AA}$ и $R'=0,97 \text{ \AA}$), внедрение которых в фазу $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ можно было определить только по изменению параметров элементарной ячейки, в фазе $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ визуализируется и на графиках Тауца по увеличению ШЗЗ. Вероятно, это различие связано с тем, что ШЗЗ фазы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ меньше по сравнению с MAPbI_3 , из-за чего меняется вклад Dy^{2+} в гибридизацию орбиталей.

Отметим, что размер катионов типа А - это не единственный параметр, который может определять предельную концентрацию примесных катионов в перовскитных составах. Как было показано в литературном обзоре, применение катионов Cs^+ должно препятствовать формированию желтой фазы $\delta\text{-FAPbI}_3$, стабильной при комнатной температуре [48], тогда как для состава MAPbI_3 желтая фаза не известна. Сильное отличие полиморфизма MAPbI_3 и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ должно влиять на образование твердых растворов $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$. Действительно, на рисунке 53е видно, что высокое содержание Sb^{3+} ($x=0,2$) ведет к образованию желтой фазы $\delta\text{-FAPbI}_3$, с чем может быть связано сильное отличие x_{\max} для Sb^{3+} в $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ ($x_{\max}=0,01$) и $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ ($x_{\max}=0,1$).

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+} , что согласуется также с характерными для них низкими предельными уровнями внедрения x_{\max} , достигающими 0,05 в единственном случае с Ni^{2+} .

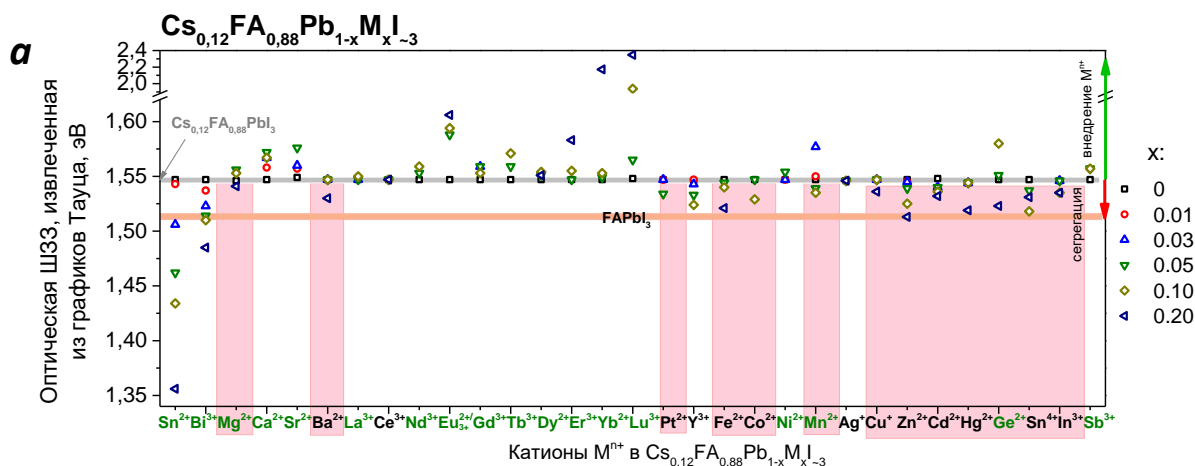


Рисунок 54 – ШЗЗ, найденные методом Тауца по спектрам поглощения пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_{-3}$ (а). Иллюстрация с использованием Периодической системы элементов Д. И. Менделеева результатов по внедрению катионов металлов в структуру перовскитов $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ и $MAPbI_3$ и их влиянию на ШЗЗ (б)

Таблица 10 – Предельные уровни структурного замещения Pb^{2+} (x_{max}) в гибридных перовскитных составах $MAPb_{1-x}M_xI_{-3}$ и $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_{-3}$

M^{n+}	x_{max} в фазе $MAPb_{1-x}M_xI_{-3}$	x_{max} в фазе $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_{-3}$
Катионы с внешней оболочкой, изоэлектронной Pb^{2+}		
Sn^{2+}	$>0,2$	$>0,2$
Bi^{3+}	$0,05 < x_{max} < 0,10$	0,2
Sb^{3+}	0,1	0,01
Ge^{2+}	0,03	0,1

Окончание таблицы 10

Катионы лантаноидов		
Dy ²⁺	Нет влияния на ШЗЗ; по данным РФА $0,05 < x_{\max} < 0,10$	0,05
La ³⁺	0,05	Малое влияние на ШЗЗ только при $x_{\max}=0,1$
Ce ³⁺		Нет влияния на ШЗЗ
Nd ³⁺		0,1
Gd ³⁺	0,1	0,03
Tb ³⁺	0,05	0,1
Er ³⁺		0,2
Eu ^{2+/3+}	Нет изменений ШЗЗ и параметров решетки	
Yb ²⁺		
Lu ³⁺		
Катионы щелочноземельных металлов		
Mg ²⁺	0,05	0,1
Ca ²⁺		0,03
Sr ²⁺	Нет изменений ШЗЗ и параметров решетки	0,05
Катионы d-переходных металлов		
Zn ²⁺	0,01	Нет влияния на ШЗЗ
Co ²⁺	0,03	
Pt ²⁺	Нет влияния на ШЗЗ; по данным РФА $x_{\max}=0,05$	Нет влияния на ШЗЗ
Ni ²⁺	Нет влияния на ШЗЗ и параметры решетки	0,05
Mn ²⁺		0,03

Спектры эмиссии ФЛ референсных пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ имеют небольшой стоксов сдвиг 0,008 эВ и узкое статистическое распределение максимума: 797-800 нм (или 1,556 -1,550 эВ). Максимум ФЛ референсных образцов $FAPbI_3$ может варьироваться в диапазоне 810-821 нм (1,530-1,510 эВ). Концентрационные зависимости спектров ФЛ сделаны для большинства систем (в сумме 24) для подтверждения динамики спектров поглощения. В частности, на рисунке 55 видно, что катионы Ce^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} при $x=0,2$ вызывают практически

полное разделение фазы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$, из-за чего может не осуществляться их структурное внедрение в перовскит.

Известно, что чистый состав $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ достаточно устойчив к влажности, что позволяет регистрировать рентгенограммы на воздухе. На рисунках 56а-в показана динамика изменения фазового состава по рентгенограммам составов с ростом концентрации примеси на примере катионов Ba^{2+} , Fe^{2+} и Mg^{2+} . Действительно, эти данные подтверждают, что их высокие концентрации приводят к уменьшению доли Cs^+ в перовскитной фазе. Это явление проявляется на рентгенограммах как расщепление (в случае Ba^{2+}), соответствующее фазам FAPbI_3 и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ или смещение рефлексов перовскита в сторону меньших углов 2θ (в случае Fe^{2+} и Mg^{2+}), так как параметр решетки для $\alpha\text{-FAPbI}_3$ больше, чем для $\alpha\text{-Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$. Сегрегация фазы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ должна быть причиной появления на рентгенограммах рефлексов примесной черной фазы $\gamma\text{-CsPbI}_3$. Образование γ -фазы при такой низкой температуре, как 120°C , необычно для CsPbI_3 , как и тот факт, что в пленках с Ba^{2+} , Fe^{2+} и Mg^{2+} примесная фаза $\gamma\text{-CsPbI}_3$ сохранилась при съемке РФА на воздухе, тогда как, известно, что чистый состав $\gamma\text{-CsPbI}_3$ мгновенно превращается в таких условиях в δ -фазу. Причины тому будут рассмотрены в разделе, посвященном частичной замене Pb^{2+} в CsPbI_3 .

Наоборот, рефлексы желтых фаз (δ) CsPbI_3 и FAPbI_3 проявляются на рентгенограммах составов с катионами Zn^{2+} и Cd^{2+} , которые не внедряются в перовскит, и замещение которыми ведет к уменьшению доли Cs^+ в перовскитной фазе при формировании пленки (рис. 56г и 56д). Для них также видны рефлексы неперовскитных фаз ZnI_2 и CdI_2 , что согласуется со сделанными выше выводами об их структурном отсутствии в перовските на месте Pb^{2+} .

Мы выяснили выше, что составы пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{I}_{3-3x}$ содержат фазу $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$, поскольку наблюдался характерный для нее край поглощения и сигнал ФЛ. По рентгенограммам видно, что катионы Ag^+ частично или полностью входят в состав фазы CsAg_2I_3 (рис. 56е), в которой используются катионы типа А, остающиеся не востребованными из-за специально создаваемом нами недостатке Pb^{2+} . Во время съемки рентгенограмм на воздухе происходит наблюдаемый визуально частичный гидролиз материала с появлением следов рефлексов γ/δ фаз CsPbI_3 , что должно быть связано с многофазностью и гигроскопичностью системы из-за нарушения стехиометрии перовскитного состава.

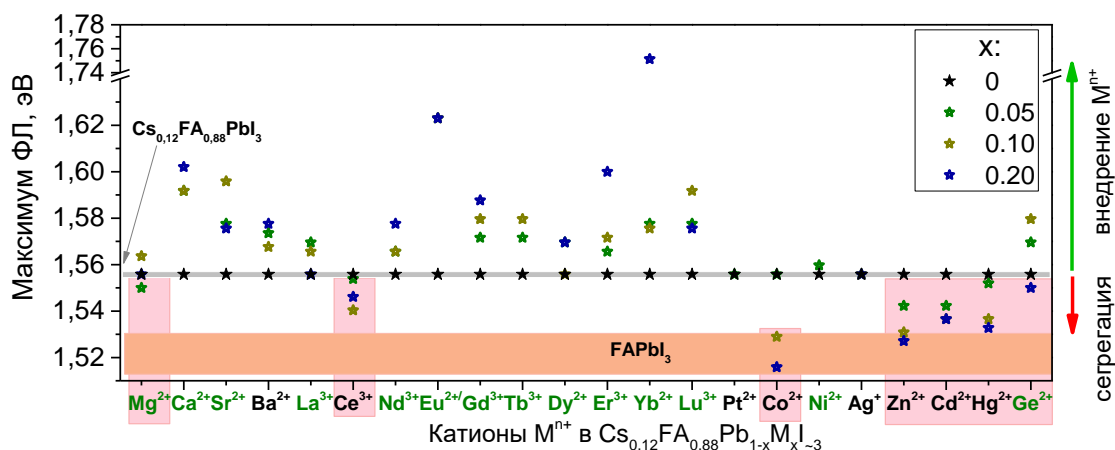


Рисунок 55 – Результаты по определению длины волны максимума ФЛ пленок $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$

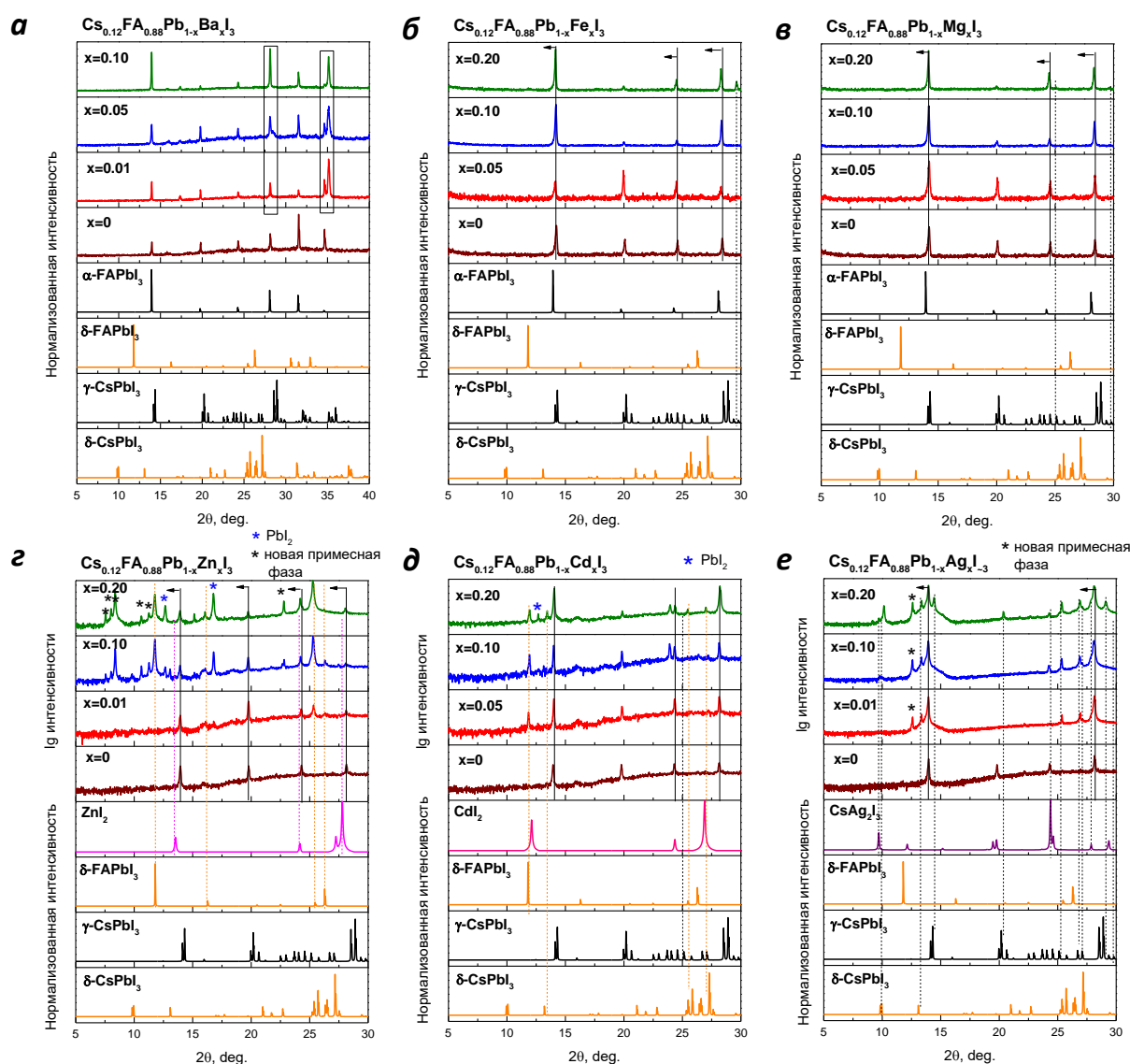


Рисунок 56 – Динамика изменения рентгенограмм пленок $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ с ростом концентрации x , где $\text{M}^{n+} = \text{Ba}^{2+}$ (а), Fe^{2+} (б), Mg^{2+} (в), Ag^+ (г), Zn^{2+} (д) и Cd^{2+} (е) – примеры катионов, приводящих к образованию фаз CsPbI_3 , FAPbI_3 , а также неперовскитных фаз, содержащих M^{n+} (в качестве реперов приведены вычисленные положения пиков по данным Materials Project)

3.4.2 Исследование фотостабильности

Референсный состав $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ является одним из наиболее фотостабильных относительно многих других комплексных галогенидов свинца с комбинациями ионов MA^+ - FA^+ - Γ - Br^- , Cs^+ - MA^+ - FA^+ - Γ - Br^- , Cs^+ - FA^+ - Γ - Br^- , MA^+ - FA^+ - Γ , Cs^+ - MA^+ - FA^+ - Γ , что было нами показано в работе [287].

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: исследовании поведения (1) пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ на стекле 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 поверх в виде тонкого слоя методом термического испарения (рис. 57а). 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/ CaI_2 облучались белым светом мощностью 85 мВт/см^2 при 32°C в атмосфере N_2 в течение 9000 ч и 16000 ч. Исследование продолжалось в течение двух лет (667 дн.) ввиду высокой стабильности полученных материалов, достигнутой благодаря совместному применению частичного замещения свинца и пассивирующего покрытия CaI_2 (15 нм), данные о стабилизирующей роли которого представлены в патенте [285].

На рисунке 57б показано, что в процессе деградации пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ без покрытия CaI_2 появляется сильное рассеивание света, которое проявляется в повышении оптической плотности во всем диапазоне длин волн и быстрым помутнением пленок (заметно уже через 24 часа) из-за рекристаллизации. Таким образом, величину «подъема» сигнала на спектрах поглощения вдали от порога полосы перовскита, например, при 980 нм, можно использовать для вычета вклада рассеивания. Роль покрытия CaI_2 состоит в препятствии рекристаллизации, что значительно замедляет разложение перовскита с образованием PbI_2 . Стабилизирующую роль покрытия CaI_2 хорошо видно на спектрах поглощения UV-vis: этот слой препятствует появлению сильного рассеивания.

На основе спектров поглощения референсных образцов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ ($/\text{CaI}_2$) и модифицированных составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}/\text{CaI}_2$ было выявлено, что процессу фотодegradации смешанного перовскита всегда сопутствует смещение края поглощения, обозначающее выход Cs^+ из структуры, или, другими словами, разделение перовскитной фазы с образованием $\alpha\text{-FAPbI}_3$ и CsPbI_3 .

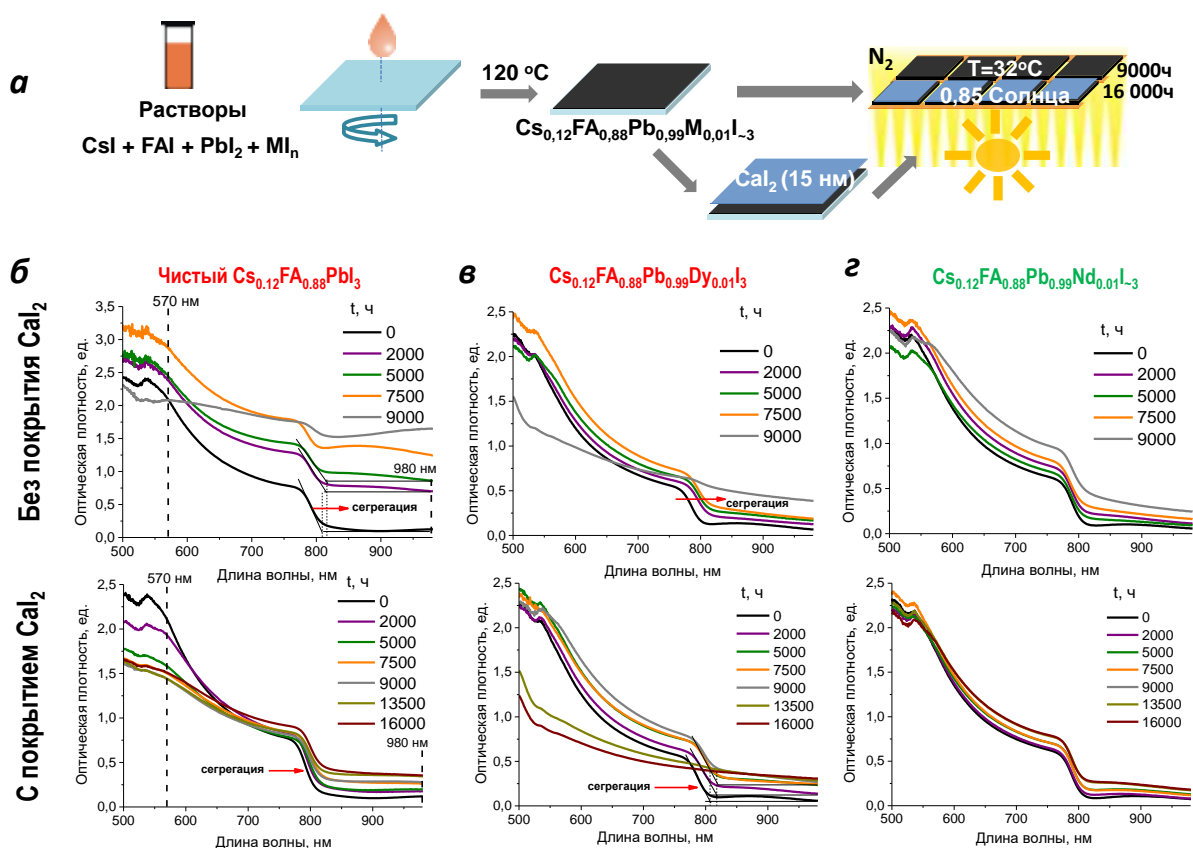


Рисунок 57 - (а) Схема изготовления пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_3$ для облучения светом: нанесение из раствора на спин-коутере (1), отжиг (2), осаждение покрытий CaI_2 методом термического испарения на другие пленки такого же состава (3) и облучение светом (4).

Эволюция спектров поглощения (UV-vis) на примере пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ (б), $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{I}_3$ (в) и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{I}_3$ (г) без/с покрытием CaI_2

Эволюция спектров поглощения состава $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{I}_3$ без покрытия (рис. 57в) показывает значительное замедление роста рассеивания, то есть катионы Dy^{2+} ($x=0,01$) оказывают схожий с CaI_2 эффект. Аналогично, присутствие всех исследуемых катионов с $x=0,01$, кроме Cu^+ , в пленках $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ без покрытия CaI_2 уменьшает или полностью блокирует рекристаллизацию пленок. Однако из замедления динамики появления рассеивания в спектрах поглощения модифицированных пленок нельзя сделать вывод о замедлении разделения перовскитной фазы. Например, наблюдается одинаково высокая степень сегрегации фазы FAPbI_3 в пленках $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{I}_3$ и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ после 2000 ч облучения, что видно на рис. 57б и 57в по сдвигу края поглощения в сторону больших длин волн.

Сравнив эволюцию спектров поглощения при облучении белым светом референса и состава с Dy^{2+} под покрытием CaI_2 , заметим, что Dy^{2+} ускоряет сегрегацию на начальной стадии облучения и разложение перовскитной фазы на поздних этапах деградации. Более сильный стабилизирующий эффект обеспечивается катионами, способными замедлить сегрегацию. Примером тому является эволюция спектров поглощения пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{I}_3$ без

покрытия при облучении светом на рисунке 57г. В отличие от Dy^{2+} , совместное действие CaI_2 и Nd^{3+} ($x=0,01$) оказывает еще больший стабилизирующий эффект.

На рисунке 58 показаны примеры изменения рентгенограмм пленок, покрытых CaI_2 , до и после 16000 ч воздействия света для сравнения с динамикой спектров поглощения. По результатам РФА видно, что к признакам деградации референсов $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3/CaI_2$ на свету относятся (1) появление рефлекса металлического Pb^0 и (2) смещение рефлексов перовскитной фазы влево, характерное для образования α - $FAPbI_3$ при сегрегации. Тогда как рефлексы фаз $CsPbI_3$ могут быть не видны, если размер их частиц не достаточен (<100 нм) для появления рентгенодифракционного сигнала. Рефлексы PbI_2 и Pb^0 и следы рефлексов δ - $CsPbI_3$ визуализируются в пленках $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Dy_{0,01}I_{-3}/CaI_2$ после 16000 ч деградации, что является признаком более быстрого разделения сложного перовскита на простые перовскитные фазы, нежели чем в $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3/CaI_2$, и согласуется с динамикой спектров поглощения. Напротив, на рентгенограммах пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Nd_{0,01}I_{-3}/CaI_2$ после 16000 ч появляется только нечеткий след рефлекса Pb^0 и отсутствуют признаки сегрегации.

Форма спектров поглощения определяется наложением двух процессов: рекристаллизации пленок в процессе деградации, приводящей к повышению оптической плотности из-за рассеивания света, и постепенного разложения перовскита на продукты PbI_2 и Pb^0 , приводящего к ее снижению. Поэтому степень разложения составов $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I_{-3}$ со всеми катионами металлов отслеживалась по относительному изменению во времени (t) относительной оптической плотности при произвольной длине волны 570 нм, выбранной вдали от области насыщения спектрометра, с вычетом рассеивания за порогом поглощения перовскита при 980 нм: $(A_t, \lambda=570 \text{ нм} - A_t, \lambda=980 \text{ нм}) / (A_{t=0}, \lambda=570 \text{ нм} - A_{t=0}, \lambda=980 \text{ нм})$. Полученная зависимость представлена на рисунке 59 для модифицированных перовскитных пленок без покрытия CaI_2 в сравнении с контрольным чистым составом. Видно, что фазы $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I_{-3}$ с щелочноземельными металлами $M=Mg^{2+}$, Ca^{2+} и Sr^{2+} и лантаноидами Er^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Tb^{3+} , La^{3+} и Dy^{2+} (все выделены зеленым на рис. 59а) более стабильны к облучению светом, чем исходный перовскит. Заметим, что все они при этом встраиваются в состав перовскитной фазы, что было показано выше. Малое стабилизирующее действие, проявляющееся только в период облучения до 6500 ч, характерно также для Se^{3+} , что связано с его локализацией вне решетки перовскита и тенденцией приводить к сегрегации смешанной перовскитной фазы. Отрицательное влияние на фотостабильность оказывают Yb^{2+} , Va^{2+} и $Eu^{2+/3+}$ (выделены красным на рис. 59а), несмотря на частичное сдерживание рекристаллизации. Отметим, что катион Yb^{2+} также оказывал негативное влияние на фотостабильность $MAPbI_3$. Что касается Va^{2+} и $Eu^{2+/3+}$, они не замещают структурно катионы Pb^{2+} в $MAPbI_3$, но Va^{2+} может

неоднородно распределяться в фазе $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ и $\text{Eu}^{2+/3+}$ входит в ее состав, как было показано выше. Поэтому повышение ими стабильности MAPbI_3 и ухудшение стабильности $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ может быть связано различием в их локализации. Следовательно, Ba^{2+} и $\text{Eu}^{2+/3+}$ улучшают фотостабильность перовскитной фазы если только они распределены на границах зерен.

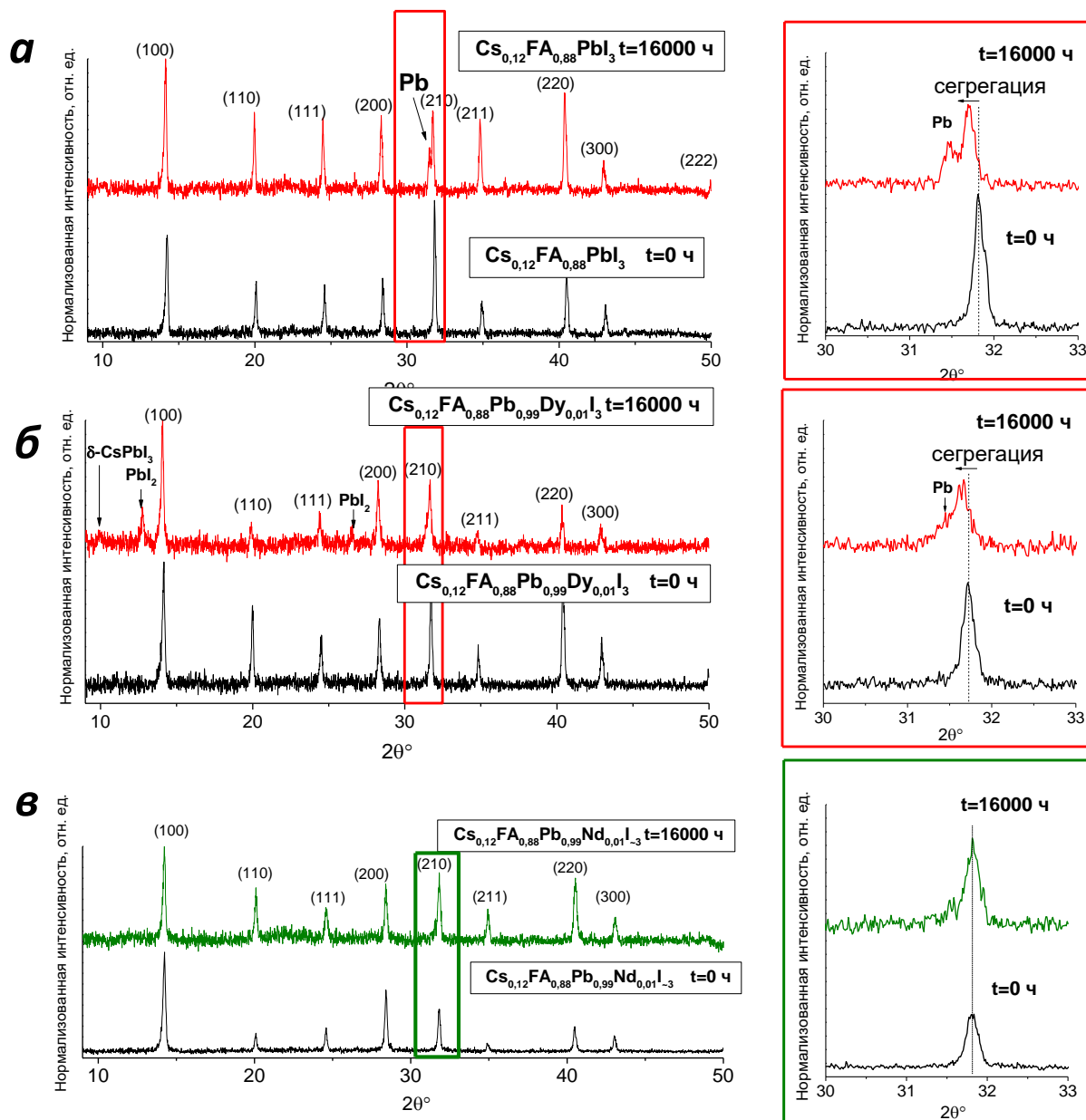


Рисунок 58 – Рентгенограммы* пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3/\text{CaI}_2$ (а), $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}/\text{CaI}_2$, где $\text{M}=\text{Dy}^{2+}$ (б) и $\text{M}=\text{Nd}^{3+}$ (в) до и после 16000 ч облучения белым светом

На рисунке 59б показана динамика изменения оптической плотности для остальных составов. Видно, что катионы Sn^{4+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Sb^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Ag^+ (выделены зеленым) в пределах всего периода облучения, а также Ge^{2+} на ранних этапах облучения (в пределах 4000 ч), улучшают фотостабильность составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$. Из них Sn^{2+} , Ge^{2+} , Sb^{3+} и Ni^{2+}

* Рентгенограммы регистрировали техник Шапаева В.В. и к.ф.-м.н. Шилов Г.В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

входят в состав перовскитной фазы, с чем и должен быть связан наблюдаемый эффект. Наоборот, катион Cu^+ (выделен красным) ускоряет разложение перовскита, что коррелирует с невозможностью его локализации в позициях Pb^{2+} перовскитной фазы, ее разделением на две фазы и высокой степенью рекристаллизации, на которую указывает динамика появления рассеивания при 980 нм. Стабильность составов с Bi^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} , Cd^{2+} и Mn^{2+} сопоставима с референсом. Интересно, что облучение пленок с Fe^{2+} и Co^{2+} (выделены синим) приводит к увеличению поглощения в узком диапазоне ~540-650 нм на первых этапах деградации, что должно быть связано с рассеиванием на образующихся частицах PbI_2 (ШЗЗ=2,3 эВ), имеющего в этой области край полосы поглощения (~539 нм). Поэтому оценка их влияния на стабильность перовскита возможна только с использованием покрытия CaI_2 для нивелирования рассеивания.

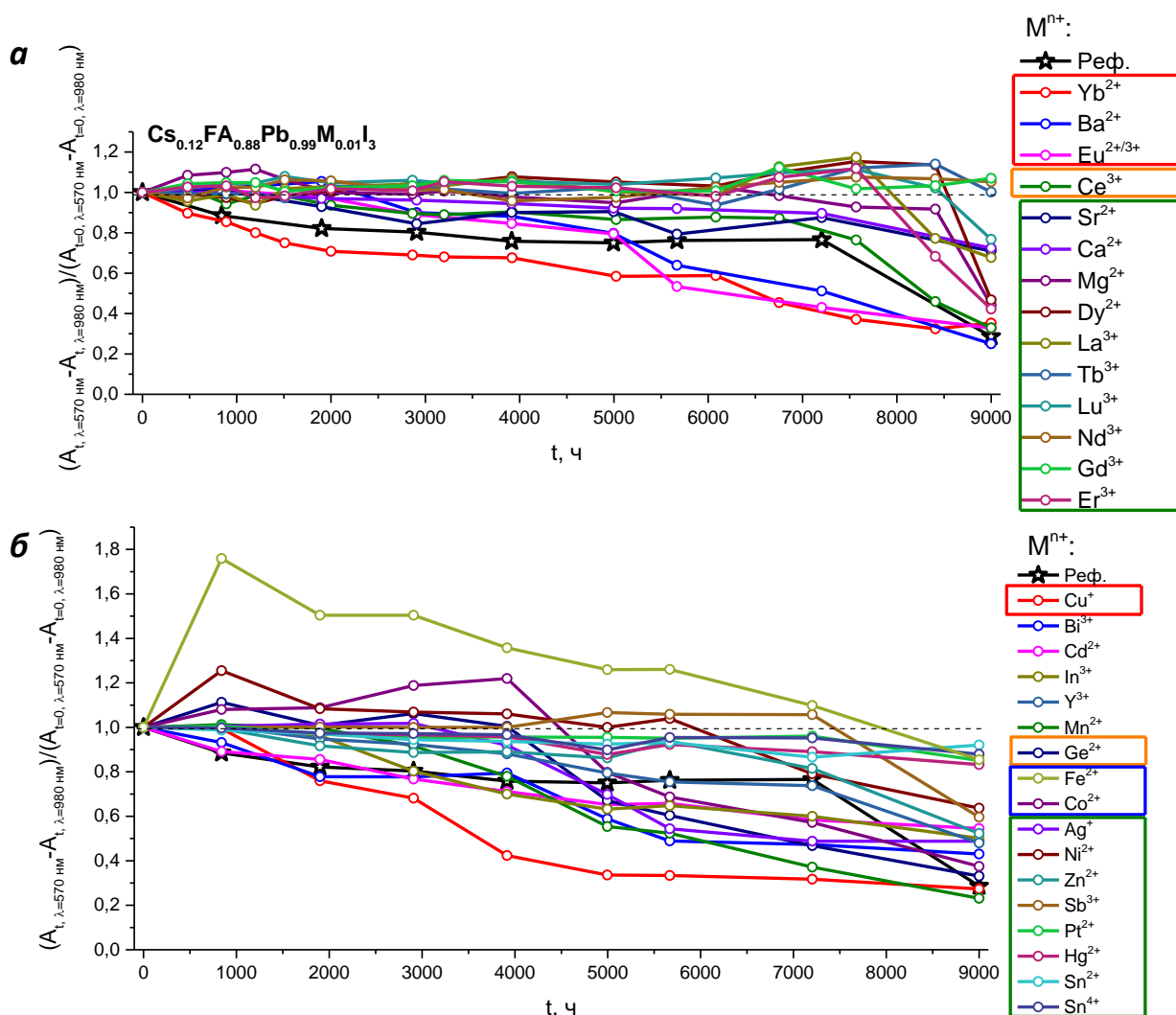


Рисунок 59 - Изучение фотостабильности пленок $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{I}_3$ на стекле без покрытия CaI_2 : диаграммы, иллюстрирующие эволюцию изменения относительной оптической плотности при 570 нм с вычетом рассеивания при 980 нм, где М – катионы лантаноидов и щелочноземельных металлов (а) и остальные (б)

На рисунке 60 сопоставлены сечения кинетических кривых при $t=4000$ и 9000 ч с относительным фазовым составом по данным РФА пленок $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{I}_3$ и

$\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ при $t=9000$. После 9000 ч остаточное содержание перовскитной фазы больше относительного референсного состава в пленках с Sr^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Pt^{2+} , Zn^{2+} , La^{3+} , Ni^{2+} , Lu^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , что согласуется с оптическими данными. Также видно, что в пленках с Fe^{2+} и Co^{2+} (выделены синим) действительно накапливается PbI_2 , тогда как металлический Pb^0 не обнаруживается. Тем не менее, количественная оценка степени деградации по данным РФА очень приближительна из-за возможной аморфизации или сильной текстуры фаз. Причиной накопления PbI_2 может быть замедление фотолиза PbI_2 , вызванного применением этих катионов. В следующем разделе будет показано, что Fe^{2+} и Co^{2+} и некоторые другие M^{n+} значительно замедляют разложение PbI_2 .

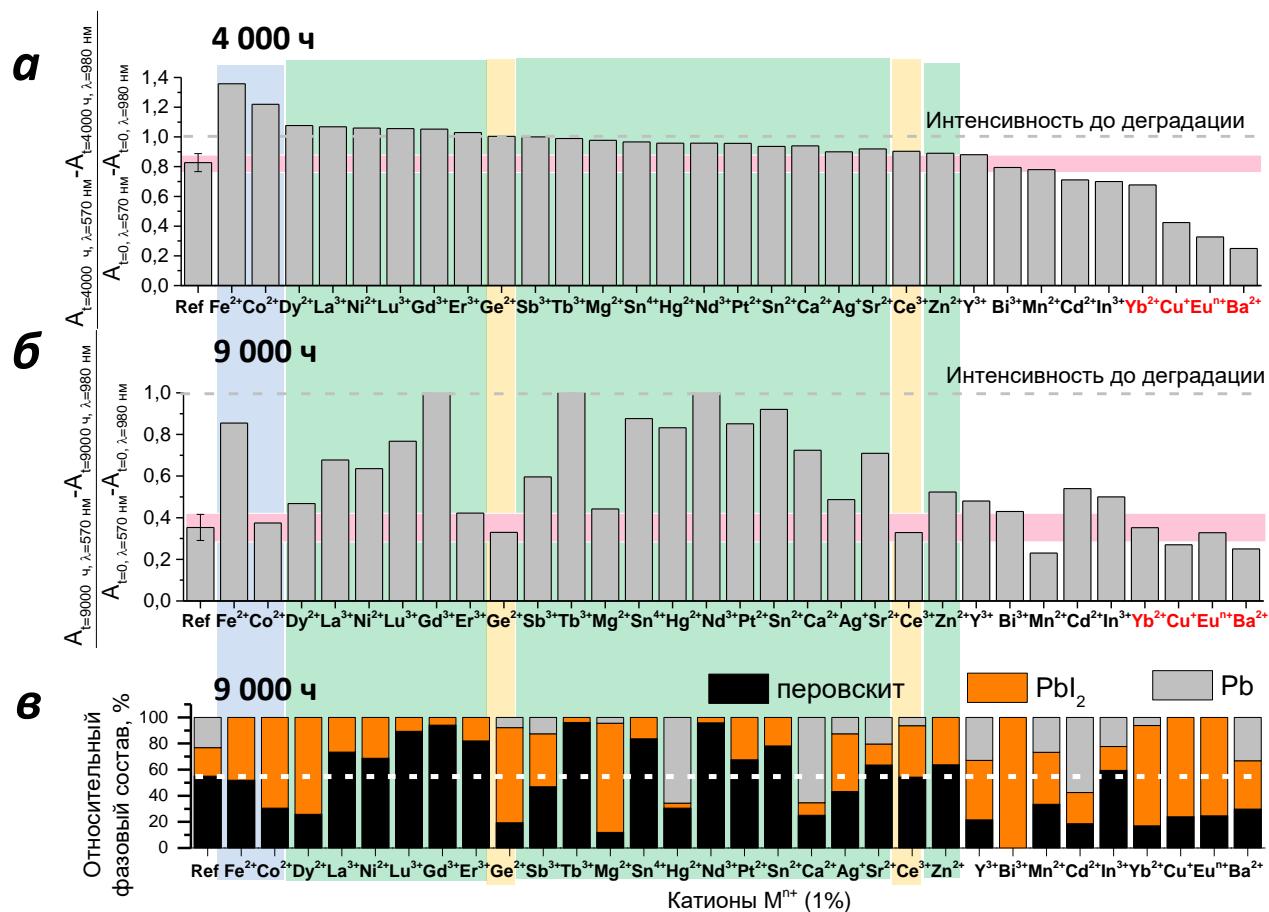


Рисунок 60 – Сопоставление относительной оптической плотности (сечений кривых на рис. 58 при $t=4000$ и 9000 ч) и относительного фазового состава пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ после облучения белым светом в течение 9000 ч (зеленым выделены катионы с сильным стабилизирующим действием, желтым – со стабилизирующим действием, проявляющимся только в пределах 4000 ч облучения и синим – приводящие к специфическому для PbI_2 рассеиванию при $\sim 540\text{-}650$ нм)

Отдельно стоит выделить катионы лантаноидов Tb^{3+} , Nd^{3+} и Gd^{3+} , которые обеспечили практически полное сохранение начальной оптической плотности после 6000 ч во всем диапазоне длин волн. После ~ 9000 ч воздействия света в этих пленках методом РФА обнаруживается наличие только 5% примеси PbI_2 , тогда как референсные образцы на тот

момент уже содержали металлический свинец и ~30% PbI_2 . Для пленок фаз $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{L}_{-3}$ с $\text{M} = \text{Tb}^{3+}$, Nd^{3+} и Gd^{3+} отсутствует динамика длины волны максимума ФЛ и края поглощения на графиках Тауца за период 9000 ч воздействия света (рис. 61). Это означает, что за время облучения не произошло выделения катионов Cs^+ из фаз $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{L}_{-3}$. Напротив, край поглощения пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ сдвигается с 800 до 810 нм уже после 2000 ч воздействия света, и максимум ФЛ смещается с 798 нм до 808 нм. Сравнение проводится с референсом после облучения за более короткий период (2000 ч), так как после 9000 ч его пленка практически полностью теряет поглощение и обретает высокое рассеивание из-за сильной степени разложения, как было показано на рис. 576. При этом происходит практически полная потеря ФЛ свойств и сдвиг длины волны максимума ФЛ в сторону коротких длин волн, который, вероятно, связан с образованием продуктов разложения.

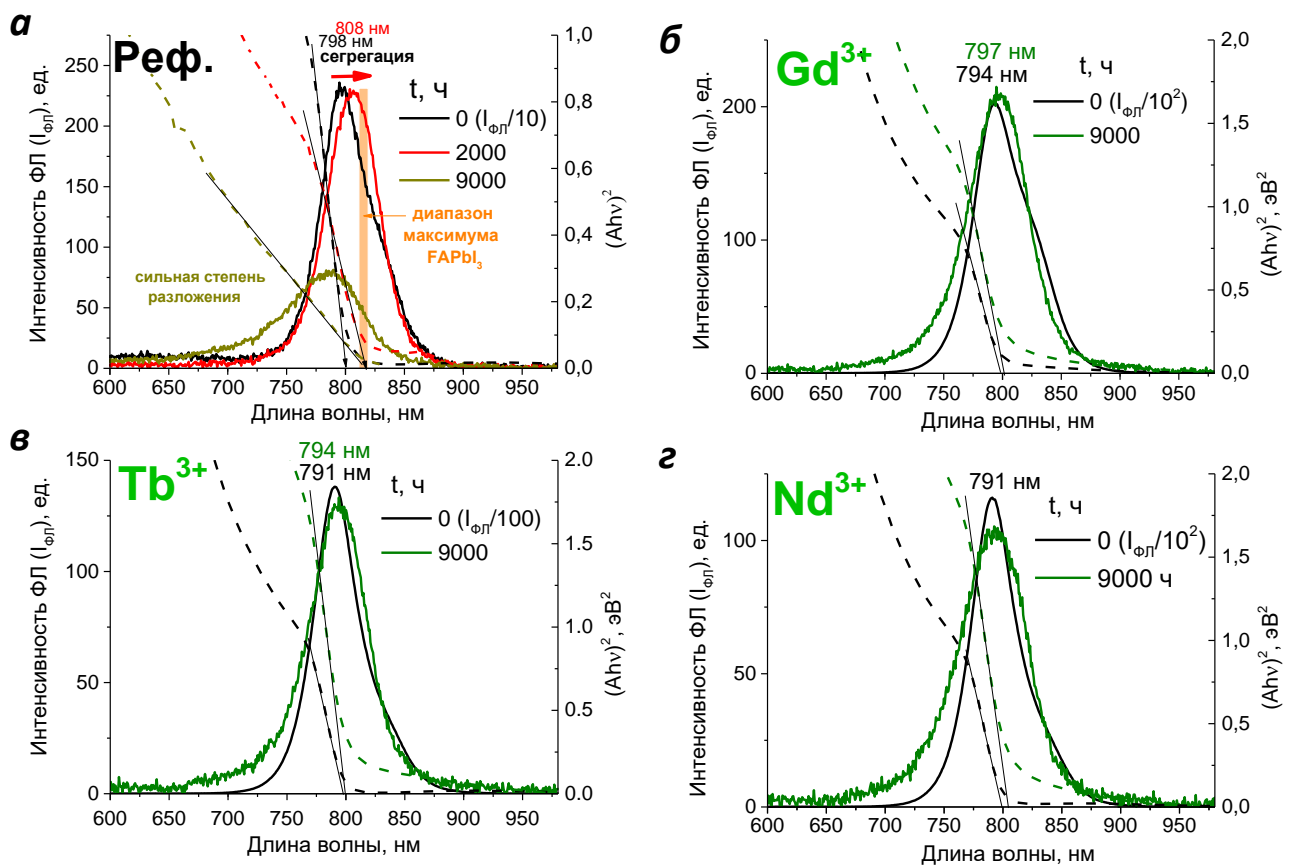


Рисунок 61 – Динамика положений максимума ФЛ и края поглощений по графикам Тауца пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ (а) при длительном воздействии света мощностью $85 \pm 5 \text{ мВт/см}^2$ ($T = 32 \pm 2^\circ\text{C}$) и ее практическое отсутствие для некоторых лучших составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{L}_{-3}$ с $\text{M} = \text{Gd}^{3+}$ (б), Tb^{3+} (в) и Nd^{3+} (г)

Для подтверждения возможности подавления сегрегации смешанного по положению катионов А перовскита $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ дополнительно проведено картирование поверхности пленок с выборочными катионами (Tb^{3+} , Zn^{2+} и Hg^{2+}) зондовой микроскопией в сочетании с ближнепольной ИК-Фурье-спектроскопией на частоте валентного колебания $\text{C}=\text{N}$ $\nu = 1712$

см⁻¹ (рис. 62). Сопоставление карт, полученных этими двумя методами, позволяет оценить распределение катиона FA⁺. Шероховатость пленки отражается на распределении сигнала, поэтому оценку интенсивности сигнала корректно производить на зернах, расположенных примерно на одном уровне, например, на одинаково приподнятых зернах. На рисунке 62а видно, что после длительного воздействия света на чистый состав Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI₃ происходит рекристаллизация пленки, в результате которой появляются зерна более крупного размера с пониженным содержанием FA⁺ в их центральной части. В углублении между зернами интенсивность сигнала от FA⁺ выше, чем в центрах зерен. Эта картина противоположна картам свежих образцов, где наиболее высокая интенсивность характерна для центральной части зерен. Тем не менее, свежие образцы состоят из одной перовскитной фазы. Таким образом, в результате сегрегации Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI₃ после 2000 ч воздействия света образующаяся фаза FAPbI₃ находится преимущественно на границах зерен.

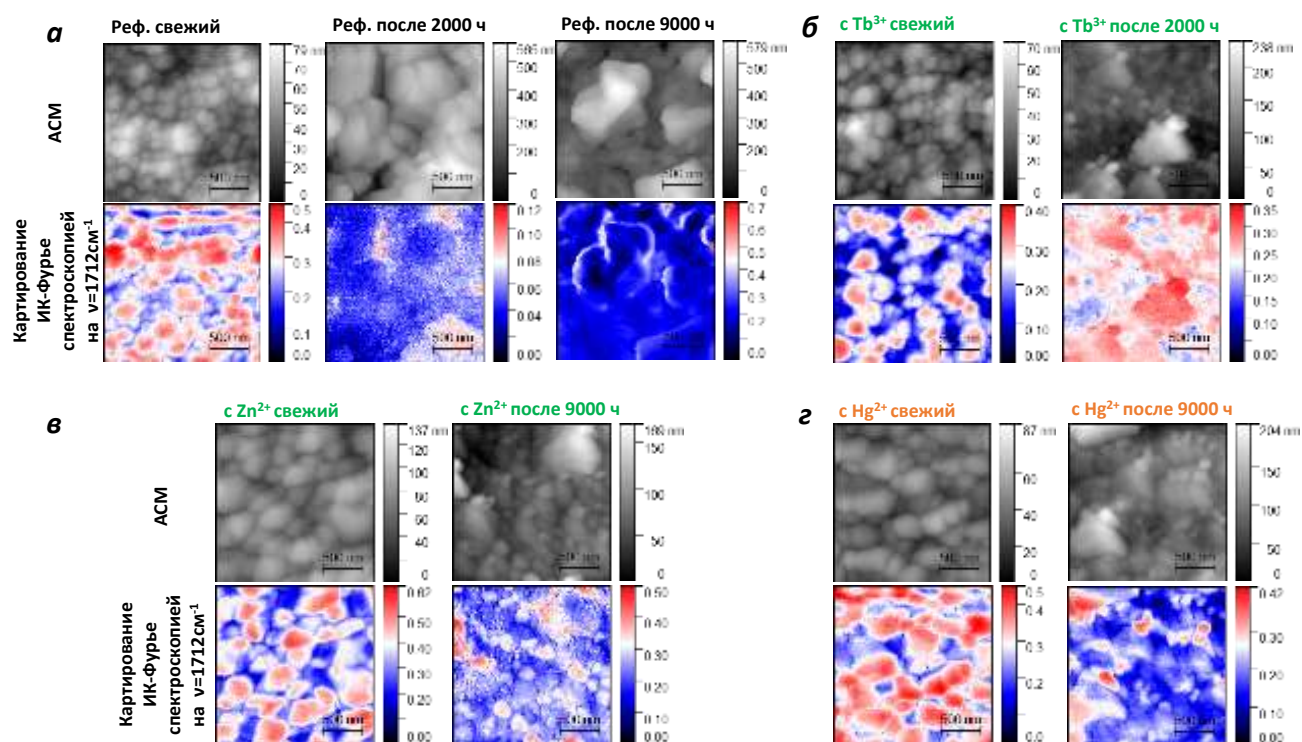


Рисунок 62 – Картирование зондовой микроскопией и ИК-Фурье-спектроскопией* на частоте валентного колебания C=N ($\nu=1712$ см⁻¹; наиболее интенсивный сигнал обозначен красным) референсных пленок Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI₃ (а) и некоторых составов Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I₋₃ с M=Tb³⁺ (б), Zn²⁺ (в) и Hg²⁺ (г) до и после длительного воздействия света мощностью 85±5 мВт/см² (T=32±2°C) в течение 2000 и 9000 ч

Пленки Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I₋₃ с Tb³⁺, Zn²⁺ и Hg²⁺ после длительного облучения светом (2000 или 9000 ч) испытывают меньшую степень рекристаллизации, в результате которой крупные зерна продуктов деградации практически не образуются (рис. 62б-г). Центральная

* Картирование зондовой микроскопией в сочетании с ИК-Фурье-спектроскопией выполнил к.ф.-м.н. Емельянов Н.А.

часть перовскитных зерен на пленках после облучения содержит еще значительное количество катионов FA^+ , что доказывает эффективность модификации катионами металлов для замедления сегрегации смешанного перовскита на примере Tb^{3+} , Zn^{2+} и Hg^{2+} . Тем не менее, перовскитные зерна имеют меньший размер относительно исходного, что связано с разложением перовскита на границах зерен.

Вторая часть эксперимента заключалась в изучении фотостабильности пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I_{3-x}$ с пассивирующим покрытием CaI_2 . Было выявлено, что покрытие CaI_2 может усилить стабилизирующее действие катионов металлов при частичной замене ими Pb^{2+} . Однако, если эффект покрытия CaI_2 намного сильнее, чем от M^{n+} ($x=0,01$), то поведение спектров поглощения $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I_{3-x}/CaI_2$ при облучении сравнимо с референсами $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3/CaI_2$ (например, когда $M=Sr^{2+}$).

Исходная оптическая плотность пленок перовскит/ CaI_2 поддерживается в течение 12000-15000 ч при модификации перовскита катионами лантаноидов (Ce^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , $Eu^{2+/3+}$, Lu^{3+} , Er^{3+}) и Ca^{2+} ($x=0,01$), единственным среди щелочноземельных металлов (выделены зеленым на рис. 63а). Изменение спектров референсного образца хорошо заметно уже при 2000 ч.

Более короткий индукционный период и следующее за ним ускорение разложения с падением интенсивности характерны для составов с остальными катионами щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}) и лантаноидами Yb^{2+} и Dy^{2+} (выделены синим). Следовательно, фаза $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Ca_{0,01}I_3$ обладает самой высокой стабильностью на свету относительно других фаз $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I_3$, где M - катионы щелочноземельных металлов.

Интересно, что, слой CaI_2 нивелирует и даже обращает на противоположный негативный эффект катионов $M=Yb^{2+}$, $Eu^{2+/3+}$ и Ba^{2+} на стабильность фаз $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I_{3-x}$. Конкретизируем, что CaI_2 защищает эти пленки от рекристаллизации, из-за чего негативный эффект Ba^{2+} нивелируется, а катионы Yb^{2+} и $Eu^{2+/3+}$ пополняют список стабилизирующих заместителей. Можно предположить, что при облучении эти катионы могут покидать перовскитную структуру и покрытие CaI_2 затрудняет их выделение в виде отдельных фаз. Склонность к протеканию подобного процесса, а именно сегрегации перовскитных твердых растворов $APb_{1-x}M_xI_3$ по положению Pb^{2+}/M^{2+} будет рассмотрена в разделе, посвященном частичной замене свинца в $CsPbI_3$.

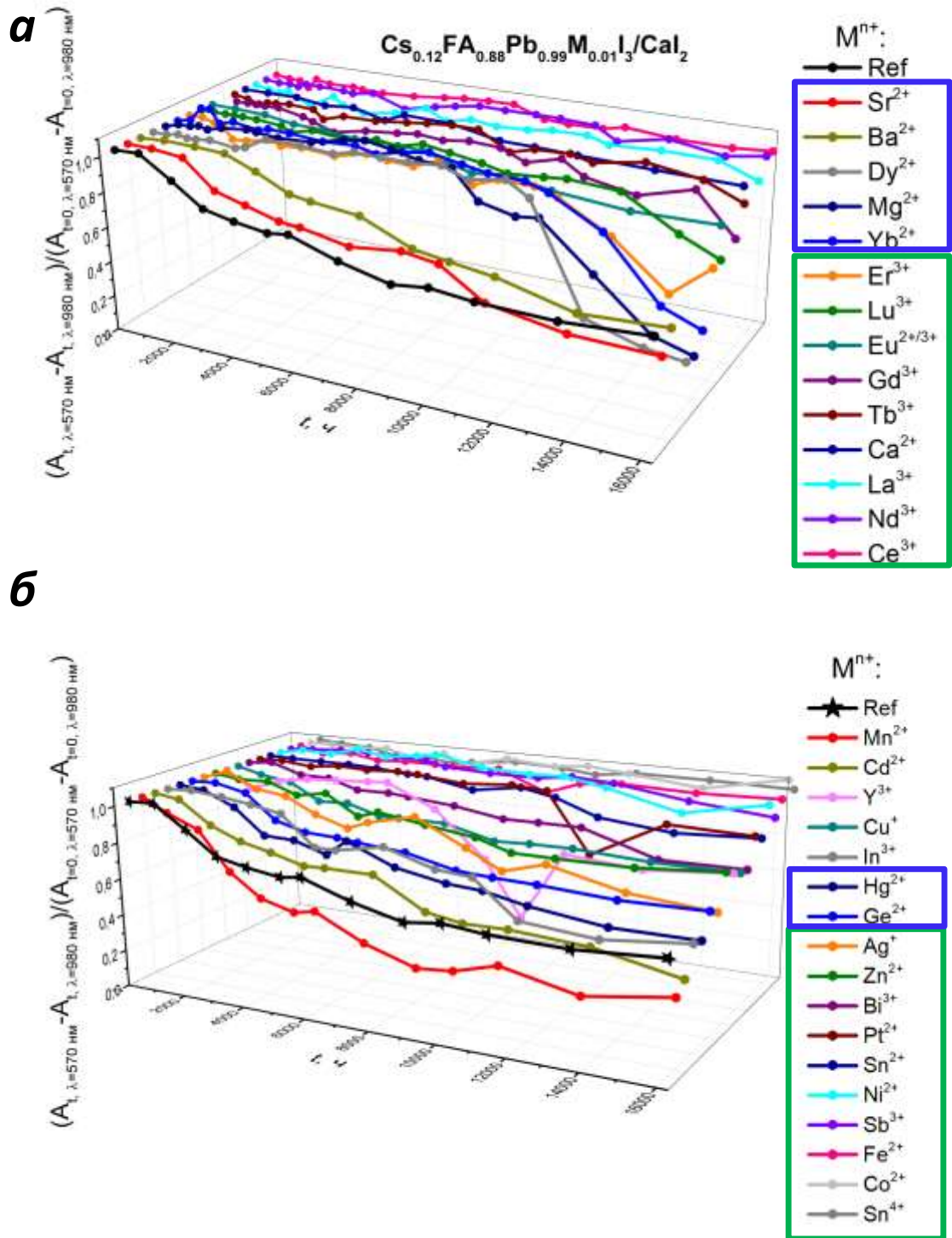


Рисунок 63 - Изучение фотостабильности пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I_{3}$, покрытых слоем CaI_2 (15 нм): диаграммы, иллюстрирующие эволюцию изменения относительной оптической плотности при 570 нм с вычетом рассеивания при 980 нм, где М – катионы лантаноидов и щелочноземельных металлов (а) и остальные (б)

На рисунке 63б, видно, что применение покрытия CaI_2 полностью блокирует специфическое для PbI_2 повышение рассеивания в диапазоне 540-650 нм на спектрах поглощения материалов с Fe^{2+} и Co^{2+} , которое обсуждалось выше, благодаря чему они пополняют теперь ряд найденных нами самых стабильных составов. Фотохимическую стабильность пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I_{3}/CaI_2$ продлевают все те катионы металлов,

которые стабилизируют материалы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ без покрытия CaI_2 . Это катионы Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pt^{2+} , Sb^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ (выделены зеленым на рис. 63б), а также катионы Hg^{2+} и Ge^{2+} (выделены синим), эффект которых заметен только на ранних стадиях облучения из-за их малой эффективности по сравнению с покрытием CaI_2 . Малое стабилизирующее действие на ранних этапах становится заметно для Bi^{3+} , действие которого не было выявлено в отсутствии слоя CaI_2 . Тем не менее, оно коррелирует с повышенной стабильностью материала $\text{MAPb}_{0,99}\text{Bi}_{0,01}\text{I}_{-3}$.

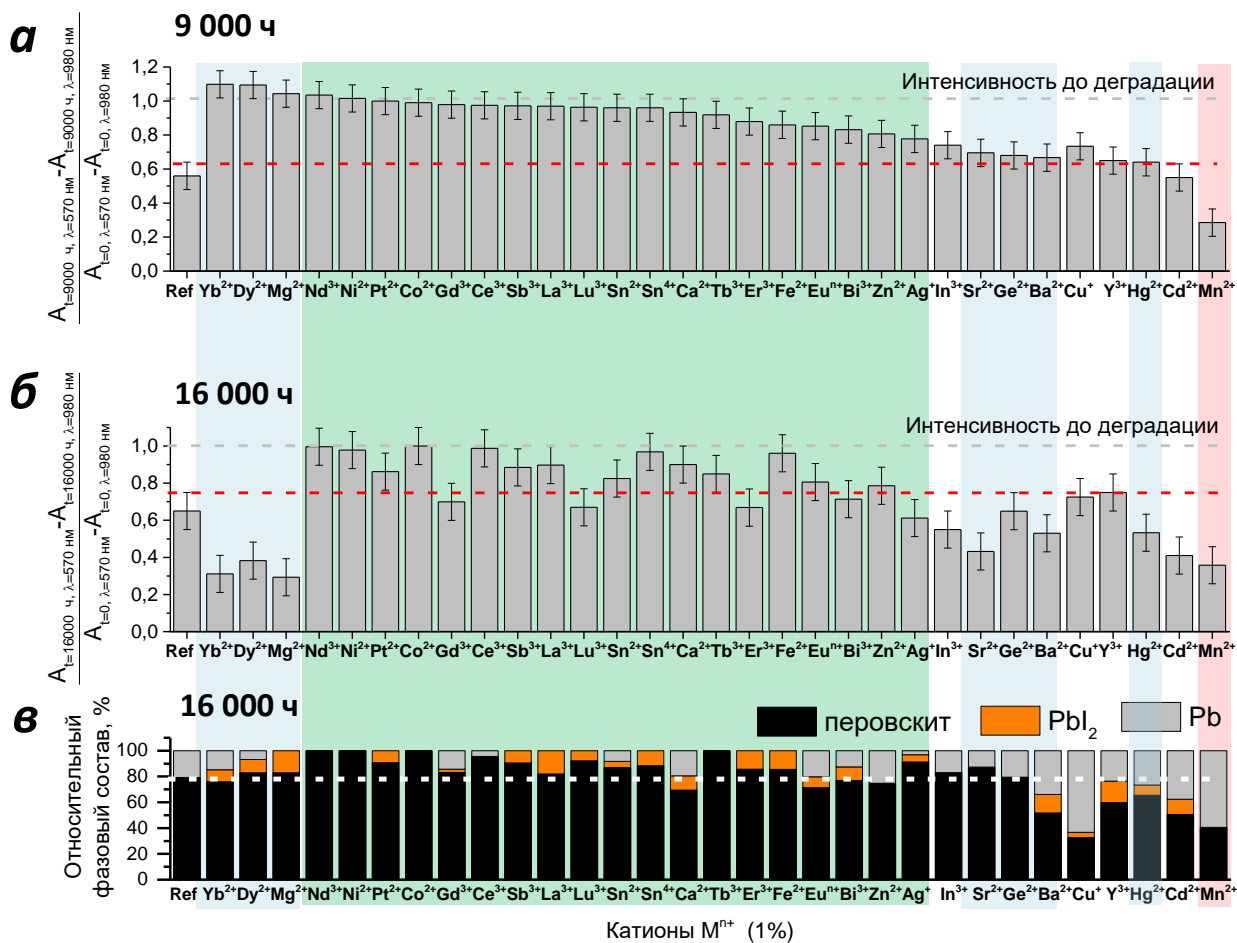


Рисунок 64 – Сопоставление относительной оптической плотности (сечений кривых на рис. 60 при $t=9000$ и 16000 ч) и относительного фазового состава пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ после облучения светом в течение 16000 ч (зеленым выделены катионы с сильным стабилизирующим действием, синим – со стабилизирующим действием, проявляющимся только на самых ранних этапах облучения, красным – с отрицательным эффектом на стабильность)

На рисунке 64 сопоставлены сечения кинетических кривых после 9000 и 16000 ч с относительным фазовым составом образцов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}/\text{CaI}_2$, полученным по данным РФА после 16000 ч воздействия света. В частности, благодаря катионам 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 16000 ч воздействия света, тогда как РФА референсных образцов показывает присутствие только $\sim 20\%$ металлического Pb^0 . Эти

результаты согласуются с постоянством величины $A_{16000\text{ч}}/A_0=1$ за весь период облучения после вычета маловыраженного рассеивания для материалов с Nd^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Sn^{4+} .

Для выборочных пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}/\text{CaI}_2$ были получены изображения СЭМ до и после 16000 ч воздействия света, подтверждающие поведение спектров поглощения (рис. 65). В пленках контрольного состава $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{I}_3/\text{CaI}_2$ после длительного воздействия света появляются поры с неровными краями диаметром до 100 нм из-за разложения материала с образованием летучих продуктов. Такой динамике морфологии соответствует понижение оптической плотности до $\sim 60\%$. Действительно, высокая устойчивость к свету пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}/\text{CaI}_2$ с $\text{M} = \text{Nd}^{3+}$, Tb^{3+} и Ce^{3+} коррелирует с отсутствием пор. Наоборот, множественные поры образуются после 16000 ч в пленках с Er^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , La^{3+} , Yb^{2+} , Dy^{2+} и Mg^{2+} , имеющих более высокую степень деградации относительно референса. Среди них относительная оптическая плотность пленок с Yb^{2+} , Dy^{2+} и Mg^{2+} составляет $\sim 30\%$. Также видно, что на поверхности пленок после облучения образуются частицы продуктов разложения размером ~ 50 нм и меньше, как в случае Ce^{3+} и Lu^{3+} .

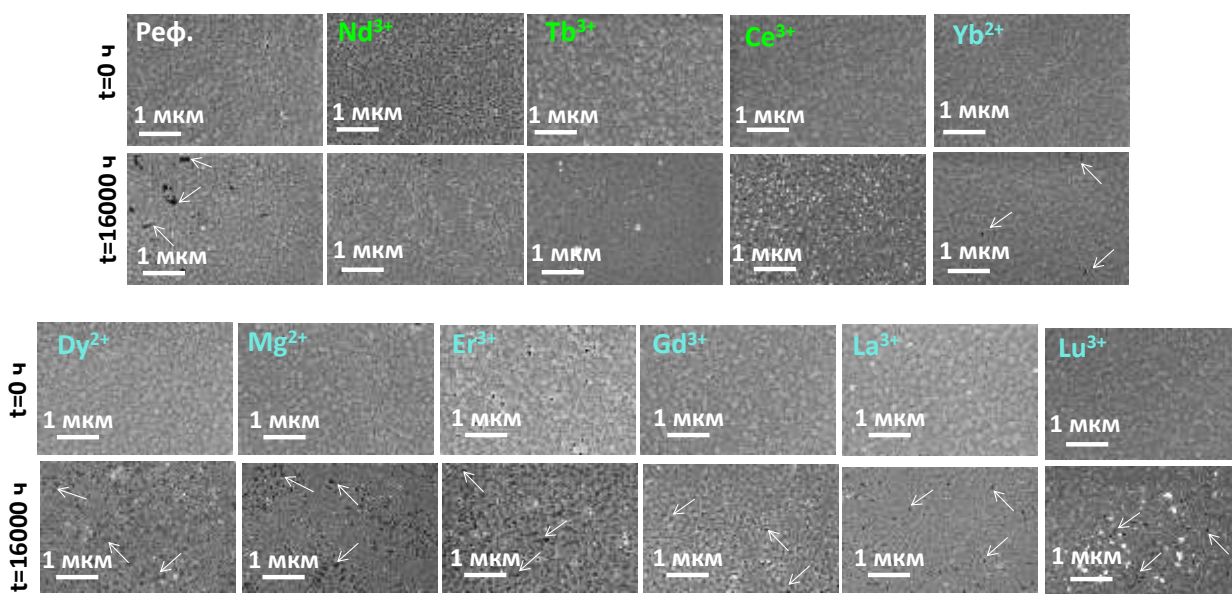


Рисунок 65 – Сравнение изображений СЭМ* пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}/\text{CaI}_2$, где M – катионы, улучшающие фотостабильность, и референса $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{I}_3/\text{CaI}_2$ до и после 16000 ч облучения светом мощностью 85 ± 5 мВт/см² ($T=32\pm 2^\circ\text{C}$). На стадии 16000 ч изменение морфологии пленок, которое заключается в образовании пор при $\text{M}=\text{Nd}^{3+}$, Tb^{3+} , Ce^{3+} меньше относительно референса и при $\text{M}=\text{Yb}^{2+}$, Dy^{2+} , Mg^{2+} , Er^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+} и Lu^{3+} больше или сравнимо с референсом

* Изображения СЭМ регистрировала к.ф.-м.н. Дремова Н.Н.

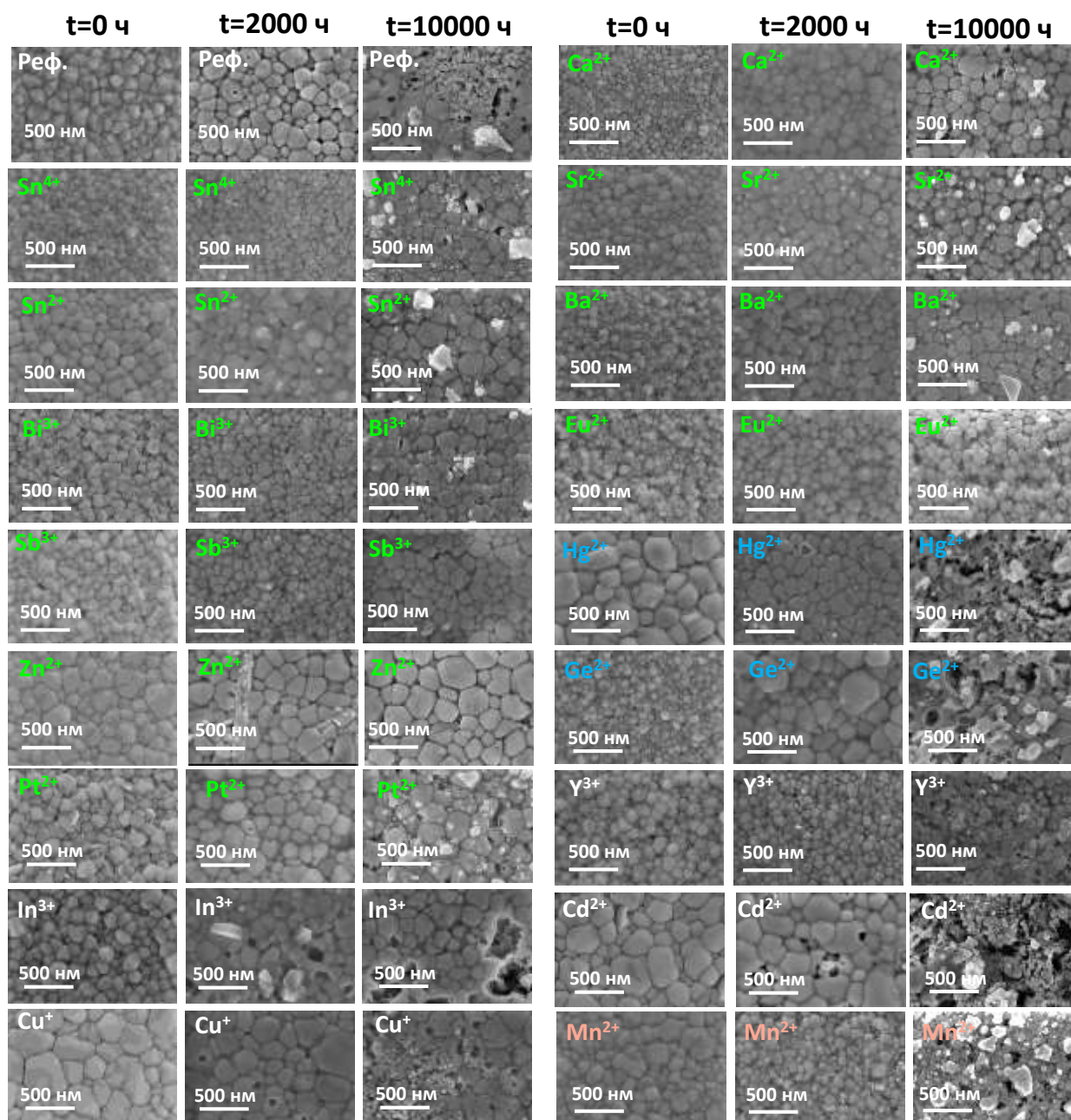


Рисунок 66 – Результаты ускоренной деградации (при повышенной температуре $40\pm 2^\circ\text{C}$ и мощности белого света $90\pm 5 \text{ мВт/см}^2$) до и после 2000 и 10000 ч, полученные из предварительных испытаний пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ с покрытием CaI_2 : изображения СЭМ* пленок где М – примеры катионов, которые стабилизируют перовскит (выделены зеленым: Sn^{2+} , Sn^{4+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Eu^{2+}), эффективны только на начальном этапе старения (выделены синим: Hg^{2+} , Ge^{2+}) и ухудшают стабильность (Mn^{2+})

Отметим, что описанному выше эксперименту со всеми катионами металлов (в сумме 31) предшествовало предварительное испытание составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ с и без покрытия CaI_2 в условиях ускоренной деградации в схожей светодиодной камере (при повышенной температуре $40\pm 2^\circ\text{C}$ и мощности белого света $90\pm 5 \text{ мВт/см}^2$, $t=10000 \text{ ч}$). Найденные в двух экспериментах заместители Pb^{2+} , стабилизирующие перовскитный материал,

* Изображения СЭМ регистровала к.ф.-м.н. Дремова Н.Н.

полностью согласуются по результатам оптической спектроскопии и РФА. Изображения СЭМ некоторых пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{L}_{-3}/\text{CaI}_2$, исследованных в рамках предварительного эксперимента, в сравнении с референсом $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3/\text{CaI}_2$ после облучения в течение 2000 и 10000 ч показаны на рисунке 66. На поверхности референса, покрытого CaI_2 на стадии 2000 ч появляются поры и после 10000 ч наблюдаются признаки значительной рекристаллизации пленки и на поверхности вырастают крупные зерна (до ~500 нм) продуктов разложения. Также видно, что стабилизирующие катионы имеют тенденцию в разной степени препятствовать образованию пор, крупных частиц продуктов разложения на поверхности.

Мы также применили методику, которая использовалась ранее для верификации стабильности перовскитов APbI_3 по динамике изменения энергии связи электронов основных уровней на спектрах РФЭС пленок [288]. Согласно принятой интерпретации, визуально наблюдаемое уширение спектров РФЭС Pb 4f и I 3d в сторону высоких энергий или смещение их сигнала в сторону спектров PbI_2 свидетельствует о наличии фотохимической деградации. Если спектры Pb 4f и I 3d перовскита до и после воздействия света совпадают, то разложение мало или отсутствует.

На рисунке 67 приведены спектры РФЭС 4f-электронов атомов Pb и 3d-электронов атомов I, снятых с поверхности пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{L}_{-3}$ после 4000 ч воздействия света (90 ± 5 мВт/см², $40\pm 2^\circ\text{C}$) и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{L}_{-3}/\text{CaI}_2$ после 10000 ч воздействия света в тех же условиях в сравнении с данными для свежеприготовленных пленок идентичного состава. Малое смещение энергии связи электронов Pb 4f_{7/2} и I 3d_{5/2} (или его отсутствие), полученное для составов с Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} , с и без покрытия CaI_2 , а также с Ba^{2+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$, Bi^{3+} только с покрытием CaI_2 , свидетельствует о низкой степени деградации. Наоборот, уширение сигнала в сторону спектра PbI_2 для чистого состава $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ и материалов с Ba^{2+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$ и Bi^{3+} без CaI_2 указывает на значительное разложение материала с образованием PbI_2 . Действительно, выше было показано, что применение катионов Ba^{2+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$ и Bi^{3+} ($x=0,01$) не эффективно в плане улучшения фотохимической стабильности без пассивирующего покрытия CaI_2 . Было обнаружено, что с помощью данной методики не всегда возможно идентифицировать формирование PbI_2 : например, внедрение Sn^{2+} в состав перовскитной фазы еще сильнее смещает сигналы Pb 4f_{7/2} и I 3d_{5/2} в сторону высоких энергий.

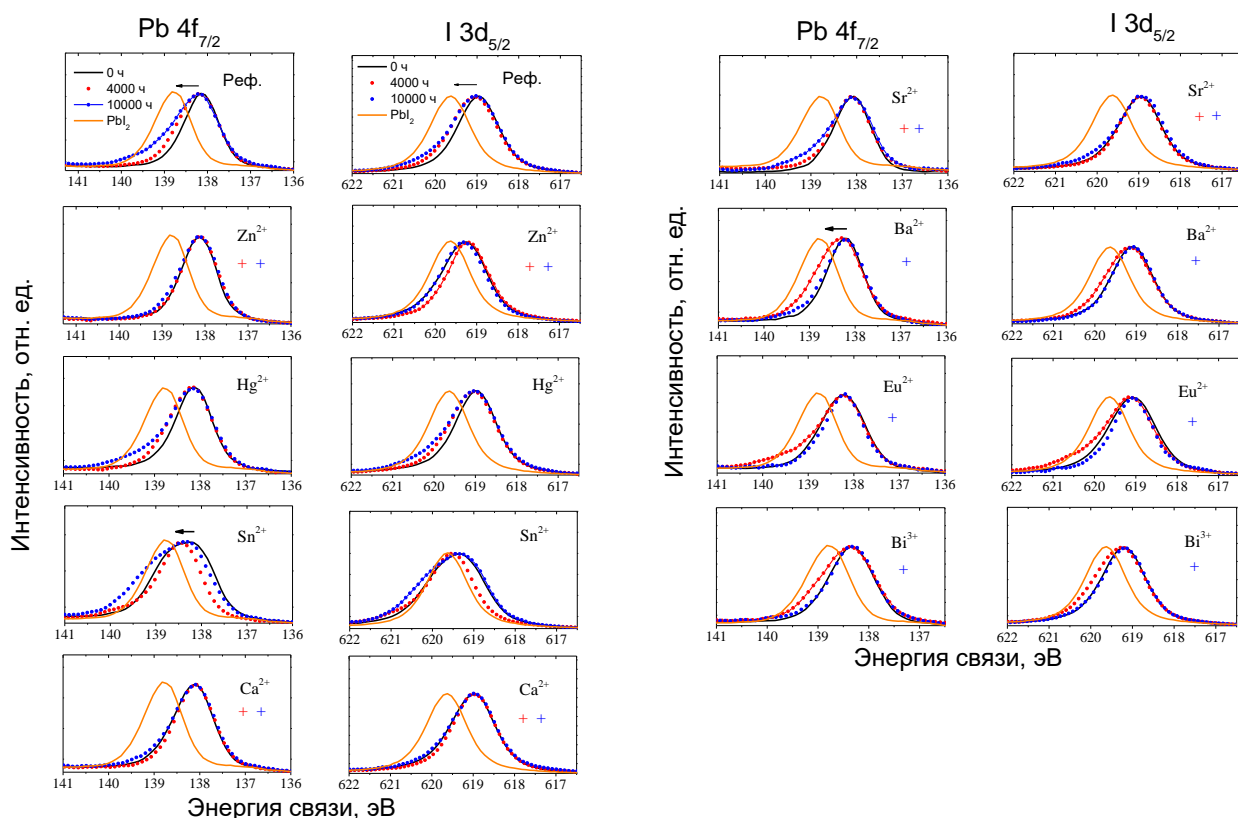


Рисунок 67 – Спектры РФЭС (электронов Pb 4f_{7/2} и I 3d_{5/2}), снятые с поверхности пленок Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}L₋₃ (M=Zn²⁺, Hg²⁺, Sn²⁺, Eu^{2+/3+}, Ba²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Bi³⁺) без покрытия после 4000 ч воздействия света (90±5 мВт/см², 40±2°С) и с покрытием CaI₂ после 10000 ч в сравнении с референсами одного и того же состава (их совпадение обозначено знаком «+»), спектр для PbI₂ показан для сравнения)

При анализе результатов РФЭС определялось также остаточное содержание элементов азота и йода на поверхности пленок, используя нормировку на их содержание в пленках идентичного состава до облучения. Уменьшение отношений N:Pb и I:Pb, полученных из количественного анализа спектров N 1s, Pb 4f и I 3d, свидетельствует, соответственно, понижению содержания элементов азота и йода из-за образования летучих продуктов фотохимического разложения с образованием фаз PbI₂ и Pb⁰. На рисунке 66 представлено сравнение величин $\frac{(N:Pb)_t}{(N:Pb)_{t=0 \text{ ч}}}$ и $\frac{(I:Pb)_t}{(I:Pb)_{t=0 \text{ ч}}}$ для тех же составов, спектры РФЭС которых были проанализированы выше. Относительное изменение N:Pb и I:Pb на поверхности пленок Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}L₋₃ без слоя CaI₂ хорошо коррелирует с наличием стабилизирующего действия Zn²⁺, Hg²⁺, Sn²⁺, Ca²⁺ и Sr²⁺ и его отсутствием с Ba²⁺, Eu^{2+/3+} и Bi³⁺ (рис. 68а). При наличии слоя CaI₂ все перечисленные катионы способны оказывать стабилизирующее действие на поверхность пленок (рис. 68б).

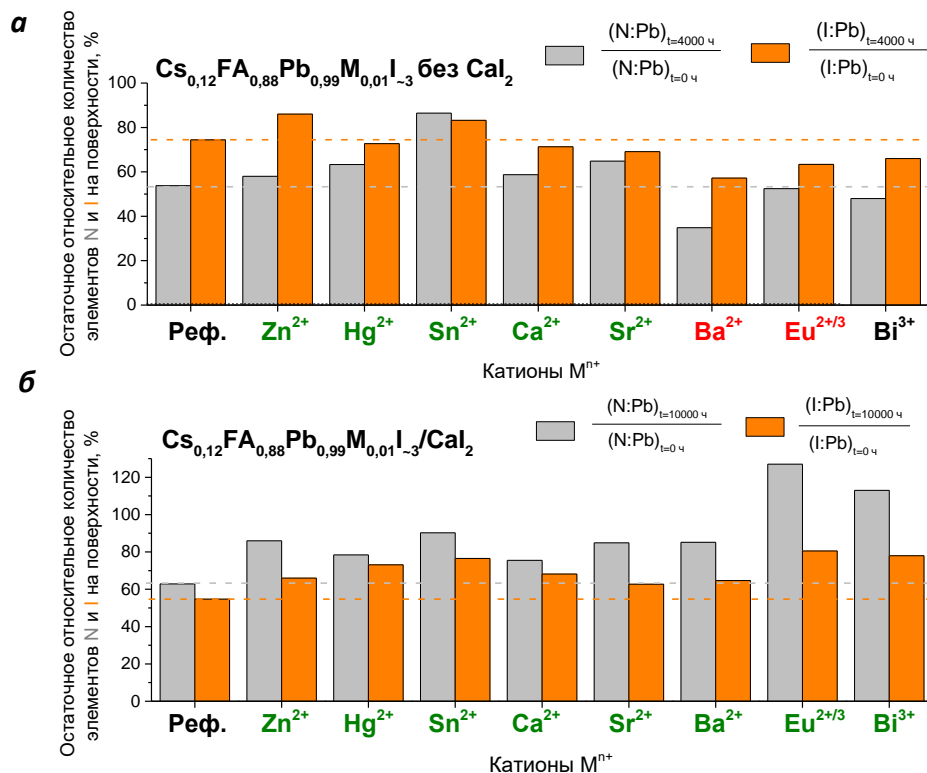


Рисунок 68 – Количественный анализ поверхности пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I_{-3}$ без покрытия CaI_2 ($M=Zn^{2+}$, Hg^{2+} , Sn^{2+} , $Eu^{2+/3}$, Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Bi^{3+}) после $t=4000$ ч и с покрытием CaI_2 после $t=10000$ ч (90 ± 5 мВт/см², $40 \pm 2^\circ\text{C}$): отношения $\frac{(N:Pb)_t}{(N:Pb)_{t=0 \text{ ч}}}$ и $\frac{(I:Pb)_t}{(I:Pb)_{t=0 \text{ ч}}}$, рассчитанные из спектров РФЭС

Таким образом, нами было показано, что стратегия частичного замещения свинца на катионы других металлов в гибридных свинцово-галогенидных перовскитов, содержащих катионы Cs^+ и FA^+ , перспективна для улучшения их фотостабильности. Достижение рекордного времени стабильности перовскитной фазы (>10000 ч) указывает на высокую перспективность данного направления.

3.4.3 Оптоэлектронные и фотовольтаические свойства

Для пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I_{-3}$ одинаковой толщины получены стационарные спектры ФЛ на стекле (рис. 69а). Можно заметить согласование результатов ФЛ, полученных для $MAPb_{0,99}M_{0,01}I_{-3}$ и $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I_{-3}$, которое состоит в наиболее сильном тушении ФЛ катионами Sn^{4+} , Pt^{2+} , Fe^{2+} , Sb^{3+} и Bi^{3+} , которые создают глубокие дефекты (рис. 69б). К этому ряду добавляются также катионы Co^{2+} и Sn^{2+} . Создание глубоких дефектов в случае катионов Sn^{2+} вызвано их частичным окислением до Sn^{4+} при кристаллизации пленки [289]. Известно, что снижение концентрации носителей заряда, в частности при создании дефектов решетки, улучшает стабильность перовскитов. Действительно, все эти катионы повышают фотостабильность соответствующих перовскитных пленок. Спад ФЛ на 0,5-1,5 порядка вызван

катионами, способными частично замещать Pb^{2+} в решетке, такими как Mg^{2+} , Yb^{2+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Ge^{2+} , Ni^{2+} , а также находящимся в неперовскитной фазе катионом Cu^+ .

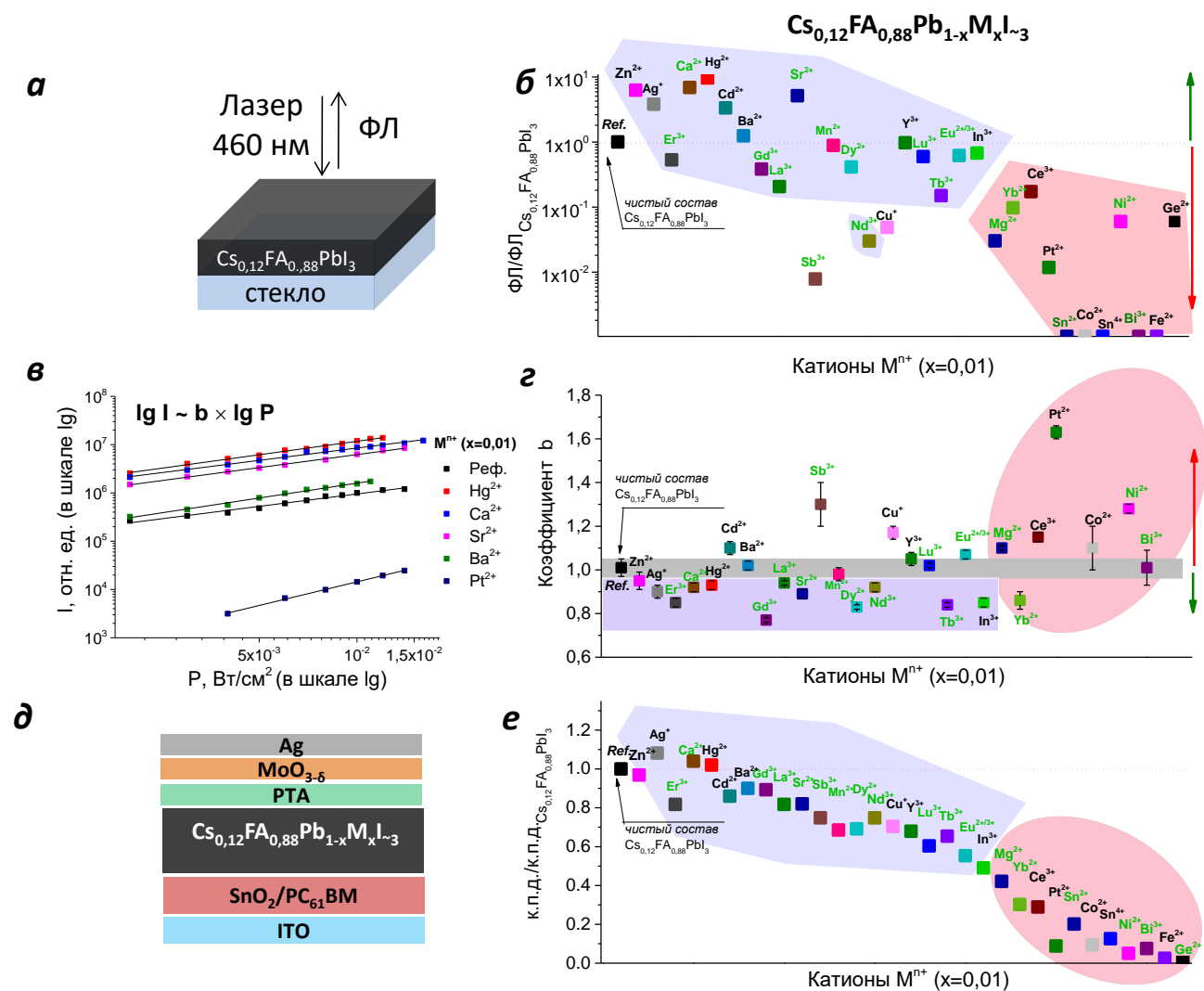


Рисунок 69 – Изучение свойств пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ и ПСБ на их основе: схема измерения спектров ФЛ (а), относительная интенсивность ФЛ (б), зависимость интенсивности ФЛ от мощности фотовозбуждения (460 нм) в двойной \lg шкале на примере составов с $\text{M}=\text{Hg}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pt^{2+} (в) и определенные для всех систем коэффициенты рекомбинации (г), структура ПСБ (д) и к.п.д. ПСБ, нормализованные на к.п.д. таких же устройств с $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$. Катионы объединены с помощью синей и красной фигуры по признаку толерантности к.п.д. устройств; зеленым выделены катионы, способные структурно внедряться в позицию Pb^{2+}

Примечательно, что сигнал ФЛ сильно повышен относительно референса, если используются все катионы щелочноземельных металлов, кроме Mg^{2+} , вся группа 12 периодической таблицы (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) и Ag^+ (группа 11). Улучшение сигнала ФЛ коррелирует со значительным увеличением размеров зерен при внесении в состав перовскитных пленок катионов группы 12 и Ag^+ . Напомним, что в случае аналогичных составов $\text{MARPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ повышение ФЛ наблюдалось только с катионами Hg^{2+} , залечивающими дефекты на границах зерен и улучшающим морфологию пленок.

Видно, что повышение ФЛ пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ характерно для катионов металлов, локализованных на границах зерен (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+}) и в структурной позиции Pb^{2+} (Ca^{2+} и Sr^{2+}), а для катионов Er^{3+} , Lu^{3+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$, Dy^{2+} , Mn^{2+} , In^{3+} и Y^{3+} интенсивность ФЛ сравнима с референсом, поэтому для всех них в концентрации $x=0,01$ можно ожидать сохранения высокого к.п.д. ПСБ или его улучшения. Повышение сигнала ФЛ часто является следствием роста концентрации фотогенерированных носителей заряда при ионизации примеси, так и влиянием гетероперехода в двухфазной системе, из-за чего появляются дополнительные приповерхностные каналы рекомбинации с участием вторичной фазы.

Для установления доминирующего типа рекомбинации измерены зависимости интенсивности ФЛ пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}^*$ на стекле от мощности фотовозбуждения лазером ($\lambda=460$ нм, $P=2-15$ мВт/см²). В качестве введения в обсуждение результатов рекомбинационного анализа отметим, что спектр ФЛ полупроводников вблизи края полосы поглощения обычно включает несколько тонких полос эмиссии, получаемых обычно при сверхнизких температурах. Но так как исследуемые перовскитные фазы испытывают при таких условиях полиморфные превращения, то для них применяется рекомбинационный анализ при комнатной температуре. При этом линии сливаются в один уширенный сигнал вследствие термализации. Тонкие полосы эмиссии ФЛ, образующиеся при разных типах рекомбинации, имеют специфические для каждой из них зависимости интенсивности ФЛ ($I_{\text{ФЛ}}$) от мощности непрерывного фотовозбуждения (P), которые подчиняются закону:

$$I_{\text{ФЛ}} \sim P^b,$$

где b – коэффициент рекомбинации. Диапазон $b < 1$ характерен для полос ФЛ, относящихся к бимолекулярной рекомбинации и переходу свободного носителя в связанное состояние [290]. Диапазон $1 < b < 2$ иногда относят к экситонной рекомбинации [291]. Однако в свинцово-галогенидных перовскитах, например, в MAPbI_3 , предполагается, что в наблюдаемый сигнал ФЛ вносят вклад линии рекомбинации свободных носителей (доминирующий), а вклад экситонной рекомбинации практически отсутствует. При этом линейная зависимость $\lg(I_{\text{ФЛ}})$ и $\lg(P)$ соблюдается для MAPbI_3 , например, в диапазоне с 10^{-4} до 10^0 Вт/см², который можно считать наиболее подходящим для этого анализа [292]. По последним данным применяется следующая интерпретация при наложении полос ФЛ: при $b=1$ выполняется идеальная бимолекулярная рекомбинация электронов и дырок, при $b=1,5$ либо электроны, либо дырки заполняют ловушки и доминирует рекомбинация Шокли-Рида-Холла, и $b=2$ при рекомбинации на ловушках для обоих типов носителей заряда [293].

* Для рекомбинационного анализа были использованы все исследуемые катионы металлов, кроме катиона Sn^{4+} , который приводит к сильному тушению ФЛ, а также катионов Sn^{2+} и Ge^{2+} с нестабильными степенями окисления

На рисунке 69в приведены примеры зависимостей $I_{\text{ФЛ}}$ от P в двойной логарифмической шкале, по наклону которых были найдены коэффициенты b . Для чистого состава характерна величина $b=1,00\pm 0,06$, которая хорошо воспроизводится на нескольких одинаковых образцах $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ и указывает на излучательный бимолекулярный путь рекомбинации без значимого участия ловушек (рис. 69г). Этот результат согласуется с данными из литературы, в соответствии с которыми $b=1,08$ на участках пленок MAPbI_3 с пониженной концентрацией дефектов [293].

Для тех составов, в которых M^{n+} структурно внедряются в перовскит, сигнал ФЛ относится к новым фазам. Повышение b в случае Mg^{2+} , Sb^{3+} и Ni^{2+} вызвано сильным нарушением ими электронной структуры из-за наличия ловушек одного из носителей заряда и в случае Ce^{3+} , Cu^+ и Pt^{2+} , вероятно, вызвано создаваемыми ими поверхностными ловушками, что коррелирует с пониженной интенсивностью ФЛ. Если $b < 1$ при внедрении примесных катионов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Er^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+} , Dy^{2+} , Nd^{3+} , Tb^{3+}), тогда имеет место второй канал рекомбинации с участием энергетических уровней (субзон) фаз с разным уровнем внедрения примеси в случае ее неоднородного распределения (выше обсуждалось, что примером тому служит Yb^{2+}). Значения коэффициента $b < 1$ встречаются также в литературе при изучении твердых растворов ПП, например для полосы ФЛ, образующейся при сегрегации смешанных галогенидных перовскитов $\text{MAPb}(\text{I},\text{Br})_3$ [294].

Понижение b ниже единицы может быть связано также с наличием в материале двух фаз, из-за чего происходит перепополнение энергетических состояний одной фазы, после чего следует перескок электронов на уровень вторичной неперовскитной фазы. Мы наблюдаем $b < 1$, в случае Ag^+ , Hg^{2+} , In^{3+} . Действительно, они находятся в составе неперовскитных примесных фаз, при этом со всеми тремя катионами наблюдается повышенная или равная референсу интенсивность ФЛ.

Все материалы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ были исследованы в структуре ПСБ ИТО/ SnO_2 / PC_{61}BM /пер-т/РТА/ $\text{MoO}_{3-\delta}$ / Ag для установления влияния частичной замены Pb^{2+} на M^{n+} при той же концентрации $x=0,01$ на их фотовольтаические параметры (рис. 69д-е). Средние значения параметров ПСБ собраны в таблице Б.2 (приложение Б). Наблюдается в равной степени низкие к.п.д. устройств на основе фотоактивных материалов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ и $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ с $M = \text{Ge}^{2+}$, Sn^{4+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Fe^{2+} и Bi^{3+} . Тем не менее, в случае $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ куда более широкий ряд M^{n+} снижает характеристики, чем в случае $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$, что коррелирует с частичным тушением ими ФЛ, а именно при $M=\text{Co}^{2+}$, Sn^{2+} , Mg^{2+} , Yb^{2+} , Ce^{3+} (выделены красным на рис. 69). Остальные катионы при $x=0,01$ демонстрируют приемлемые эффективности (выделены синим на рис. 67), которые могут быть потенциально

повышены при оптимизации структуры ПСБ, например, замене транспортных слоев. Стоит выделить катионы Sb^{3+} и Cu^+ , которые обеспечивают одновременно сильное тушение ФЛ и высокие к.п.д., а также повышают коэффициент рекомбинации выше 1, не превышая 1,5. Напомним, что схожее поведение ФЛ и к.п.д. наблюдалось нами при изучении оптоэлектронных свойств $\text{MAPb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{I}_{-3}$. Вероятно, модификация состава катионами Sb^{3+} и Cu^+ способствует улучшению разделения зарядов в ПСБ, что согласуется с литературными данными о том, что модификация состава MAPbI_3 катионами Sb^{3+} приводит к смене собственной проводимости на n-тип [151]. Применение катионов Cu^+ также может улучшить перенос дырок в ДСТС, так как Cu^+ не внедряется на место Pb^{2+} , тогда возможно образование в пленках CuI , для которого характерен p-тип проводимости.

Высокая толерантность ПСБ к введению катионов Ag^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} и Ba^{2+} в фотоактивные материалы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$, согласуется с результатами, полученными для $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$, и должна быть связана с их локализацией в составе вторичных фаз, которые при этом не блокируют перенос заряда. На рисунке 70 показаны два крайних сценария поведения к.п.д. устройств на основе двух гибридных перовскитов в зависимости от концентрации Hg^{2+} (локализуется в составе вторичной фазы) и Bi^{3+} (входит в состав перовскитной фазы): устойчивость к.п.д. к высокой дозе Hg^{2+} противопоставлена сильно негативному влиянию Bi^{3+} на работу устройств.

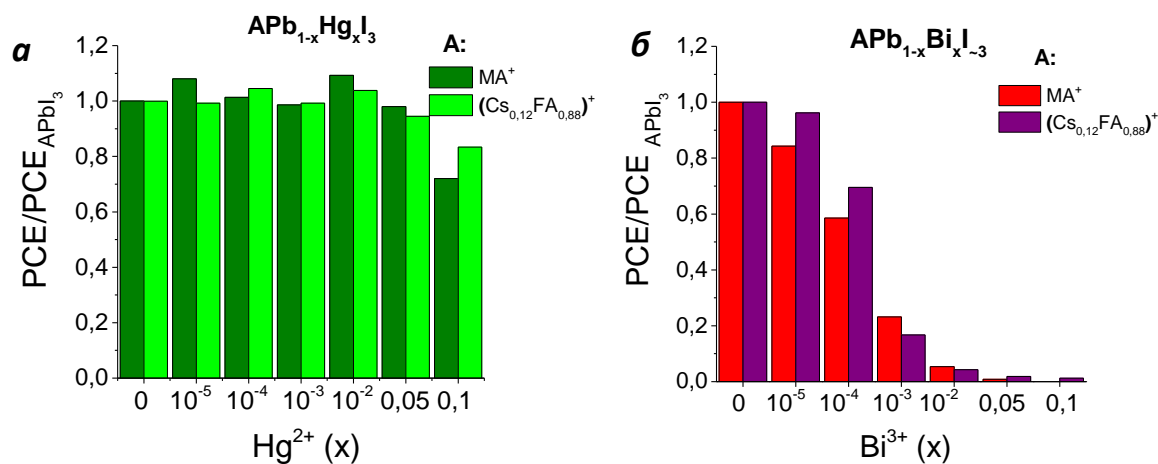


Рисунок 70 – Демонстрация высокой и низкой устойчивости к.п.д. к частичной замене Pb^{2+} на $\text{M}=\text{Hg}^{2+}$ (а) и Bi^{3+} (б): относительное изменение к.п.д. солнечных элементов с фотоактивным слоем $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$, где $\text{A}=\text{MA}^+$ и $(\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88})^+$

Однозначное повышение к.п.д. было достигнуто с помощью Ca^{2+} и Ag^+ ($x=0,01$). Для поиска наиболее оптимальной степени замещения Pb^{2+} те катионы металлов, к введению которых наблюдалась высокая толерантность к.п.д. или фотолюминесцентных свойств пленок (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , Er^{3+}), были протестированы в составе активного слоя ПСБ в

диапазоне концентраций $x=10^{-5}$ -0,2. Зависимость изменения относительного к.п.д. от уровня замещения представлена на рисунке 71.

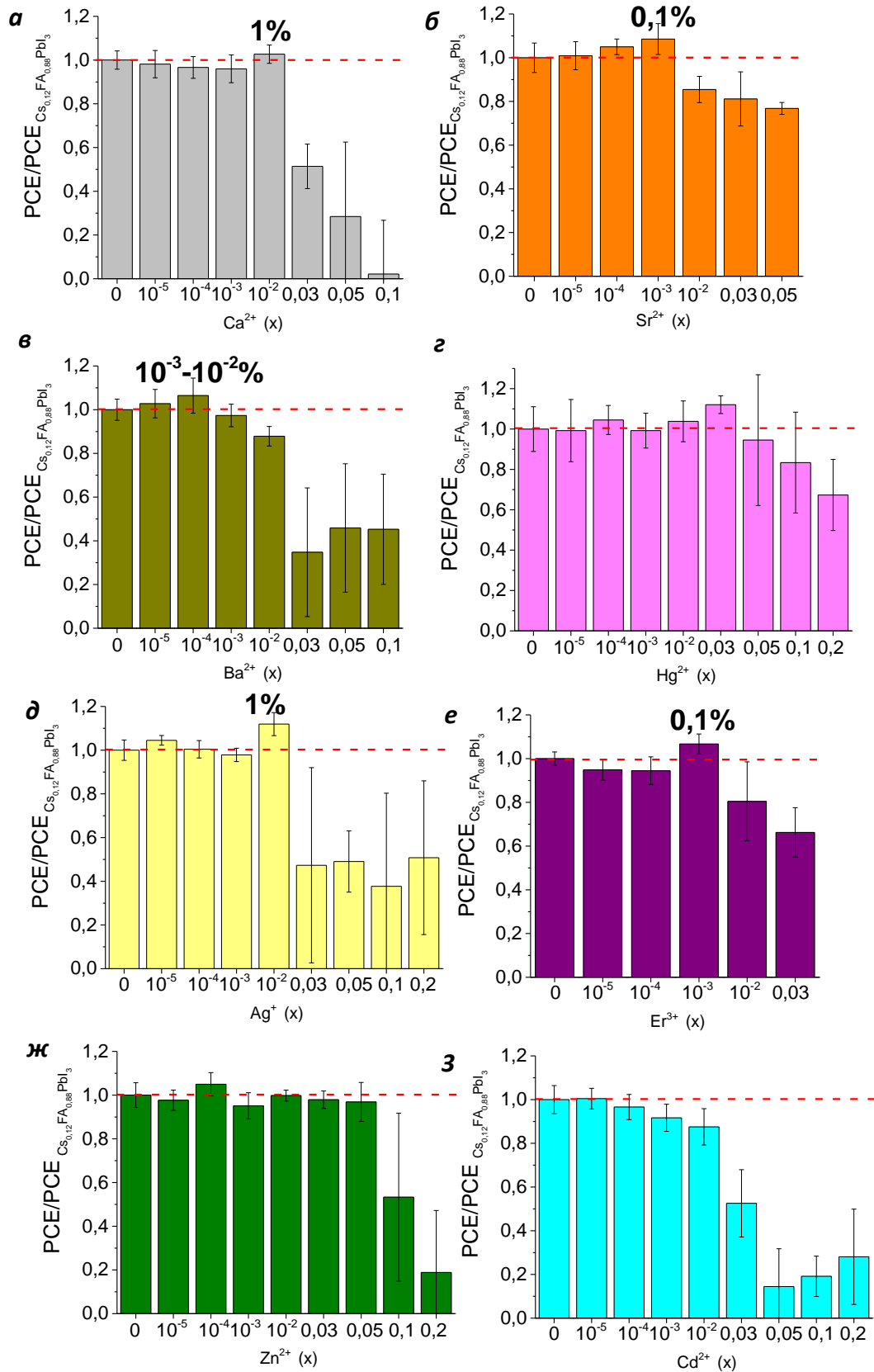


Рисунок 71 – Относительные к.п.д. солнечных элементов Cs_{0.12}FA_{0.88}Pb_{1-x}M_xI₋₃ с M=Ca²⁺ (а), Sr²⁺ (б), Ba²⁺ (в), Hg²⁺ (г), Ag⁺ (д), Er³⁺ (е), Zn²⁺ (ж), Cd²⁺ (з) в широком диапазоне концентраций

Таким образом, кроме Ca^{2+} и Ag^+ ($x=0,01$), были найдены следующие катионы металлов, с помощью которых можно повысить относительный к.п.д. на 5-10%: Sr^{2+} ($x=0,001$), Ba^{2+} ($x=10^{-5}$ - 10^{-4}), Er^{3+} ($x=0,001$). Параметры лучших ПСБ и лучшего референсного устройства показаны в таблице 12. Была установлена следующая закономерность: повышение к.п.д. с помощью катионов, которые не встраиваются в решетку (Ba^{2+} и Ag^+), в большой степени связано именно с повышением ими фактора заполнения (FF) и малом повышении V_{OC} , тогда как прирост к.п.д., вызванный катионами, которые структурно встраиваются в позицию Pb^{2+} и тем самым увеличивают ШЗЗ (Er^{3+} , Ca^{2+} и Sr^{2+}) связан в большей части с повышением V_{OC} , нежели чем FF. Данное поведение наглядно видно именно в том диапазоне концентраций, в котором появляются видимые изменения ШЗЗ на спектрах поглощения, то есть при $x \geq 0,01$ (рис. 72). При высоком уровне замещения катионами Er^{3+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} обнаружено повышение V_{OC} до 1100-1150 мВ. Заметим, что ни для одного из составов не прослеживалось какого-либо повышения параметра J_{SC} , определяемого по вольтамперным кривым или интегрированием спектров EQE.

Таблица 12 – Параметры лучших ПСБ с активным слоем $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$, усредненные при прямой и обратной развертке потенциала

M^{n+}	V_{OC} , мВ	J_{SC} , mA/cm^2	FF, %	К.п.д., %
$x=0$	950±8	23,9±0,2	73,0±0,2	16,6±0,4
Ba^{2+} ($x=10^{-5}$)	960±15	23,6±0,2	78,0±0,2	17,9±0,4
Ag^+ ($x=0,01$)	997±19	23,2±0,2	76±0,2	17,6±0,5
Ca^{2+} ($x=0,01$)	1105±2	23,6±0,1	64,8±0,1	16,9±0,1
Sr^{2+} ($x=10^{-3}$)	975±2	22,9±0,3	74,8±0,6	16,9±0,1
Er^{3+} ($x=10^{-3}$)	985±17	23,6±0,2	78,1±0,2	17,6±0,5

Из рисунка 72в-д также видно, что основным фактором, определяющим падение эффективности устройств при высоком содержании примеси ($x>0,01$), является резкое снижение J_{SC} и FF. Такого поведения этих двух параметров не наблюдается при высоких концентрациях катионов Hg^{2+} , в результате чего обеспечивается высокая толерантность фотовольтаических свойств материалов $\text{APb}_{1-x}\text{Hg}_x\text{I}_3$ к высоким степеням замещения Pb^{2+} . Напомним, что все рассмотренные здесь составы содержат именно те катионы металлов, которые улучшают фотостабильность пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$.

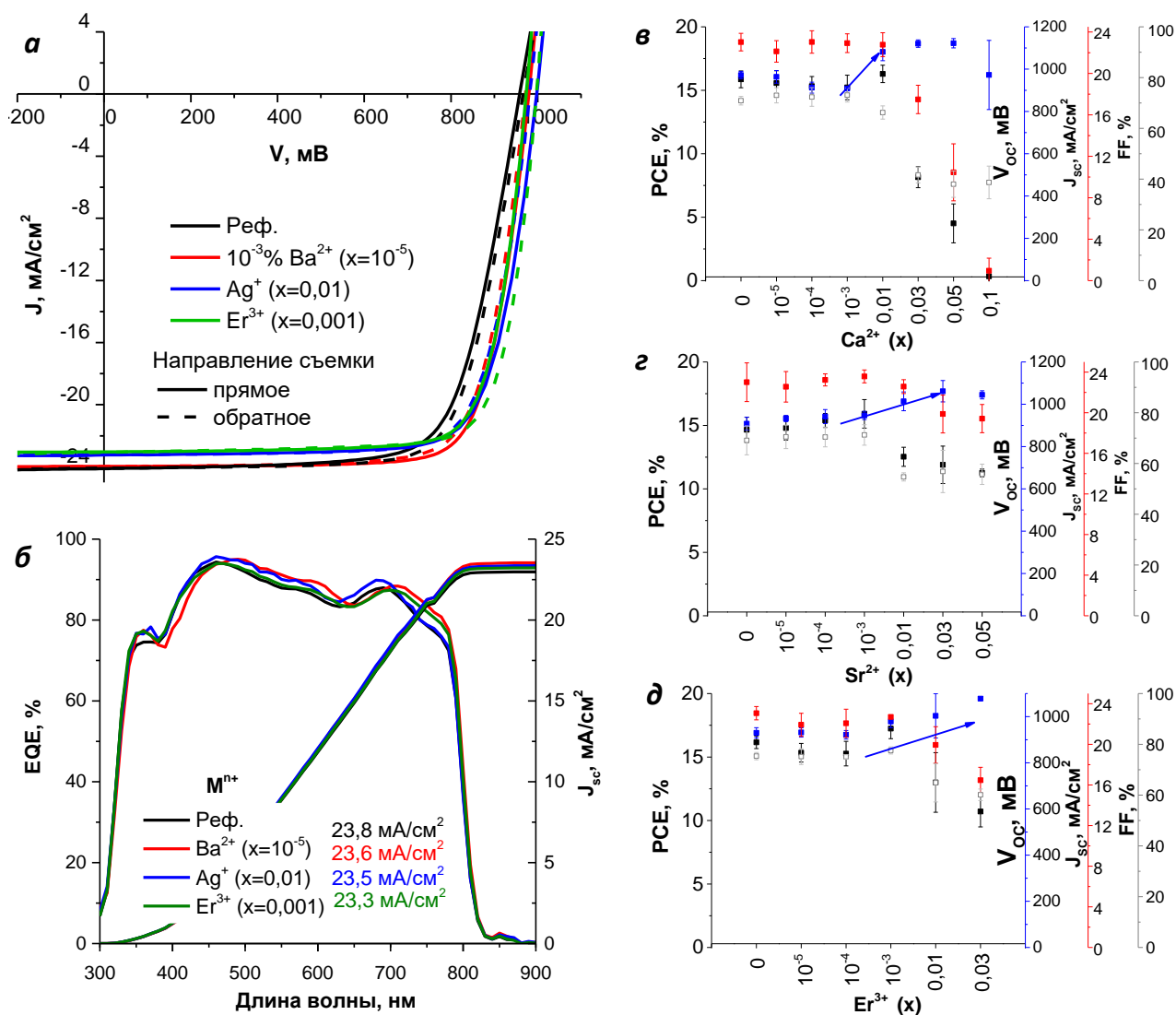


Рисунок 72 – Вольтамперные кривые некоторых лучших ПСБ с фотоактивным слоем $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($\text{M}=\text{Ba}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Er}^{3+}$) (а) и соответствующие им спектры EQE с интегрированной плотностью тока J_{SC} (б). Динамика изменения параметров ПСБ с катионами Ca^{2+} (в), Sr^{2+} (г) и Er^{3+} (д), внедряющимися в перовскитную фазу, с ростом x

3.4.4 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 ($\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{PC}_{61}\text{BA}/\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3/\text{PTA}/\text{V}_2\text{O}_{5,8}/\text{Al}$) для исследования поведения их параметров в течение 5000 ч облучения светом (мощность света 85 мВт/см^2 , $T=32^\circ\text{C}$) (рис. 73а). Были выбраны катионы, уже показавшие улучшение фотостабильности пленок перовскита на стекле в максимальных концентрациях, не снижающих эффективность относительно контрольных устройств с начальным средним к.п.д. 15%. Покрытия CaI_2 в этом эксперименте не применялись, и при всех манипуляциях с образцами было исключено влияние воздуха. Динамика деградации устройств отслеживалась периодическим измерением ВАХ.

Динамика изменения параметров ПСБ в ходе облучения представлена на рисунке В.1 (приложение В).

На рисунке 73 показана эволюция 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 $0,03$), Ba^{2+} ($x=0,01$ и $0,03$), Er^{3+} ($x=0,01$), $Eu^{2+/3+}$ ($x=0,01$) и другие катионы, а именно Tb^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{2+} , Lu^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{2+} , Mg^{2+} , взятые в более низкой концентрации ($x=0,001$) из-за необходимости получения начальных к.п.д, схожих с референсным составом. Полученные результаты подтвердили положительное влияние всех перечисленных катионов металлов, кроме Ba^{2+} ($x=0,03$) и Ce^{3+} ($x=0,001$), на фотостабильность перовскитной фазы. Негативное влияние Ba^{2+} в повышенной концентрации согласуется с результатами, полученными при изучении фотостабильности пленок на стекле. Отсутствие положительного действия Ce^{3+} связано с применением слишком низкой концентрации (x) до $0,001$ относительно $x=0,01$, использованной для изучения стабильности пленок на стекле.

Лучшие характеристики были получены на 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 пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Zn_{0,01}I_3$, нужно отметить, что особое преимущество в применении катионов Zn^{2+} связано с замедлением ими поверхностной рекристаллизации. Высокая устойчивость морфологии пленок этого состава к длительному воздействию света была показана нами выше на снимках СЭМ пленок на стекле. Таким образом, благодаря модификации перовскитного состава катионами Zn^{2+} не возникает морфологических дефектов.

Иногда имеет место проблема получить материал одновременно с высокими к.п.д. и стабильностью. 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 не эффективно для улучшения стабильности (например, 0,1% Ce^{3+}).

Таким образом, стратегия частичного замещения свинца, ранее испытанная нами с целью продления фотостабильности пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$, была успешно применена для солнечных батарей на их основе.

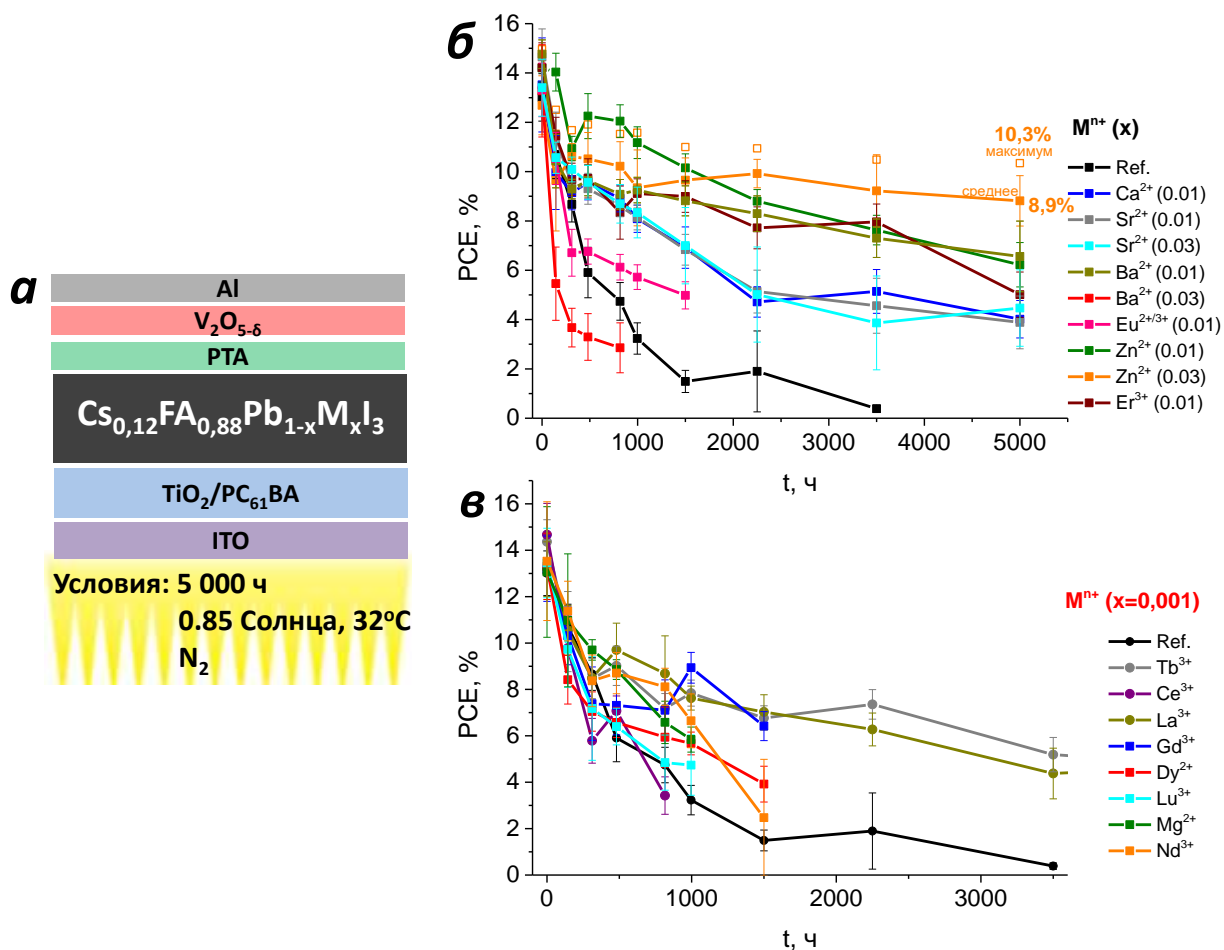


Рисунок 73 - Изучение эксплуатационной стабильности солнечных батарей на основе $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_3$: структура устройств (а) и эволюция их к.п.д. при воздействии света при $x=0,01-0,03$ (б) и $x=0,001$ (в)

3.5 Изучение фотостабильности пленок $Pb_{1-x}M_xI_2$

В последнее время поднимается вопрос о влиянии PbI_2 на разложение комплексных галогенидов свинца. Фаза PbI_2 образуется в малом количестве как промежуточный продукт разложения перовскита, не снижает эффективность солнечных элементов и в сверхстехиометрическом количестве иногда улучшает их параметры и фотостабильность [295; 296]. Поэтому особый интерес представляет исследование фотостабильности PbI_2 . Возможность замедления фотолиза PbI_2 была показана ранее при применении органических добавок или гетероструктуры с ZnO [297; 298].

Наши предварительные эксперименты показали, что скорость фотолиза пленок PbI_2 с частичной заменой Pb^{2+} на M^{n+} ($Pb_{1-x}M_xI_2$, $x=0,01$) с аналогичным рядом катионов металлов (в сумме 31) мало отличима от PbI_2 , поэтому уровень замещения Pb^{2+} был увеличен до $x=0,05$. Пленки $Pb_{0,95}M_{0,05}I_2$ толщиной ~ 100 нм были подвержены облучению белым светом в таких же контролируемых условиях, как и пленки гибридных перовскитов (85 мВт/см^2 , $32 \text{ }^\circ\text{C}$ в

атмосфере N_2) в течение >400 ч. Динамика деградации отслеживалась с помощью периодического измерения оптической плотности (A) в диапазоне UV-vis. Для построения кинетических кривых по относительному изменению A/A_0 использовалась длина волны 360 нм. Примеры поведения спектров поглощения пленок PbI_2 и $Pb_{0,95}Fe_{0,05}I_{-2}$ при воздействии света (рис. 74а и 74б) показывают, что фотолиз PbI_2 сильно замедлен в составе с Fe^{2+} . Интересно, что все исследуемые заместители, кроме Hg^{2+} , улучшают фотостабильность пленок PbI_2 , что видно из рисунка 74в по сечению кинетических кривых A/A_0 после 400 ч облучения. Отметим, что за это период больше 50% оптической плотности сохраняется в составах с Bi^{3+} , $Eu^{2+/3+}$, Pt^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} и Co^{2+} . Их стабилизирующее действие также подтверждается отсутствием рефлексов металлического свинца на рентгенограммах пленок $Pb_{0,95}M_{0,05}I_{-2}$ после облучения (рис. 74г), что говорит о слишком малом его количестве в составе пленки для обнаружения.

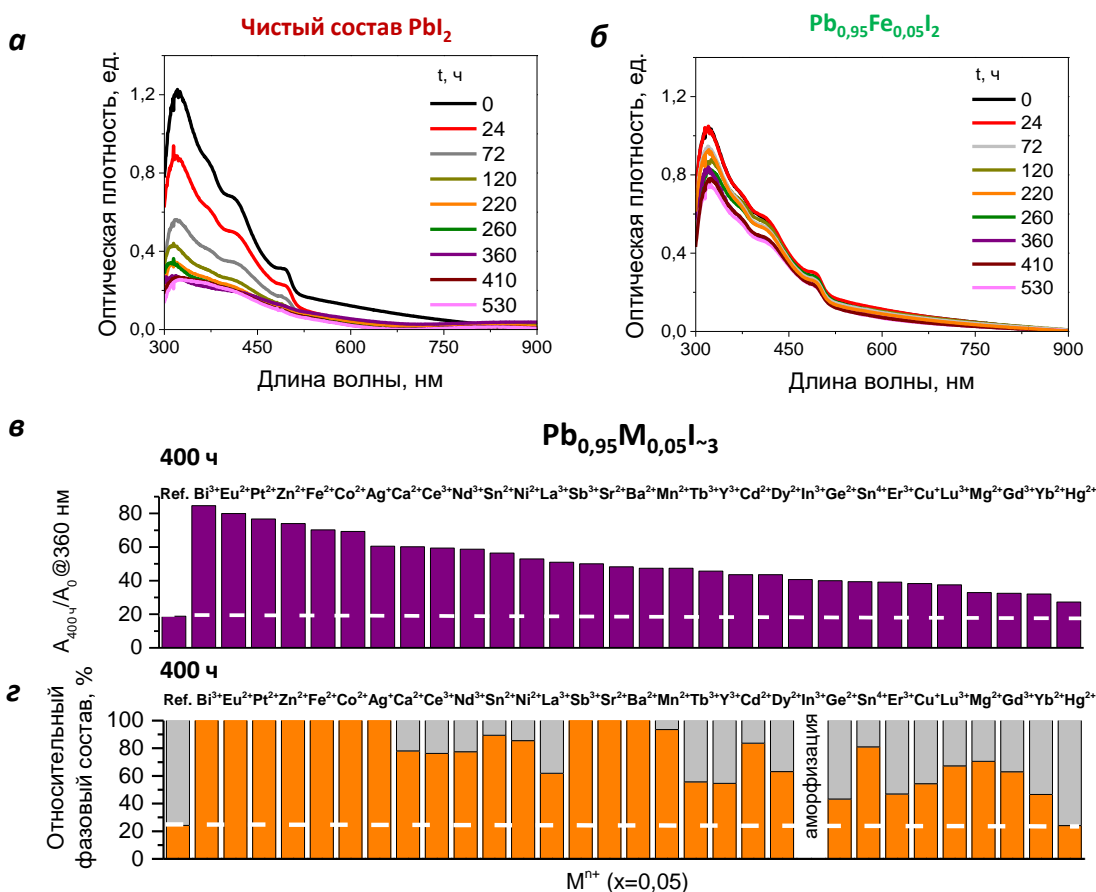


Рисунок 74 – Поведение спектров поглощения при облучении белым светом пленок PbI_2 (а) и $Pb_{0,95}M_{0,05}I_{-2}$ на примере $M=Fe^{2+}$ (б), относительная оптическая плотность после 400 ч воздействия света (в) в сопоставлении с приблизительным относительным фазовым составом пленок, полученным по результатам РФА (г)

Кинетические кривые разложения пленок составов PbI_2 и $Pb_{0,95}M_{0,05}I_{-2}$, содержащих M^{n+} , не оказывающих стабилизирующее действие на PbI_2 (например, Hg^{2+}), хорошо описываются в координатах реакции третьего порядка ($n=3$). При этом функция $1/(A/A_0)^{n-1}$ (используется, если $n \neq 1$) от общей полученной дозы имеет линейную зависимость (рис. 75а). Константы

скоростей реакций оценивались из наклонов полученных кривых, эквивалентных выражению $k \times (n - 1)$. Катионы металлов, снижающие скорость фотолиза PbI_2 , уменьшают порядок реакции с $n=3$ до 1, что видно из линейных зависимостей натурального логарифма A/A_0 от дозы облучения светом (рис. 75б). Таким образом, скорости фотолиза составов $\text{Pb}_{0,95}\text{M}_{0,05}\text{I}_{-2}$ не постоянны во времени облучения. Для сравнения их значений для модифицированных составов (v') и референса PbI_2 (v) будем использовать кинетическое уравнение для скорости реакции порядка n :

$$v = d(A/A_0)/dt = k \cdot (A/A_0)^n.$$

Выразим из него отношение скоростей деградации:

$$v'/v = \frac{k'}{k} \times \frac{A'^3 A_0}{A_0^3 A}.$$

Отношения v'/v можно вычислить при одинаковом уровне разложения, или, например, в начальный момент времени ($A'/A'_0 = A/A_0 = 1$). Полученные значения для некоторых катионов представлены в таблице 13.

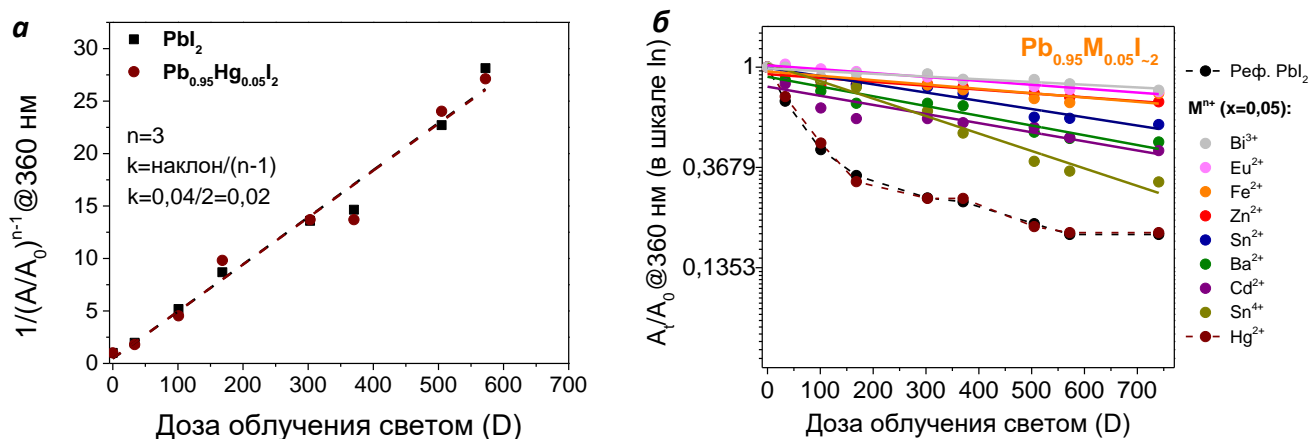


Рисунок 75 – Зависимость $1/(A/A_0)^{n-1}$ при $n=3$ от общей полученной дозы облучения белым светом (D), включающая относительную оптическую плотность (A/A_0) пленок состава PbI_2 и $\text{Pb}_{0,95}\text{Hg}_{0,05}\text{I}_2$ при 360 нм. Наклон кривых равен $k(n-1)$, где k - константа скорости фотолиза (а). Линейные зависимости натурального логарифма A/A_0 от дозы облучения светом пленок $\text{Pb}_{0,95}\text{M}_{0,05}\text{I}_{-2}$ (б)

Сильное стабилизирующее действие на $\text{Pb}_{0,95}\text{M}_{0,05}\text{I}_{-2}$ катионов Bi^{3+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$, Fe^{2+} и Co^{2+} хорошо коррелирует с массивным накоплением PbI_2 при деградации составов $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ ($\text{M}=\text{Bi}^{3+}$, $\text{Eu}^{2+/3+}$, Fe^{2+} , Co^{2+}), $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ ($\text{M}=\text{Bi}^{3+}$, $\text{Eu}^{2+/3+}$, Fe^{2+} , Co^{2+}) и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}/\text{CaI}_2$ ($\text{M}=\text{Bi}^{3+}$; с Fe^{2+} и Co^{2+} слишком малая степень деградации за 16000 ч для оценки). 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 разложения на к.п.д. ПСБ в условиях эксплуатации.

Таблица 13 – Порядок реакции фотолиза, соответствующие константы скорости (k) и отношение скоростей реакций v'/v в начальный момент разложения $Pb_{0,95}M_{0,05}I_{-2}$

M^{n+}	Константа скорости (k)	Стандартное отклонение	n	$v'/v = k'/k$ в начальный момент времени
Чистый состав PbI_2	$2 \cdot 10^{-2}$	0	3	1
Bi^{3+}	$2,72 \cdot 10^{-4}$	$3,92 \cdot 10^{-5}$	1	0,01
$Eu^{2+/3+}$	$3,88 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{-5}$	1	0,02
Fe^{2+}	$5,84 \cdot 10^{-4}$	$4,01 \cdot 10^{-5}$	1	0,03
Zn^{2+}	$4,78 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$	1	0,02
Sn^{2+}	$8,22 \cdot 10^{-4}$	$7,19 \cdot 10^{-5}$	1	0,04
Ba^{2+}	$9,72 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$	1	0,05
Cd^{2+}	$9,09 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$	1	0,05
Sn^{4+}	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$	1	0,09
Co^{2+}	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$	1	0,06
Hg^{2+}	$2 \cdot 10^{-2}$	0	3	1

3.6 Материалы $CsPb_{1-x}M_xI_{-3}$, полученные при низкотемпературном отжиге

Данный раздел посвящен обсуждению результатов по формированию фотоактивных материалов при низкотемпературном отжиге и исследованию их свойств [300].

3.6.1 Формирование фотоактивных фаз

Фотоактивные полиморфы $CsPbI_3$ с узкой шириной запрещенной зоны, в частности, кубическая α - $CsPbI_3$ и низкосимметричная орторомбическая γ - $CsPbI_3$ фазы, формируются лишь при высоких температурах около $300^\circ C$ [299]. При более низких температурах они термодинамически не стабильны, что приводит к их спонтанному переходу в широкозонную (желтую) орторомбическую модификацию δ - $CsPbI_3$ [176]. Данные фазы хорошо отличаются по рентгенограммам и спектрам поглощения (рис. 76).

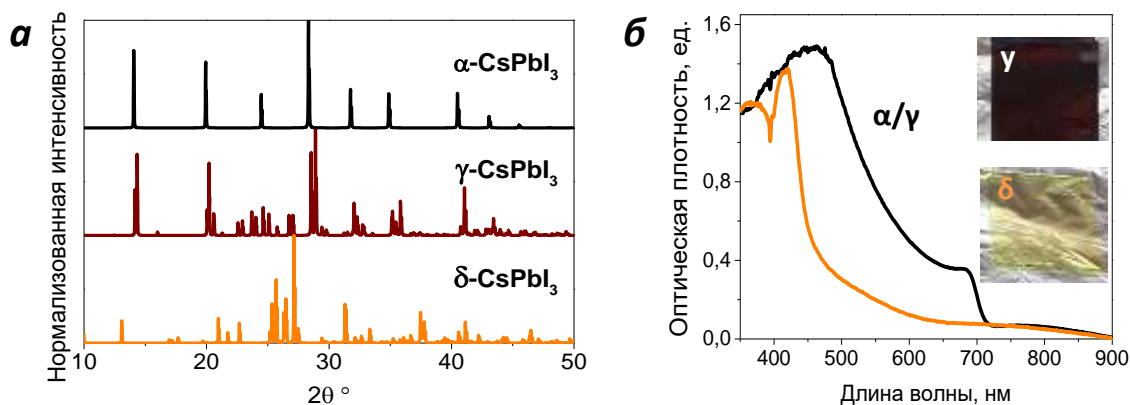


Рисунок 76 – Рентгенограммы α -, γ - и δ -фаз $CsPbI_3$ из литературы [299] (а), и спектры поглощения тонких пленок γ - (черной) и δ - (желтой) модификаций $CsPbI_3$ (на вставке показаны их фотографии)

Было найдено, что перовскитные материалы на основе CsPbI_3 с повышенной фазовой стабильностью могут быть получены путем частичной замены свинца катионами других металлов. Для выявления составов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$, в которых частичное замещение Pb^{2+} способствовало подавлению перехода перовскитной фазы в широкозонную орторомбическую модификацию, были получены их пленки со всеми исследуемыми катионами металлов на спин-коутере с последующим отжигом при плавном подъеме температуры от 80°C и выше (рис. 77а).

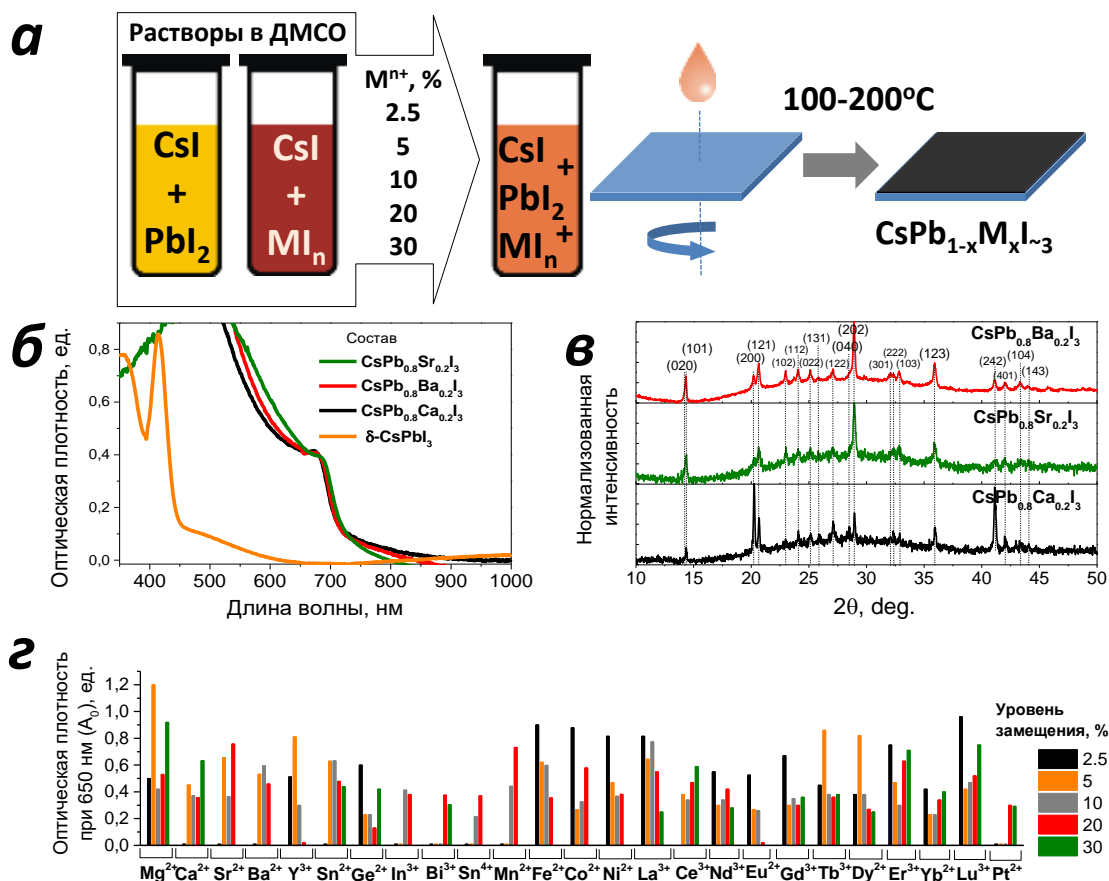


Рисунок 77 – Схема эксперимента: приготовление прекурсора $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ (этап 1), нанесение пленок на спин-коутере (этап 2) и их отжиг (этап 3) (а), примеры спектров поглощения материалов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; x=0,2$) (б) и их рентгенограммы, соотнесенные с литературными структурными данными для γ - и δ -полиморфов CsPbI_3 (в), оптическая плотность при 650 нм пленок со всеми катионами M^{n+} , стабилизирующими черную фазу, с различным уровнем замещения Pb^{2+} (г)

Обнаружено, что некоторые составы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($x=0,03-0,2$) формировали темную перовскитную фазу уже при $80-150^\circ\text{C}$, что указывает на их повышенную термодинамическую стабильность в сравнении с чистым CsPbI_3 . Анализ фазового состава пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($x=0,05-0,2$) показал, что в случае замещения свинца 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 промежуточной низкосимметричной орторомбической структуре $\gamma\text{-CsPbI}_3$; она также обладает приемлемыми оптоэлектронными свойствами для применения в солнечных

элементах. При увеличении содержания замещающих ионов в пленках ($x=0,2-0,3$) в большинстве случаев формируется желтая нефотоактивная орторомбическая фаза δ - $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$. Для систем $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ (где M^{n+} : Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} и Zn^{2+}) во всем диапазоне исследованных концентраций замещающих катионов стабилизирующего эффекта с формированием фотоактивной перовскитной фазы выявлено не было: можно было видеть только темно-окрашенные островки, которые быстро превращались в δ -фазу.

Для оценки получения черной фазы были использованы спектры поглощения UV-vis. На рисунке 77б на примере пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($x=0,2$) с Sr^{2+} , Ba^{2+} и Ca^{2+} показано, что образуется широкая полоса поглощения, характерная для γ -фазы и при этом не происходит изменения положения края полосы поглощения материала, что свидетельствует о невозможности структурной замены Pb^{2+} при низкотемпературном отжиге. При получении немодифицированного состава CsPbI_3 при таком же режиме отжига образуется δ -фаза. Для примера, на рис. 77в приведены данные РФА для тех же материалов. Полное соответствие полученных рентгенограмм рефлексам темной фазы низкосимметричной орторомбической структуры γ - CsPbI_3 без примеси дополнительных фаз указывает на отсутствие внедрения замещающих катионов в перовскитную структуру.

Для введения в дальнейшее обсуждение влияния катионов металлов на оптическое поглощение перовскитных материалов отметим, что пленки одной и той же толщины с высокой чистотой фазы должны иметь одинаковую оптическую плотность. Однако полученные материалы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ демонстрируют различный профиль спектров поглощения. Такой же эффект на оптическое поглощение наблюдался ранее в случае пленок CsPbI_2Br , модифицированных катионами Eu^{2+} и Ba^{2+} [110; 192]. Существует несколько возможных причин, которые могли бы привести к такому эффекту: изменение электронной структуры вследствие изменения фазы или присутствия двух или более фаз (например, примесной может быть рентгеноаморфная фаза), а также частичное образование кристаллов с изменением края поглощения из-за их строгой огранки [301].

Мы постепенно повышали уровень замещения Pb^{2+} с $x=0,01$ и выше до тех пор, пока пленка визуально не обретала однородный черный или коричневый цвет (обычно до $x=0,2-0,3$ %). Для сравнения интенсивности оптической плотности полученных материалов была выбрана длина волны 650 нм (рис. 77г).

Получение однородных пленок коричневого цвета наблюдалось начиная с минимальной степени замещения $x=0,025$ катионами Mg^{2+} , Ge^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Y^{3+} и всеми исследуемыми катионами лантаноидов (La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$, Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{2+} , Er^{3+} , Yb^{2+} и Lu^{3+}), тогда как более низкие концентрации не препятствовали образованию визуально идентифицируемой δ -

фазы. При повышении x до 0,05 к ряду катионов, позволяющих получить темную фазу при невысоких температурах, добавляются Sr^{2+} , Sn^{2+} , Ba^{2+} и Ca^{2+} . При дальнейшем увеличении концентрации катионов до $x=0,1$ проявляется также стабилизирующее действие катионов Mn^{2+} , In^{3+} и Sn^{4+} . Только благодаря очень высокой дозе ($x=0,2$ и $0,3$) и оптимизации процедуры спин-коутинга (детали описаны в экспериментальной части) был выявлен схожий эффект с Pt^{2+} и Bi^{3+} .

Таким образом, способность катионов металлов к стабилизации γ фазы в пленках $CsPb_{1-x}M_xI_{-3}$ сильно зависит от степени замещения (x). На рисунке 78 видно, что максимальная оптическая плотность среди пленок одинаковой толщины $CsPb_{1-x}Y_xI_{-3}$ достигается при $x=0,05$, тогда как с крайними концентрациями $x=0,025$ и $0,1-0,2$ поглощение сильно ниже, в частности, при 650 нм. Причиной тому является примесь δ -фазы при содержании Y^{3+} с $x>0,05$, что видно по появлению характеристического максимума поглощения при 425 нм.

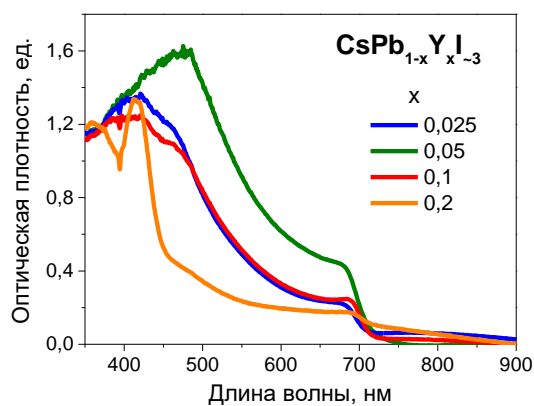


Рисунок 78 – Спектры поглощения свежеприготовленных пленок $CsPb_{1-x}Y_xI_{-3}$

Для выявления возможного искажения решетки γ -фазы при внесении в материал заместителей были проанализированы рентгенограммы всех пленок. Однако не было обнаружено никаких признаков внедрения катионов металлов в позицию свинца или образования вторичных фаз. В качестве примера на рисунке 79а представлены увеличенные фрагменты рентгенограмм пленок $CsPb_{1-x}Ba_xI_3$ с $x=0,05-0,20$, на которых видно, что отсутствует какое-либо смещение рефлексов. Эти результаты согласуются с отсутствием концентрационной зависимости положения края поглощения и подтверждают отсутствие гомогенного структурного замещения Pb^{2+} . Полученные данные предполагают, что катионы M^{n+} локализуются не внутри решетки перовскита, а в составе вторичных фаз, которые могут концентрироваться на границах и поверхности зерен. Из-за малой толщины прослойки вторичных фаз они не детектируются методом РФА, то есть являются рентгеноаморфными. Данное предположение не исключает одновременное их частичное присутствие также в межузельных позициях. Наши результаты согласуются с публикацией [302], где обсуждается, что Sr^{2+} , скорее всего, не замещает структурно Pb^{2+} в решетке $CsPbI_2Br$.

Ранее было показано, что частичная замена Pb^{2+} на катионы металлов влияет на морфологию пленок неорганических перовскитов: например, Eu^{3+} [183] и Bi^{3+} [184] уменьшают размер зерен CsPbI_3 ниже 100 нм, тогда как Mn^{2+} увеличивает зерна CsPbI_2Br до 1 мкм [217]. Мы нашли, что морфология тонких пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$ имеет строгую зависимость от концентрации примесных катионов металлов: по изображениям СЭМ улучшается кристалличность пленки и покрываемость ею подложки в диапазоне $x=0,08-0,1$ и уменьшается при других концентрациях (рис. 79б). Например, при увеличении концентрации Ca^{2+} до $x=0,3$ зерна продолговатой формы становятся короче и приобретают форму ромба, что, вероятно, связано с необходимым изменением условий отжига со $120\text{ }^\circ\text{C}$ (при $x=0,1$) до $160\text{ }^\circ\text{C}$ (при $x=0,3$).

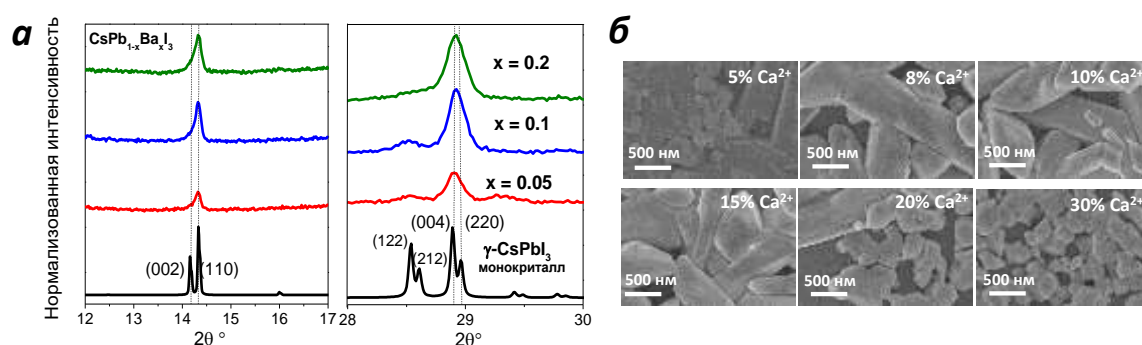


Рисунок 79 - Основные рефлексы РФА пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_3$ при $x = 0,05, 0,10$ и $0,20$ в сопоставлении с литературными данными для структуры $\gamma\text{-CsPbI}_3$ [299] (а). Демонстрация влияния частичной замены Pb^{2+} на Ca^{2+} при различных x по изображениям СЭМ фотоактивных пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$ (б)

Картирование методом EDS пленок $\text{CsPb}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{I}_3$ с $\text{M}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ и Ba^{2+} показало неоднородное распределение элементов Ca, Sr и Ba, что подтверждает нашу гипотезу (рис. 80) и позволяет сделать вывод о создании катионами $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ и Ba^{2+} новых фаз на границах и поверхности перовскитных кристаллитов.

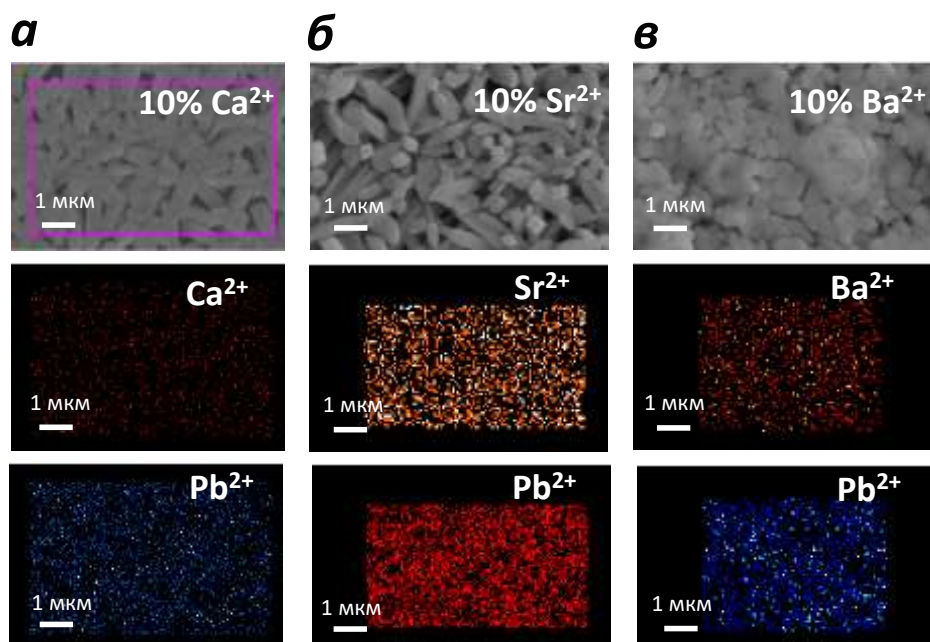


Рисунок 80 - Результаты элементного картирования методом EDS* пленок $\text{CsPb}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{I}_3$ с $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$ (а), Sr^{2+} (б) и Ba^{2+} (в)

3.6.2 Изучение фотостабильности

Детально изучено влияние степени замещения свинца в смешанных системах $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ ($\text{M}^{n+}=\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Y}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Bi}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ и $\text{Eu}^{2+/3+}$) на их фазовую стабильность в условиях работы солнечных элементов: при облучении светом мощностью 85 мВт/см^2 и $T=50^\circ\text{C}$ в атмосфере N_2 (рис. 83а). Изменение состава исследуемых образцов контролировались с помощью оптической спектроскопии. Рисунок 83б-в иллюстрирует два крайних варианта поведения фотоактивной фазы при длительном воздействии света на примере составов с Ca^{2+} ($x=0,2$) и Fe^{2+} ($x=0,2$), имеющих близкие величины оптической плотности при 650 нм. Спектры поглощения пленок $\text{CsPb}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{I}_3$ не испытывают изменений в течение >430 ч облучения светом, тогда как пленки $\text{CsPb}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{I}_3$ полностью деградируют за 100 ч.

Было найдено сильное влияние концентрации M на фотостабильность пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$, что наглядно демонстрирует пример с Ca^{2+} ($x = 0,05, 0,1, 0,2$ и $0,3$). Для сравнения фотостабильности полученных материалов построены зависимости A_t/A_0 при 650 нм от времени облучения (t) (рис. 83г). Видно, что уровень замещения Ca^{2+} $x=0,05$ менее эффективен для улучшения стабильности, чем $x=0,1-0,3$. Деграция сопровождается рекристаллизацией пленок, что видно по малому повышению A_t/A_0 , вызванному рассеиванием света.

* Картирование методом EDS выполнено к.ф.-м.н. Дремовой Н.Н.

На рис. 83д показаны зависимости A_t/A_0 при 650 нм от времени облучения светом для материалов с оптимальным содержанием М. Отсутствие каких-либо изменений в оптических характеристиках пленок должно давать величину, близкую 1. Уменьшение оптической плотности свидетельствует о переходе материала в нефотоактивную желтую модификацию. Не испытывают фазовых изменений и выраженной рекристаллизации в течение ~1000 часов составы $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ с 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+} ($x=0,1$).

Таким образом, проведенные исследования позволили получить важные результаты о влиянии частичной замены свинца в CsPbI_3 катионами других металлов на образование и фотостабильность темной орторомбической фазы $\gamma\text{-CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$, пригодной для использования в солнечных батареях. Выявлены наиболее перспективные составы фотоактивных материалов, обладающие повышенной фазовой стабильностью в условиях работы фотоэлементов.

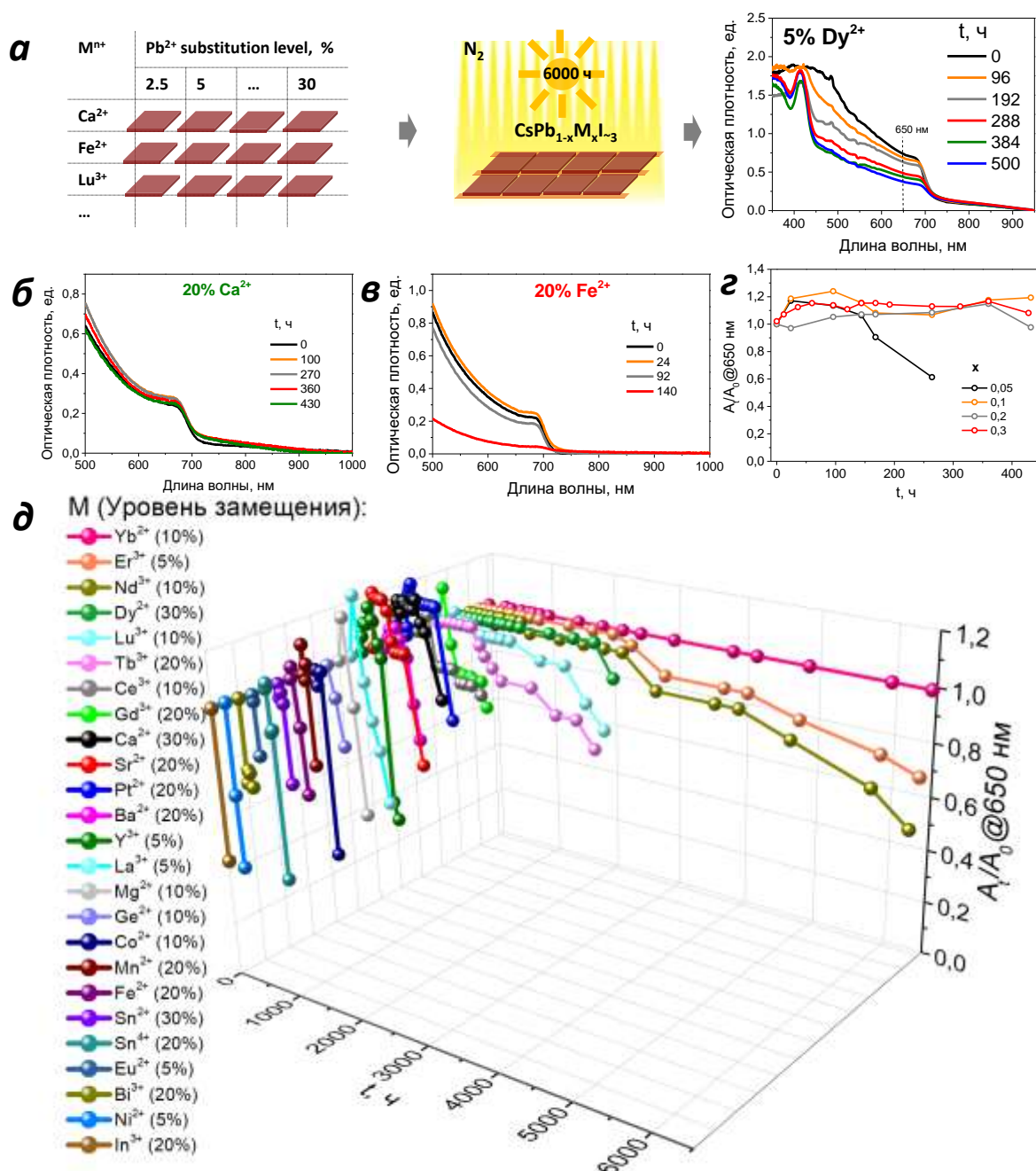


Рисунок 83 – Схема эксперимента по испытанию фотостабильности: получение пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ (этап 1), облучение их светом (этап 2) и отслеживание интенсивности оптической плотности (этап 3) (а). Эволюция спектров поглощения $\text{CsPb}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{I}_3$ (б) и $\text{CsPb}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{I}_3$ (в)

Зависимость нормализованной оптической плотности при 650 (A_t/A_0) для $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$ с $x=0,05-0,2$ (г) и для всех составов (в сумме 25) с оптимальным содержанием M^{n+} (д) от времени облучения светом (мощность 85 ± 3 мВт/см², $T=50 \pm 2^\circ\text{C}$, N_2)

3.6.3 Оптоэлектронные и фотовольтаические свойства

Зависимости интенсивности стационарных спектров ФЛ пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ от концентрации Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} имеют максимум в наиболее оптимальном диапазоне уровня замещения, поскольку повышение сигнала ФЛ часто связано с высоким электронным качеством ПП, то есть с малой безызлучательной рекомбинацией (рис. 81а). Тем не менее, выше было

рассмотрено на примере составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$, что аналогичный эффект может быть связан с многофазностью материала или, другими словами, композитным составом. Чтобы избежать возможных ошибок при установлении оптимальных концентраций катионов металлов, был выполнен рекомбинационный анализ путем измерения зависимостей ФЛ пленок на стекле при различной мощности фотовозбуждения от 4 до 40 мВт/см² (рис. 81б-д). Наклон линейных зависимостей $\lg(I_{\text{ФЛ}})$ от $\lg(P)$ является коэффициентом рекомбинации, и интерпретация его возможных величин была подробно описана при обсуждении составов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$.

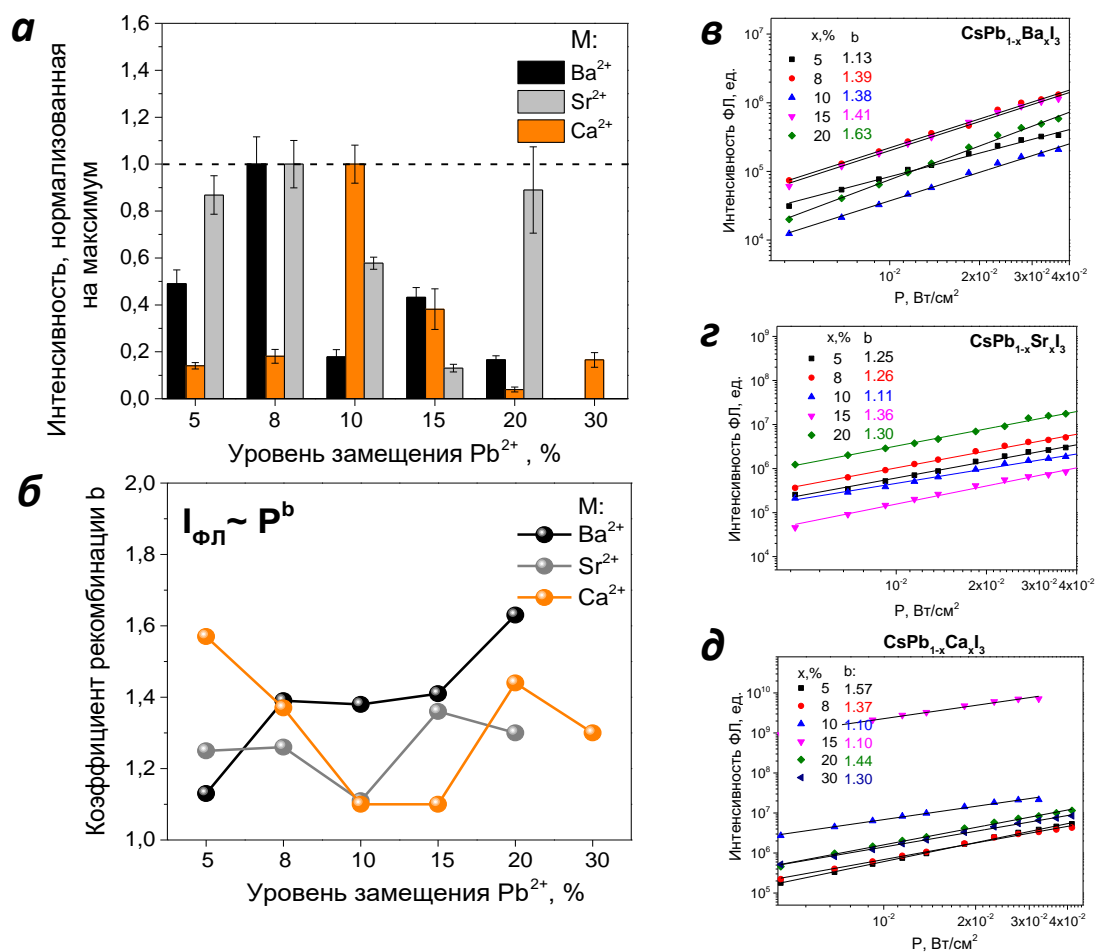


Рисунок 81 – Рекомбинационный анализ пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ с $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} и Ba^{2+} : зависимость интенсивности ФЛ, нормализованной на максимум (а) и коэффициента b (б) от уровня замещения, а также зависимости $\lg(I_{\text{ФЛ}})$ от $\lg(P)$, по наклонам которых был определен коэффициент b (в-д)

Минимальные значения $b=1,1$ достигаются для материалов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ с $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ и Sr^{2+} при оптимальном значении $x=0,1$. При отклонении концентрации коэффициент b повышается, что обозначает усиление роли рекомбинации с участием ловушек. Наоборот, наименьшее значение b для материалов $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{I}_{-3}$ достигается с наименьшей концентрацией $x=0,05$. Эти результаты говорят о том, что частичная замена Pb^{2+} другими катионами (например, Ca^{2+} и Sr^{2+})

залечивает дефекты, которые в противном случае являются ловушками носителей заряда, и должна обеспечить высокие характеристики ПСБ.

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 Gd^{3+} были исследованы в составе активного слоя ПСБ n-i-p структуры ФТО/ TiO_2 / PC_{61}BM /пер-т/РТА/ MoO_3 /Ag (рис. 80а). Для изготовления референсных ПСБ использовался чистый состав CsPbI_3 , полученный при 350 °С. При этом нижележащий слой PC_{61}BM был заменен на слой C_{60} , который более термически устойчив.

Для перечисленных выше катионов были найдены оптимальные концентрации с точки зрения характеристик ПСБ. Результаты измерения ВАХ в прямом и обратном направлении для лучших ПСБ представлены в таблице 14. Отметим, что наиболее высокий к.п.д. был получен именно в том диапазоне содержания M^{n+} , для которого были установлены минимальные значения коэффициента b . Поэтому измерение стационарных спектров ФЛ может служить инструментом для выявления наиболее перспективных материалов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$.

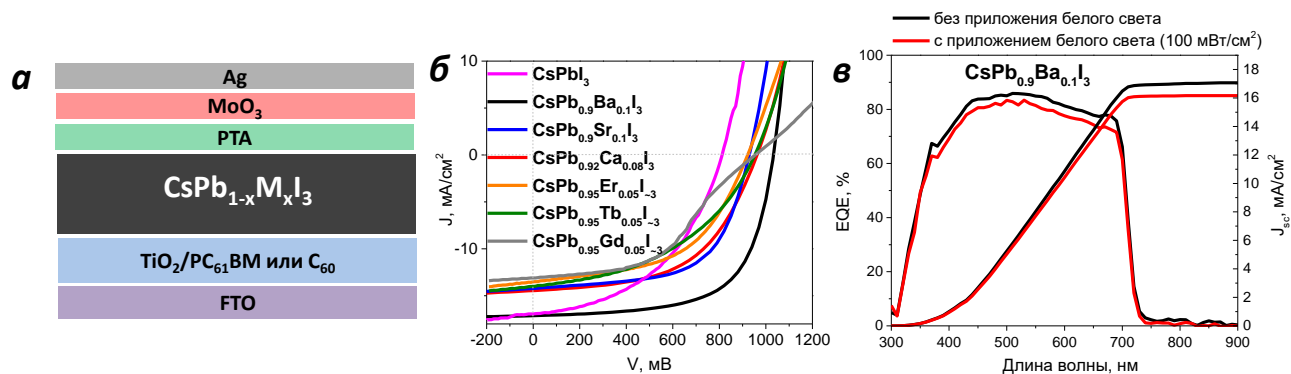


Рисунок 82 - (а) Структура ПСБ в конфигурации n-i-p для исследования материалов CsPbI_3 и $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ в ПСБ. (б) J - V кривые лучших устройств с CsPbI_3 , $\text{CsPb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{I}_3$, $\text{CsPb}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{I}_3$, $\text{CsPb}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{I}_3$, $\text{CsPb}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{I}_3$, $\text{CsPb}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{I}_3$ и $\text{CsPb}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{I}_3$. (в) Спектры EQE устройств с $\text{CsPb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{I}_3$, показывающие влияние приложенного света на J_{sc}

Таблица 14 – Параметры лучших ПСБ с активным слоем CsPbI_3 и $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$

Фотоактивный слой	Развертка потенциала	V_{OC} , мВ	J_{SC} , mA/cm^2	FF, %	К.п.д., %
CsPbI_3	прямая	790	16,9	47,4	6,3
	обратная	811	16,9	47,1	6,5
$\text{CsPb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{I}_3$	прямая	1003	17,0	55,3	9,4
	обратная	1032	17,1	64,6	11,4
$\text{CsPb}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{I}_3$	прямая	906	14,1	52,3	6,7
	обратная	929	14,2	61,0	8,1

CsPb _{0,92} Ca _{0,08} I ₃	прямая	940	14,3	43,2	5,8
	обратная	962	14,3	54,1	7,4
CsPb _{0,95} Er _{0,05} I ₃	прямая	922	13,2	47,1	5,7
	обратная	922	13,5	52,5	6,5
CsPb _{0,95} Tb _{0,05} I ₃	прямая	928	14,0	40,1	5,2
	обратная	953	14,5	44,8	6,1
CsPb _{0,95} Gd _{0,05} I ₃	прямая	939	13,6	43,2	5,3
	обратная	954	13,1	46,7	5,8

Максимальный к.п.д. 11,4% был получен на устройствах с CsPb_{0,9}Ba_{0,1}I₃, тогда как CsPbI₃ обеспечивает только 6,5% (рис. 82б). В основе причины получения высоких характеристик для устройств с CsPb_{0,9}Ba_{0,1}I₃ лежит особенность морфологии: перовскитная пленка с Ba²⁺ (x=0,1) выглядит как застывший расплав и тем самым сильно отличается от других составов. Из зависимостей фотовольтаических параметров составов CsPb_{1-x}M_xI₃ от концентрации катионов металлов на рисунке Б.1 (приложение Б) видно, что при x>0,1 наблюдается падение FF и J_{SC}, что должно быть связано с образованием на границах зерен диэлектрического слоя той толщины, которая препятствует переносу заряда.

Интегрирование спектров EQE, полученных без приложения дополнительного воздействия светом, дает значение J_{SC}~17,0 мА/см². Дополнительное приложение света мощностью 100 мВт/см² приводит к небольшому понижению EQE и J_{SC}, что указывает на недостаточно эффективную экстракцию носителей заряда (рис. 82с). Поэтому на этих материалах могут быть достигнуты более высокие значения к.п.д. при совершенствовании технологии получения перовскитного материала и оптимальном дизайне ПСБ.

3.7 Материалы CsPb_{1-x}M_xI₃, полученные при высокотемпературном отжиге

3.7.1 Формирование твердых равстворов

В предыдущем разделе было показано, что получение γ -полиморфа CsPb_{1-x}M_xI₃ с частичным замещением Pb²⁺ на катионы металлов возможно при более низких температурах 100-150°C, тогда как изготовление пленки фотоактивной фазы чистого CsPbI₃ требует выше 320°C. Нагрев таких пленок выше верхней границы температурного диапазона их устойчивости (варьирует в пределах 120-200°C) приводит к их пожелтению. Путем систематического скрининга 31 катиона металлов был найден ряд систем CsPb_{1-x}M_xI₃ (0,05<x<0,2-0,5), которые

способны вернуться в фотоактивное состояние при 320-380°C. При этом 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 шт.) (рис. 84). К одной из причин, ограничивающих образование черной фазы при 320-380°C, относятся низкие температуры плавления и сублимации некоторых йодидов (HgI_2 , SbI_3 , InI_3), а также разложения (GeI_2). Отметим также, что те катионы металлов, которые не стабилизируют черную фазу при ~100-200°C, не позволяют получить темную пленку также при высокой температуре из однотипных растворов в ДМСО.

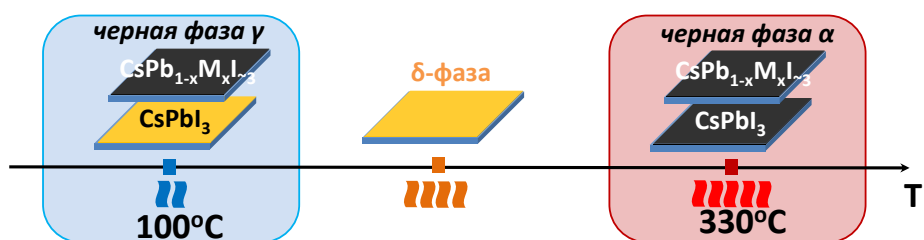


Рисунок 84 – Схема получения фотоактивных материалов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ при высокотемпературном отжиге

Анализ спектров поглощения методом Тауца показал, что из всех высокотемпературных фотоактивных материалов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ только применение катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Eu^{2+} приводит к беспрецедентному изменению оптических свойств пленок: увеличение их содержания постепенно создает значительное смещение края поглощения от 709 нм до 585 нм с изменением цвета пленок с черного на красный при $x=0,2-0,3$ и оранжевый при $x=0,4-0,5$ (рис. 85). При наличии у пленок фотолюминесцентных свойств происходит сдвиг длины волны максимума ФЛ. На рисунке 86 показаны фотографии одних и тех же пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ с Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} в широком диапазоне концентраций, полученных с помощью низко- и высокотемпературного отжига.

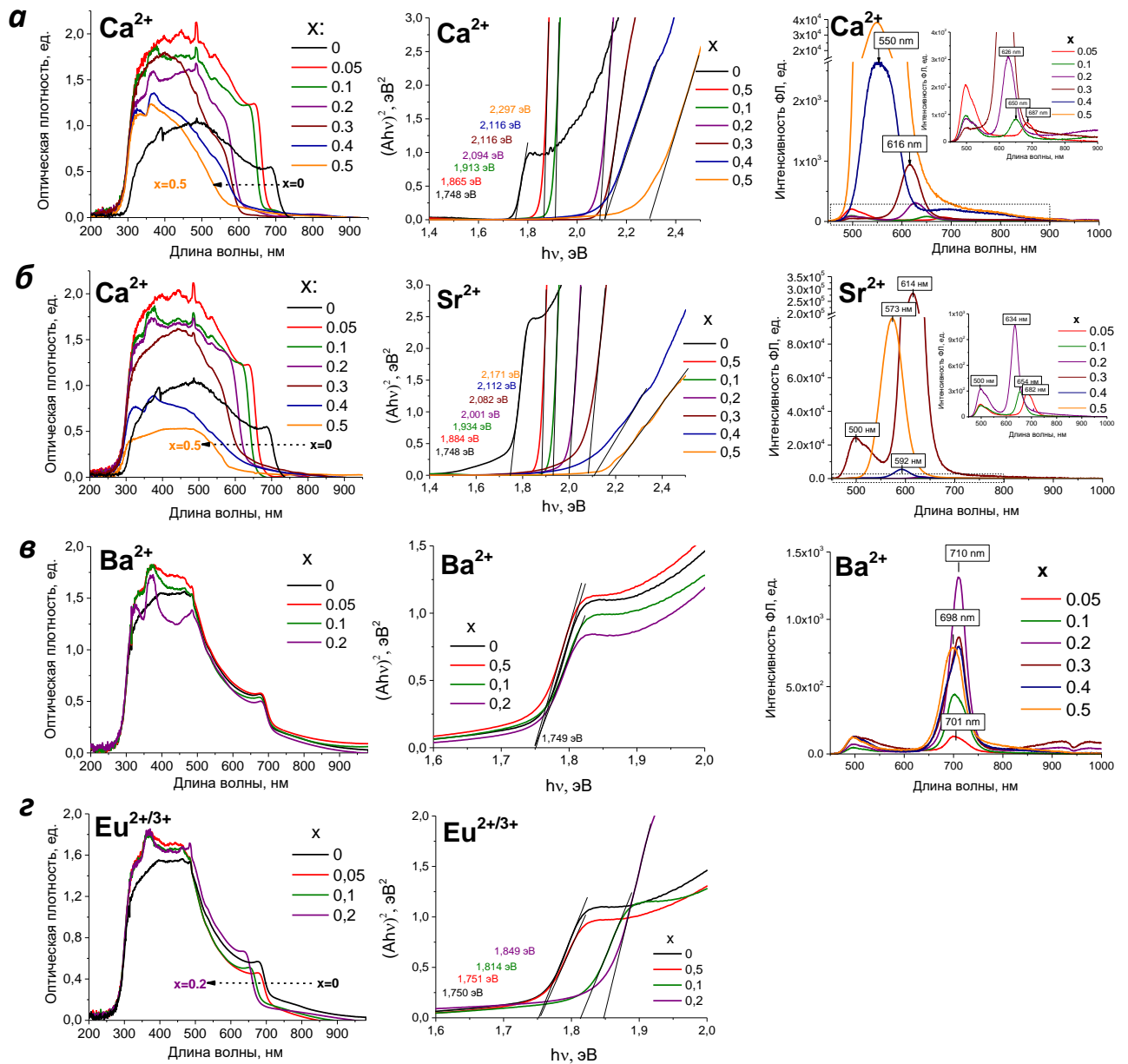


Рисунок 85 – Спектры поглощения, построенные на их основе графики Тауца и спектры ФЛ пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-x}$ с Ca^{2+} (а) и Sr^{2+} (б) при $0 < x < 0,5$, а также с Ba^{2+} (в) и $\text{Eu}^{2+/3+}$ (г) при $0 < x < 0,2$. Спектры ФЛ пленок с $\text{Eu}^{2+/3+}$ опущены из-за отсутствия ФЛ свойств

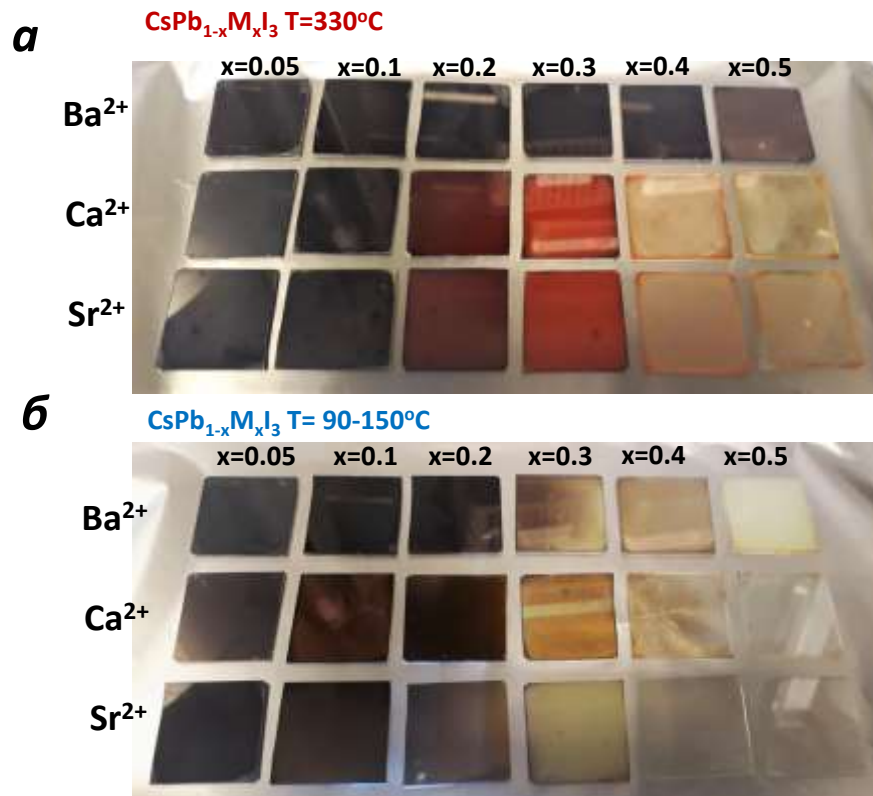


Рисунок 86 – Фотографии пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ с Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} на стекле, полученных на спин-коутере с последующим низкотемпературным и высокотемпературным отжигом

Нелинейная зависимость ширины запрещенной зоны от уровня замещения свинца является непрямым свидетельством неравномерного внедрения катионов в структуру перовскита (рис. 87а). Связь изменения цвета пленок с увеличением ШЗЗ дополнительно подтверждает динамика оптоэлектронных характеристик: смещение максимума ФЛ в сторону коротких длин волн при увеличении концентрации замещающих катионов полностью соответствует изменению положения края поглощения.

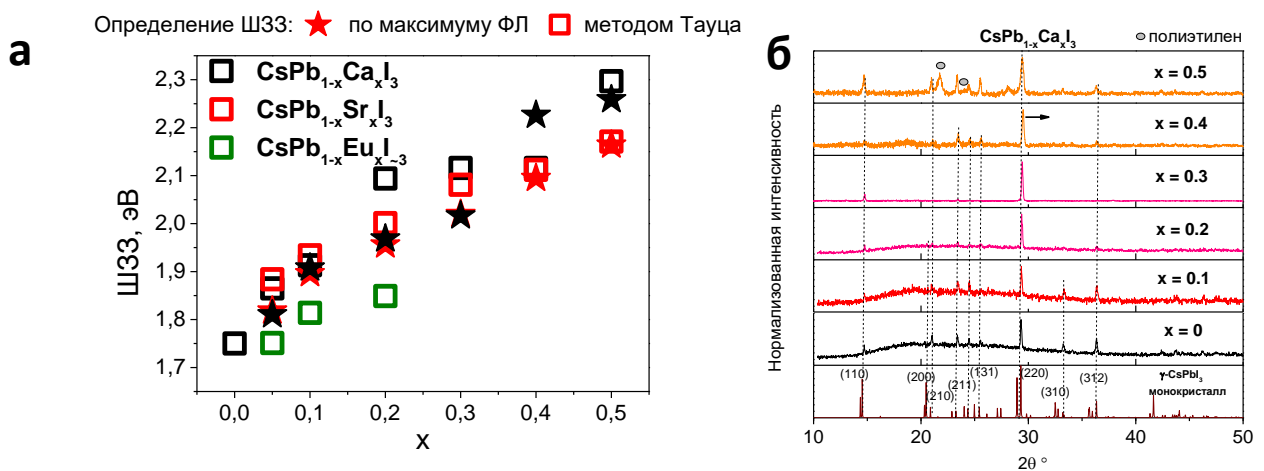


Рисунок 87 – Зависимость ширины запрещенной зоны фотоактивных пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($M=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} и $\text{Eu}^{2+/3+}$), определенной по краю поглощения методом Тауца и по длине волны максимума ФЛ (а), от содержания катионов металлов. Рентгенограммы пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$ соотнесены с рефлексами $\gamma\text{-CsPbI}_3$ из литературных данных [299] (б)

Рентгенограммы полученных пленок имеют выраженную текстуру, усиливающуюся при внедрении катиона: например при $x=0,5$ остается различим только один рефлекс, который смещается вправо при $x=0,3-0,4$. Однако сильная текстура осложняет интерпретацию данного эффекта, так как смещение рефлекса низкосимметричной фазы с четырьмя отражениями в диапазоне $2\theta=27-31^\circ$ может быть принято за изменение текстуры (рис. 87б).

Для дополнительного подтверждения встраивания катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Eu^{2+} в позицию Pb^{2+} перовскитной структуры нами был выполнен твердофазный синтез порошков составов $\text{CsPb}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{I}_3$ и CsPbI_3 . Полученные порошки $\text{CsPb}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{I}_3$ (Ca^{2+} , Sr^{2+} и Eu^{2+}) имеют цвета красных оттенков в отличие от черного порошка чистого CsPbI_3 (рис. 88а), что согласуется с включением катионов $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} и Eu^{2+} в структуру перовскита. Положения рефлексов на рентгенограммах всех порошков совпадают с данными монокристалла черной γ -фазы CsPbI_3 , что говорит об изоструктурности полученных фаз. Отсутствие какого-либо видимого смещения рефлексов, вероятно, связано с сильной близостью радиусов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Eu^{2+} и Pb^{2+} (рис. 88б).

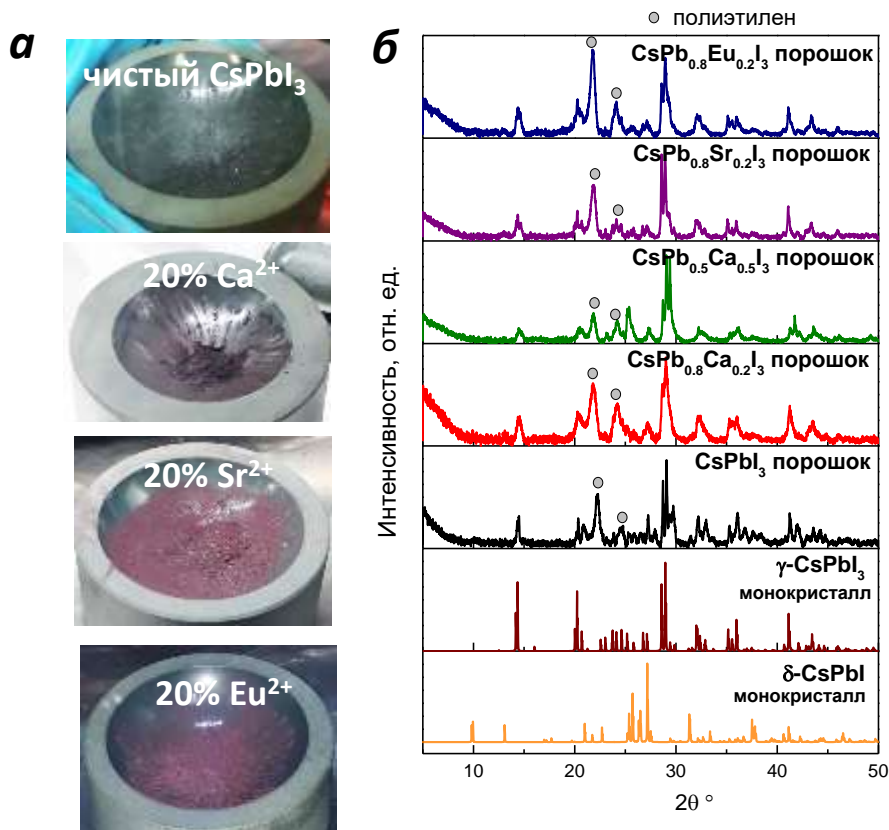


Рисунок 88 – Фотографии порошков CsPbI_3 и $\text{CsPb}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{I}_3$ (Ca^{2+} , Sr^{2+} и Eu^{2+}), полученных твердофазным синтезом в ампуле с N_2 (а) и их рентгенограммы (б)

Исследование морфологии пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}$ и Sr^{2+}) показало, что основная часть материала состоит из массивных блоков длиной до 20 мкм, которые иногда окружены ромбами размером ~ 500 нм (рис. 89а). Тенденция к образованию более мелких зерен повышается с увеличением x . Более детальный анализ морфологически разнородных участков методом EDS показал, что участки с ромбами перенасыщены Ca/Sr , а длинные блоки содержат

эти катионы в недостатке относительно уровня замещения x . Неравномерное распределение катионов подтверждает, что содержание замещающих свинец катионов в решетке перовскита меньше x . Остальная часть катионов, вероятно, распределяется на границах зерен, что может быть причиной их большей концентрации на участках с «зернами-ромбами». Пожелтение пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ от воздействия воздуха сопровождается образованием $\delta\text{-CsPbI}_3$ и M -содержащих фаз. Например, по результатам РФА из пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$ выделяются CsCaI_3 , CaI_2 и еще одна неидентифицированная фаза, которые не обнаруживаются в свежих фотоактивных пленках (рис. 89б).

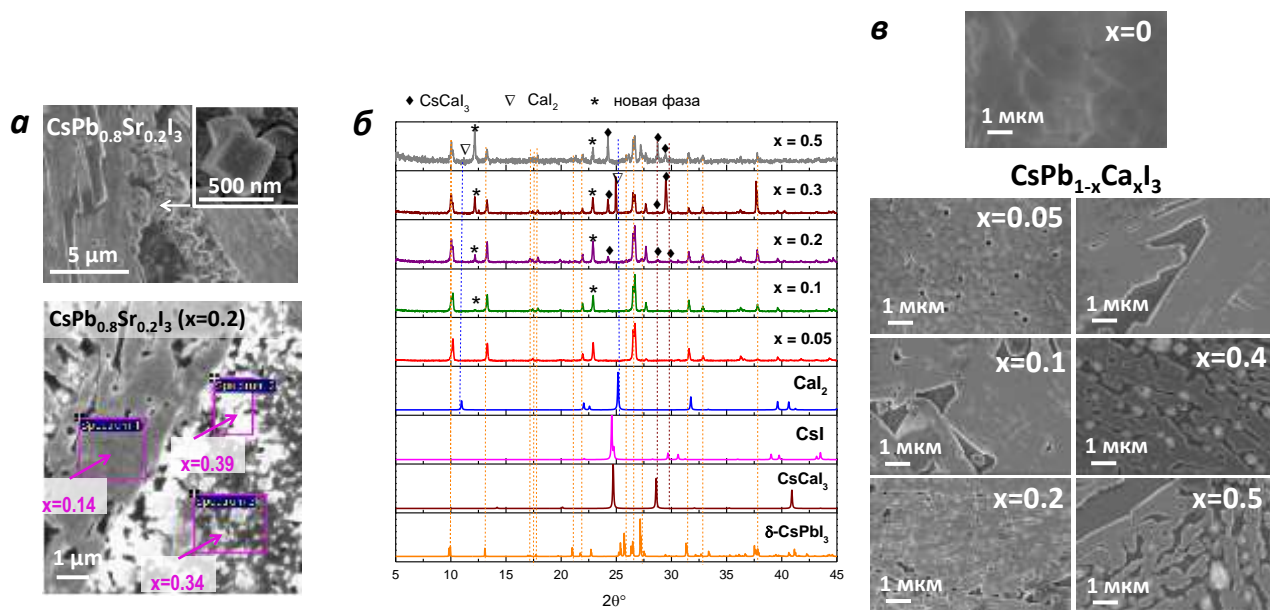


Рисунок 89 – (а) Степени замещения Sr^{2+} , вычисленные по результатам анализа EDS* морфологически разнородных участков пленки $\text{CsPb}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{I}_3$, на снимке СЭМ. (б) Рентгенограммы пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$, пожелтевших после воздействия воздуха

Таким образом, скрининг систем $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ на предмет образования черной фазы при отжиге 330°C показал возможность структурного замещения Pb^{2+} в комплексных галогенидах свинца на Ca^{2+} , Sr^{2+} и Eu^{2+} в широких пределах.

Предварительная оценка возможности применения пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ с отжигом при 330°C в качестве активного слоя для солнечных батарей показала приемлемые характеристики (к.п.д. 8,7%) на примере материалов с катионами Ba^{2+} в структуре устройств $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{C}_{60}/\text{CsPb}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{I}_3/\text{PTA}/\text{V}_2\text{O}_{5-\delta}/\text{Ag}$. Отсутствие полного покрытия подложки данными материалами при их получении из растворов на спин-коутере с последующим высокотемпературным отжигом не позволяет достичь более высоких параметров ПСБ (рис. 89в).

* Анализ EDS выполнила инженер Постнова Е.Ю. (ИФТТ РАН)

3.7.2 Применение метода термического испарения в вакууме для получения высокотемпературных фаз $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$ (~320°C)

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 электродов солнечных батарей. Получение целостных фотоактивных пленок без микротрещин является одной из ключевых задач, чтобы улучшить их фотовольтаические свойства. В работе был успешно применен метод термического испарения для изготовления пленок составов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$.

Для получения пленок перовскита повторялся 10 раз цикл поочередного испарения CsI , CaI_2 и PbI_2 из трех источников в вакууме (10^{-5} бар) 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 АСМ в атмосфере N_2 . Например, для достижения состава $\text{CsPb}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{I}_3$ единичные толщины CsI , CaI_2 и PbI_2 составляли 6, 0,5 и 6 нм, соответственно. Полное диффузионное перемешивание исходных йодидов достигалось при отжиге при 320°C в течение 1-3 мин в N_2 (рис. 90а). Составы, полученные термическим испарением, изоструктурны γ -полиморфу. Наблюдалось, что γ -фаза начинает частично образовываться уже при 120°C, о чем свидетельствуют рентгенограммы пленок $\text{CsPb}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{I}_3$, полученных при отжиге 120 и 320°C (рис. 90б).

Пленки $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$, полученные методом термического испарения с последующим твердофазным перемешиванием при отжиге, обладают аналогичными оптическими свойствами, обнаруженным ранее на материалах, изготовленных из растворов на спин-коутере. Их край поглощения сдвигается с 715 нм (1,73 эВ) до 685, 693 и 690 нм (1,81, 1,79 и 1,80 эВ) в случае $x=0,05$, 0,1 и 0,2. Из нелинейности и «выхода на насыщение» при $x=0,05$ зависимости ШЗЗ от дозы CaI_2 можно сделать вывод о неполном встраивании катионов Ca^{2+} при $x>0,05$ (рис. 90в).

Полученные термическим испарением пленки $\text{CsPbCa}_{0,05}\text{I}_{3,1}$ с избытком сверх стехиометрии 5 мол. % CaI_2 имеют меньший сдвиг края поглощения относительно CsPbI_3 , чем таковой при замещении 5 мол. % Pb^{2+} на Ca^{2+} (рис. 90г). Более того, замещение 10 мол. % Cs^+ на 5 мол. % Ca^{2+} ($\text{Cs}_{0,9}\text{PbCa}_{0,05}\text{I}_3$) не приводит к смещению края поглощения относительно CsPbI_3 . Таким образом, недостаток PbI_2 необходим для максимального встраивания Ca^{2+} в позицию Pb^{2+} . Контрольный эксперимент, заключающийся в получении состава с недостатком 5% PbI_2 без введения CaI_2 ($\text{CsPb}_{0,95}\text{I}_{2,9}$), показал отсутствие сдвига края полосы поглощения.

Внедрение катионов Ca^{2+} обосновано также изменением оптоэлектронных свойств: происходит смещение максимума фотолуминесценции (ФЛ) с 704 до 680 нм при $x=0,2$. Более выраженное смещение пика ФЛ наблюдалось после низкотемпературного отжига этих же

образцов, что свидетельствует о возможности встраивания Ca^{2+} в структуру перовскита, полученного термическим испарением в вакууме, уже при 120°C (рис. 90д). Однако пленки $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$, полученные таким способом, проявляют фотовольтаические свойства только после отжига 320°C .

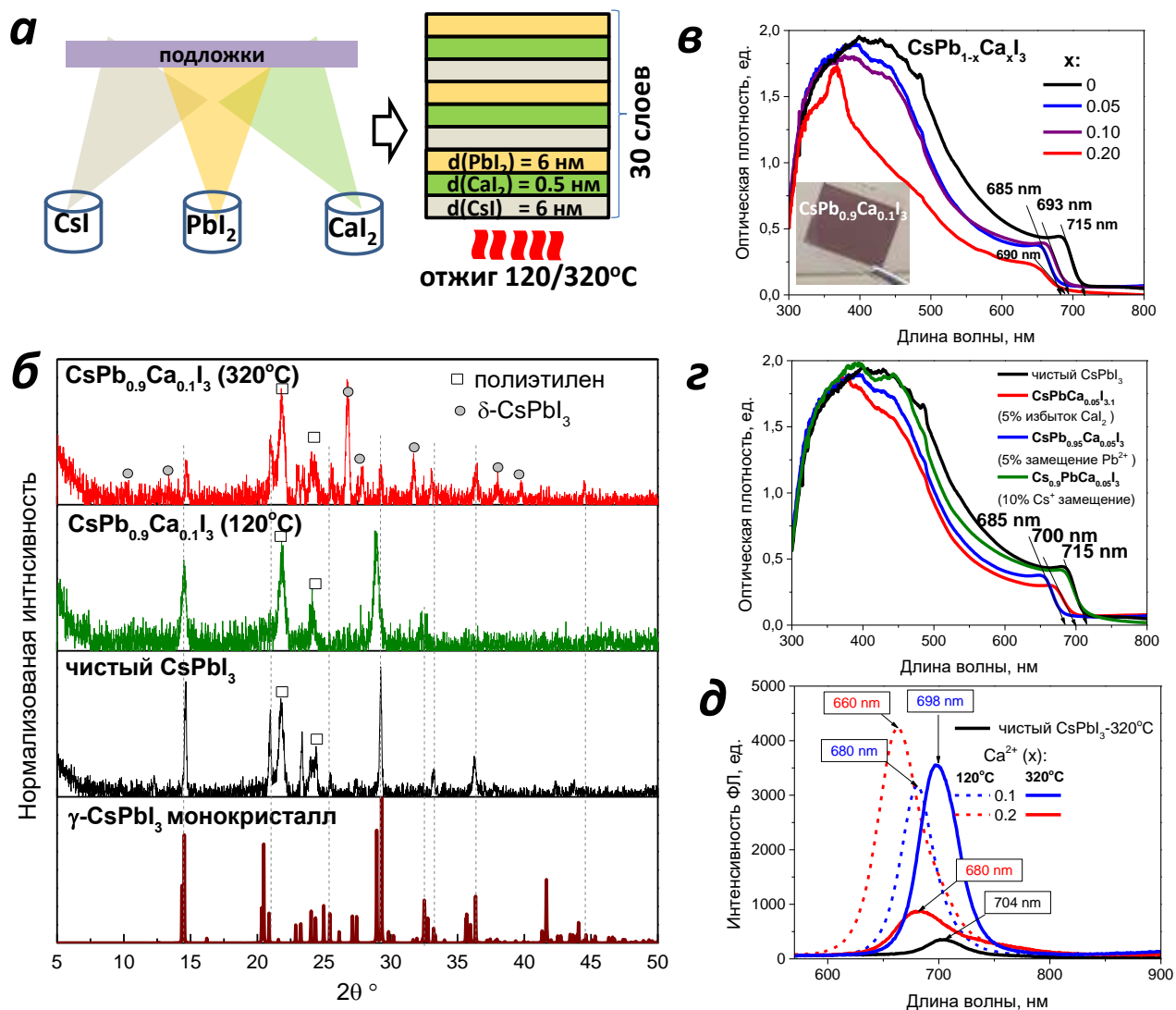


Рисунок 90 - Применение метода термического испарения для изготовления пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$: схема изготовления пленок (а), рентгенограммы пленок чистого CsPbI_3 после отжига 320°C и $\text{CsPb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{I}_3$ после отжига 120 и 320°C , упакованных в полиэтилен (б), UV-vis спектры пленок $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$ ($x=0, 0,05; 0,1$ и $0,2$) (в), демонстрация наличия сдвига края полосы по UV-vis спектрам пленок с замещением $5\% \text{Pb}^{2+}$ на Ca^{2+} и избытком $5\% \text{CaI}_2$ против отсутствия сдвига при замещении $10\% \text{Cs}^+$ на $5\% \text{Ca}^{2+}$ (г), спектры фотолюминесценции материалов $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$ ($x=0; 0,1; 0,2$), полученных после отжига 120 и 320°C (д)

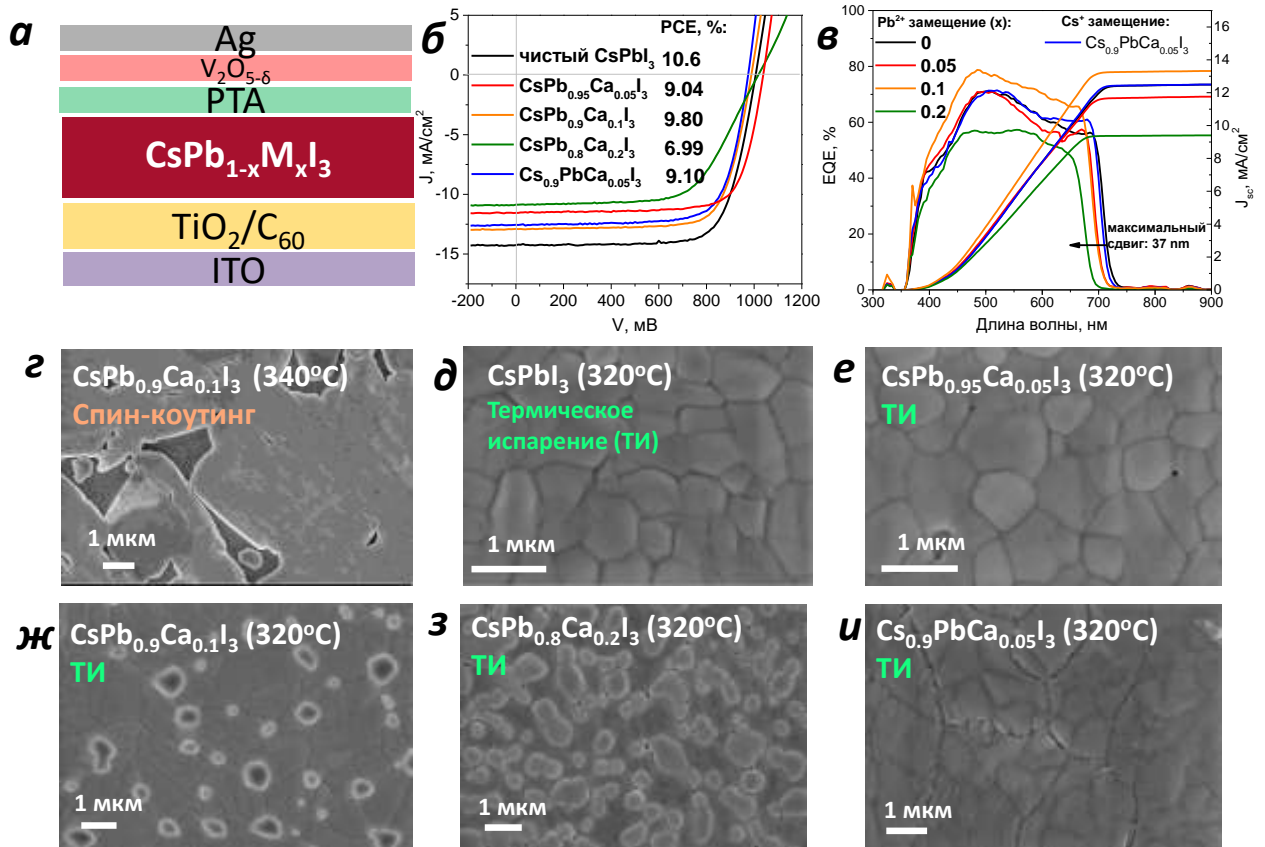


Рисунок 91 - Изготовление солнечных батарей с использованием пленок CsPb_{1-x}Ca_xI₃, полученных методом термического испарения в вакууме, в качестве фотоактивного слоя: структура устройства (а), вольтамперные кривые солнечных элементов (б), зависимость внешней квантовой эффективности от длины волны для каждого из устройств с рассчитанными по ним значениями J_{sc} (в). Изображения СЭМ пленки CsPb_{0.9}Ca_{0.1}I₃, полученной на спин-коутере из растворов (г), и пленок CsPb_{1-x}Ca_xI₃, где $x = 0$ (д), 0,05 (е), 0,10 (ж), 0,20 (з), а также Cs_{0.9}PbCa_{0.05}I₃ (и), полученных термическим испарением

Все полученные пленки толщиной 150 нм были протестированы в составе фотоактивного слоя в солнечных батареях со структурой ITO/TiO₂/C₆₀/пер-т/PTA/V₂O₅₋₆/Ag (рис. 91а). Их вольтамперные характеристики представлены в таблице 15. Оптимальными составами с замещением свинца показали себя CsPb_{0.95}Ca_{0.05}I₃ и CsPb_{0.9}Ca_{0.1}I₃; с устройств на их основе были получены близкие к референсным характеристикам чистого CsPbI₃ к.п.д. 9,0 и 9,8% и квантовая эффективность до 78% (рис. 91б-в). Характеристики устройств могут быть значительно улучшены за счет совершенствования технологии термического испарения.

Таблица 15 - Вольтамперные характеристики солнечных элементов на основе составов $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$ ($x=0, 0,05, 0,10, 0,20$) и $\text{Cs}_{0,9}\text{PbCa}_{0,05}\text{I}_3$, полученных методом термического испарения в вакууме

Состав	V_{OC} , мВ	J_{SC} , мА/см ²	FF, %	К.п.д., %
CsPbI_3	1012	14,2	73,8	10,6
$\text{CsPb}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{I}_3$	1038	11,6	75,4	9,04
$\text{CsPb}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{I}_3$	988	13,0	76,3	9,80
$\text{CsPb}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{I}_3$	1017	9,70	63,2	6,99
$\text{Cs}_{0,9}\text{PbCa}_{0,05}\text{I}_3$	975	12,6	74,2	9,1

Метод термического испарения позволил получить пленки $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$ с полным покрытием подложки, что позволило в 2 раза повысить к.п.д. устройств на основе этой системы по сравнению с методом спин-коутинга (рис. 91г-и). Однако пленки $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{I}_3$, полученные термическим испарением, с содержанием кальция $x > 0,05$ теряют однородность морфологии, что видно на изображениях СЭМ с применением метода EDS как появление низкопроводящих кристаллитов с повышенным содержанием элементов Cs и Ca (рис. 91ж-з).

Таким образом, применив метод термического испарения в вакууме, мы впервые показали возможность успешного изготовления пленок высокотемпературных фаз $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ с улучшенной морфологией, что позволило достичь приемлемых характеристик в солнечных элементах.

3.7.3 Исследование фотостабильности высокотемпературных фаз $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ (320-380°C) и их сегрегации под действием света

Исследование фотостабильности высокотемпературных материалов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ с $x=0,05, 0,10, 0,20$ и $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Dy}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{2+}, \text{Er}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ и Lu^{3+} (в сумме 19), проводилось при облучении светом в мощность 85 мВт/см², $T=32$ °C. В результате составы $\text{CsPb}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{I}_3$ и $\text{CsPb}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{I}_3$ сохранили больше 80% относительной оптической плотности (A_t/A_0) после 9200 ч, что видно из диаграммы на рисунке 92а. Их высокая стабильность обусловлена внедрением катионов кальция и стронция в позицию свинца в высокой концентрации. Также стоит выделить материалы $\text{CsPb}_{0,8}\text{Dy}_{0,2}\text{I}_3$, $\text{CsPb}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{I}_3$, $\text{CsPb}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{I}_3$, $\text{CsPb}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{I}_3$, $\text{CsPb}_{0,95}\text{Pt}_{0,05}\text{I}_3$, сохранившие начальную оптическую плотностью во всем диапазоне волн в течение 1540 ч.

Нами было обнаружено, что облучение светом красных фотоактивных фаз $\text{CsPb}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{I}_3$ и $\text{CsPb}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{I}_3$ способствует их постепенному разделению на черную γ -фазу CsPbI_3 и фазу,

насыщенную $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$. Эта уникальная фазовая сегрегация напоминает чем-то известную в литературе сегрегацию смешанных галогенидов по ионам типа $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$. При сегрегации фазы, насыщенной катионами Ca^{2+} и Sr^{2+} , образуется фаза $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ с уменьшенным содержанием M , которая за 9200 ч не превратилась в желтую δ -фазу. Интересно, что скорость разделения сложных перовскитных фаз $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ с Ca^{2+} и Sr^{2+} на порядок медленнее, чем скорость сегрегации CsPbI_2Br на CsPbI_3 и CsPbBr_3 в таких же условиях [92]. Например, спустя 9200 ч край поглощения $\text{CsPb}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{I}_3$ с $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ и Sr^{2+} сместился с 650 до 700 нм и еще не достиг предельных 715 нм (рис. 92б-г). По эволюции спектров поглощения видно, что данный сдвиг сопровождается незначительным понижением интенсивности поглощения во всем диапазоне, что связано также с разложением $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ на две фазы. Сравнение результатов РФА данных составов до и после 9200 ч облучения показали смещение двух основных рефлексов фазы $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{I}_3$ в сторону малых углов 2θ (рис. 92д), что связано с уменьшением количества Sr^{2+} в фазе $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{I}_3$, и появление лишь следового количества примесной желтой δ -фазы CsPbI_3 .

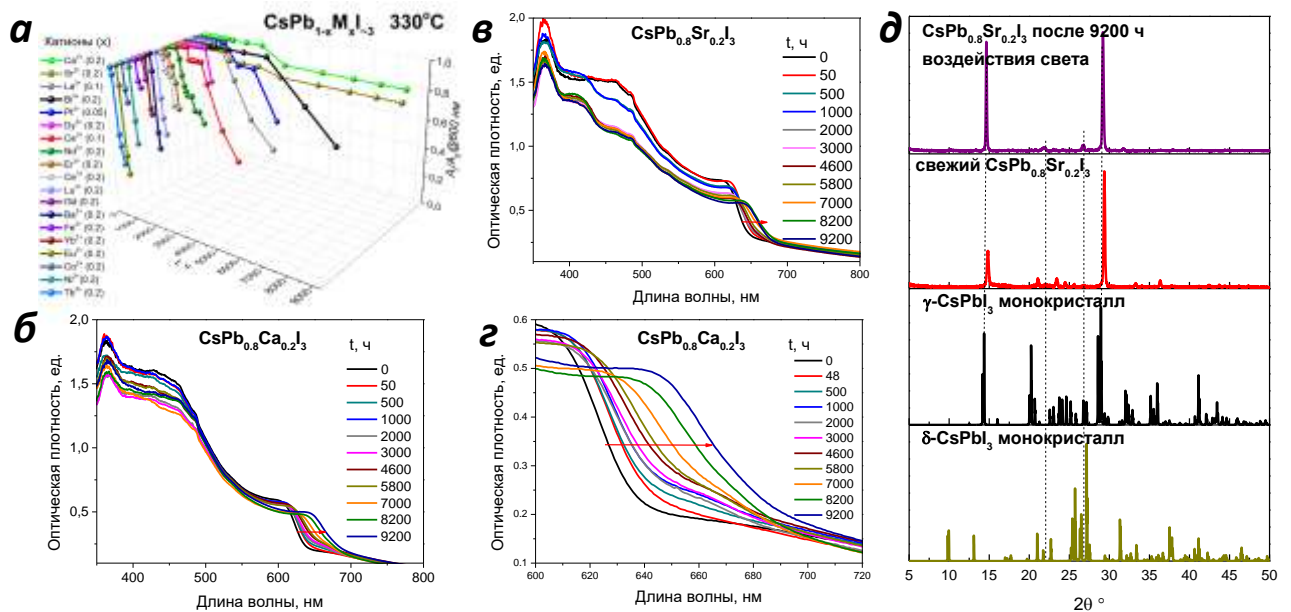


Рисунок 92 - Зависимость относительной оптической плотности высокотемпературных (320-380°C) составов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ при 600 нм (A_t/A_0), от времени облучения (мощность 85 мВт/см², $T=32^\circ\text{C}$) (а). Эволюция спектров поглощения пленок $\text{CsPb}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{I}_3$ (б) и $\text{CsPb}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{I}_3$ (в) при облучении светом в течение 9200 ч. Увеличенный фрагмент динамики спектров поглощения состава $\text{CsPb}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{I}_3$, демонстрирующий его разделение на CsPbI_3 и фазу, насыщенную Ca^{2+} (г).

Рентгенограммы пленок $\text{CsPb}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{I}_3$ до и после облучения светом в течение 9200 ч в сравнении с литературными данными структур γ - и δ -фаз CsPbI_3 [299] (д)

Таким образом, методом спин-коутинга с высокотемпературным отжигом были получены составы $\text{CsPb}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{I}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ и Sr^{2+}), проявляющие фотоактивные свойства в течение >9200 ч облучения светом (мощность 85 мВт/см², $T=32^\circ\text{C}$). Полученные данные позволяют сделать вывод о разделении на свету фаз γ - $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$) с образованием

γ -CsPb_{1-x}M_xI₃ с уменьшенным содержанием M и фазы, насыщенной M (предположительно, CsMI₃).

3.8 Изучение устойчивости перовскитных пленок APbI₃ к воздействию γ -лучей

3.8.1 Радиационная деградация пленок Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI₃

Гибридный перовскит Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI₃ является одним из самых эффективных свинцово-галогенидных комплексов, используемых в качестве фотоактивного слоя ПСБ, благодаря широкому оптическому диапазону поглощения (до 800 нм). Перспективность состава Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI₃ обусловлена более высокой термической стабильностью относительно MAPbI₃ и более высокой устойчивостью на воздухе относительно FAPbI₃. Данный раздел посвящен изучению влияния воздействия γ -радиации на изменение оптоэлектронных свойств, фазового состава и морфологии пленок Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI₃.

В качестве подложки для изучения пленок перовскита был использован гибкий пластик полиэтилентерефталата (PET), испытывающий при воздействии γ -лучей понижение пропускания света только в узком диапазоне (300-400 нм). Механическая хрупкость PET становится ощутима при облучении дозой 2000 кГр, однако возможность работать с образцами сохраняется до дозы 6000-7000 кГр. Процедура нанесения пленок Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI₃ на PET методом спин-коутинга аналогична их получению на стекле. Для облучения образцы были упакованы в полиэтилен и герметичную упаковочную фольгу в атмосфере азота. Источником γ -радиации выступал ⁶⁰Со с активностью 7,4 кГр/ч, нагревающий образцы до 42°C (рис. 93а). В эксперименте суммарные дозы радиации были значительно увеличены относительно накапливаемых за 40 лет эксплуатации в космосе 20 кГр [7] для проявления эффектов, не обнаруживаемых при малых дозах.

Подтверждено, что Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI₃ разделяется на черные перовскитные фазы α -FAPbI₃ и γ -CsPbI₃. Чистая γ -фаза CsPbI₃ 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 полному переходу γ -CsPbI₃ в δ -фазу (рис. 93б). Смещение края поглощения при дозе 2000 кГр в сторону больших длин волн свидетельствует об образовании α -FAPbI₃, имеющего меньшую ШЗЗ, чем исходный состав Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI₃ (рис. 93в). При такой же дозе, 2000 кГр, видно начало смещения максимума ФЛ в сторону больших длин волн, в итоге сдвиг происходит с 800 до 806 нм при 4500 кГр (рис. 93г). Стоит отметить, что изначально сигнал ФЛ изначально имеет

малое расщепление, связанное с присутствием микроколичества α -FAPbI₃ уже в свежем образце. При облучении расщепление усиливается.

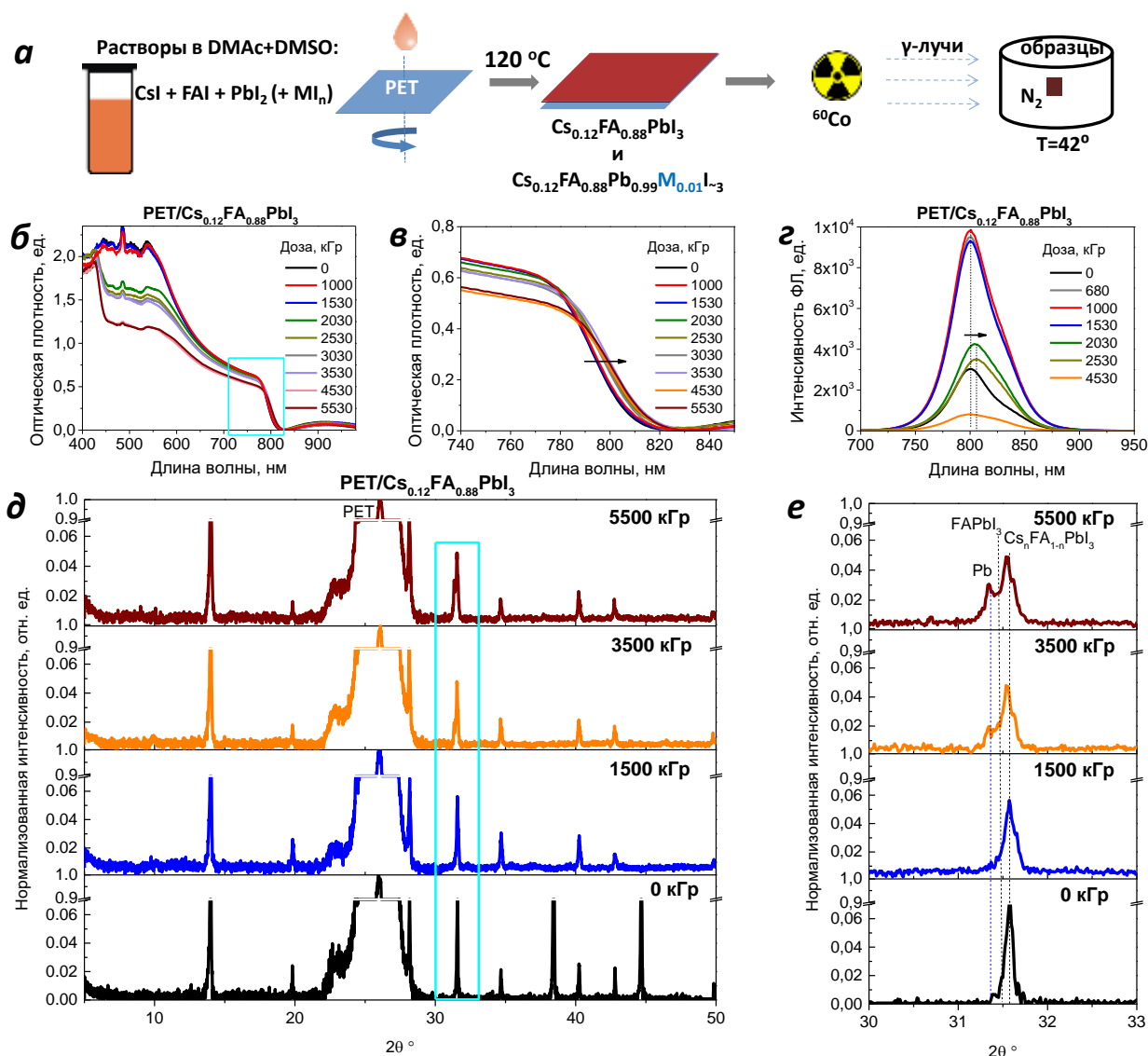


Рисунок 93 - Схема эксперимента (а). Эволюция оптических свойств и фазового состава пленки $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ на PET при воздействии γ -лучей при $T=42^\circ C$: динамика изменения спектра поглощения пленки вследствие сегрегации по катионам типа А (б) и увеличенный фрагмент UV-vis спектров, показывающий смещение края поглощения вправо до позиции черной фазы α -FAPbI₃, образовавшейся при разложении $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ (в), динамика спектров ФЛ (г), эволюция фазового состава в ходе γ -облучения по рентгенограммам* пленок (д) и их увеличенный фрагмент, демонстрирующий образование металлического свинца (е)

Этиология повышения интенсивности ФЛ при дозах <2000 кГр остается не ясна, однако, такое поведение коррелирует с процессом сегрегации, что было подробно показано также в работе [96]. Обнаружено, что понижение сигнала ФЛ при дозах >2000 кГр сопровождается образованием металлического свинца, отражение которого хорошо визуализируется на рентгенограммах пленок после γ -облучения (рис. 93д, е). При допущении,

* Рентгенограммы регистрировали техник Шапаева В.В. и к.ф.-м.н. Шилов Г.В.

что изменение кристалличности подложки РЕТ при γ -облучении мало, ее можно использовать в качестве внутреннего стандарта: по рентгенограммам пленок перовскита, нормализованным по интенсивности пика РЕТ, видно отсутствие понижения кристалличности материала.

С помощью метода РФА подтверждено, что образование свинца при γ -облучении происходит минуя фазу PbI_2 , что отличает механизмы деградации при облучении γ -лучами и белым светом.

Сегрегация фазы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ на FAPbI_3 и CsPbI_3 после облучения γ -лучами дозой 3000 кГр была также визуализирована на картах распределения катиона FA^+ методом сканирующей ближнепольной ИК-Фурье-микроскопии. На рисунке 94а-г видно, что наиболее интенсивный сигнал валентного колебания $\text{C}=\text{N}$ катионов FA^+ на частоте $\nu=1712\text{ см}^{-1}$ (выделен красным) после облучения пленок смещается в области между кристаллитами. Одновременно содержание катионов FA^+ уменьшается в центральной части наиболее крупных зерен. Области с низкоинтенсивным сигналом обозначены синим цветом и, вероятно, насыщены фазами CsPbI_3 и Pb^0 .

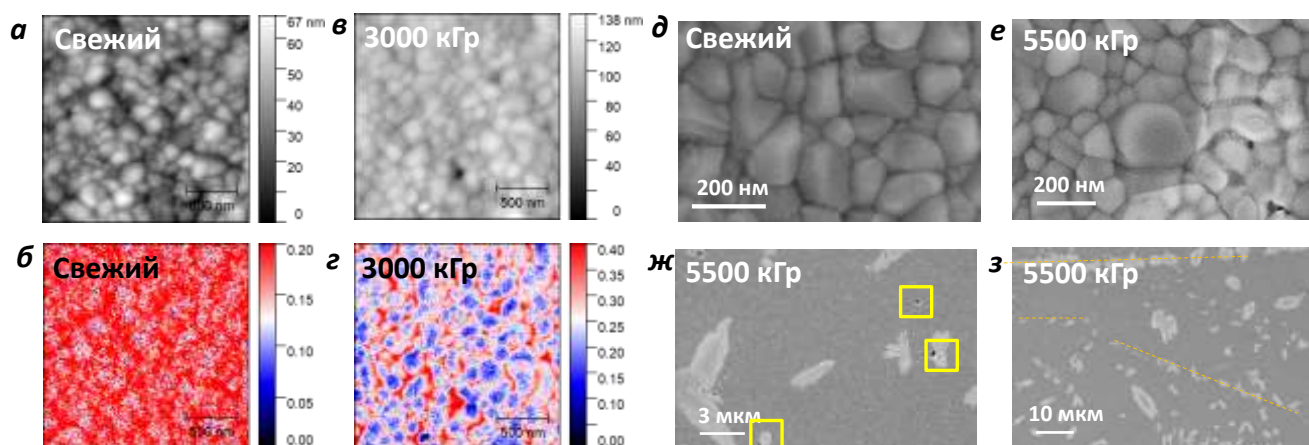


Рисунок 94 - Визуализация разложения фазы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ на FAPbI_3 и CsPbI_3 при облучении γ -лучами дозой 3000 кГр ($T=42^\circ\text{C}$), также сопровождающегося появлением свинца: распределение кристаллитов, полученное методом АСМ (а, в) сопоставлено с картой распределения катиона FA^+ , полученной методом сканирующей ближнепольной ИК-Фурье микроскопии* (б, г). Снимки СЭМ† пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ на РЕТ до (д) и после γ -облучения (е, ж, з) дозой 5500 кГр при разном увеличении

На изображениях СЭМ пленок после облучения дозой 5500 кГр видно, что между зернами исходного перовскита образуется пространство, заполненное новообразовавшимися зернами размером до 20 нм, которые являются ничем иным как фазой FAPbI_3 , что будет показано ниже (рис. 94е). Другим характерным изменением морфологии является образование многочисленных пор размером до 200 нм, а также увеличение имеющихся пор в свежих

* Зондовая микроскопия в сочетании с ближнепольной ИК-Фурье-микроскопией выполнена к.ф.-м.н. Емельяновым Н.А.

† Снимки СЭМ получены к.ф.-м.н. Дремовой Н.Н.

пленках (рис. 94ж). Данный эффект мы связываем с потерей органических компонентов и йода с образованием металлического свинца на основании корреляции наличия пор с содержанием его фазы по результатам РФА пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$. Участки пленки, имеющие наибольшую степень сегрегации, видны на снимках СЭМ как крупные светлые области размером >1 мкм. Они наиболее часто образуются вдоль царапин подложки РЕТ, которые были использованы для повышения смачиваемости при формировании материала (рис. 94з).

Таким образом, мы установили, что облучение перовскита $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ γ -лучами приводит к одновременному протеканию двух процессов, начинающихся при дозах <200 кГр: сегрегации и образованию свинца. В условиях космоса степень протекания данных процессов будет ускорена действием множества других факторов: перепадом температуры, другими ионизирующими излучениями, светом, электрическим полем. Поэтому к созданию перовскитных полупроводниковых материалов с улучшенной радиационной стойкостью должен быть высокий научный интерес.

3.8.2 Исследование радиационной стойкости перовскитных материалов



В предыдущих разделах мы показали, что частичная замена свинца в гибридных свинцово-галогенидных перовскитах катионами других металлов является перспективной стратегией для улучшения их фотостабильности благодаря образованию на границах зерен пассивирующих оболочек неперовскитных фаз или частичной структурной замене Pb^{2+} , препятствующих рекристаллизации и разложению перовскита. В данном разделе будет показано, что включение в состав некоторых катионов металлов в такой низкой концентрации, как 1 мол. %, приводит к значительному замедлению процессов (1) сегрегации и (2) образования свинца в пленках общего состава $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$.

Для поиска наиболее устойчивых составов к воздействию γ -лучей для пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_3$ (в сумме 31) была исследована эволюция спектров поглощения (UV-vis), фотолюминесценции, фазового состава, используя методы РФА и EDS, а также сравнивалась морфология свежих и облученных пленок.

Рисунок 95 на примере поведения материалов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_3$ с катионами Mg^{2+} и Sb^{3+} показывает два противоположных действия заместителей свинца: катионы Mg^{2+} способствуют практически полному подавлению разделения перовскита на FAPbI_3 и CsPbI_3 , в то время как динамика разделения состава с катионами Sb^{3+} и референса $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ неотличима. Подавление разделения фазы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{I}_3$ подтверждается отсутствием изменений на спектрах UV-vis, на изображениях СЭМ и на снимках конфокальной

микроскопии в ходе облучения дозами до 5500 кГр. Наоборот, падение оптической плотности в диапазоне 450-800 нм, смещение края поглощения вправо и появление пятен на снимках СЭМ и конфокальной микроскопии пленки $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{L}_{-3}$ после γ -облучения являются признаками высокой степени разделения фаз, характерной для референсного состава.

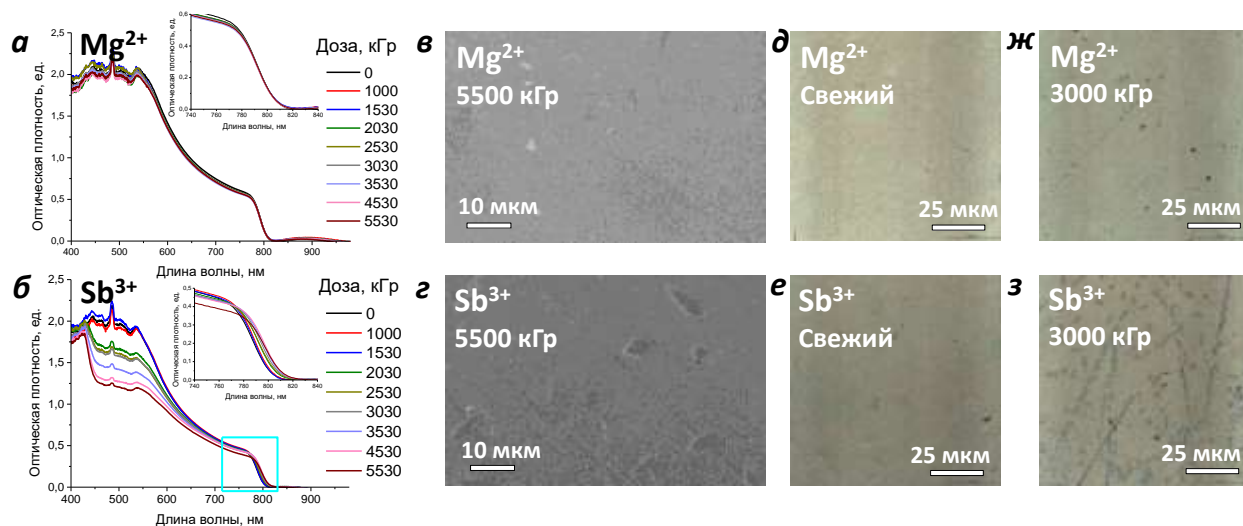


Рисунок 95 - Иллюстрация двух крайних вариантов поведения при воздействии γ -лучей на материалы $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_3$: отсутствие признаков сегрегации в случае катиона Mg^{2+} и высокая степень сегрегации в случае катиона Sb^{3+} . Эволюция UV-vis спектров пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{I}_3$ (а) и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{L}_{-3}$ (б) в течение 5500 кГр, изображения СЭМ пленок после облучения дозой кГр (в, г), снимки конфокальной микроскопии до (д, е) и после облучения дозой 3000 кГр (ж, з)

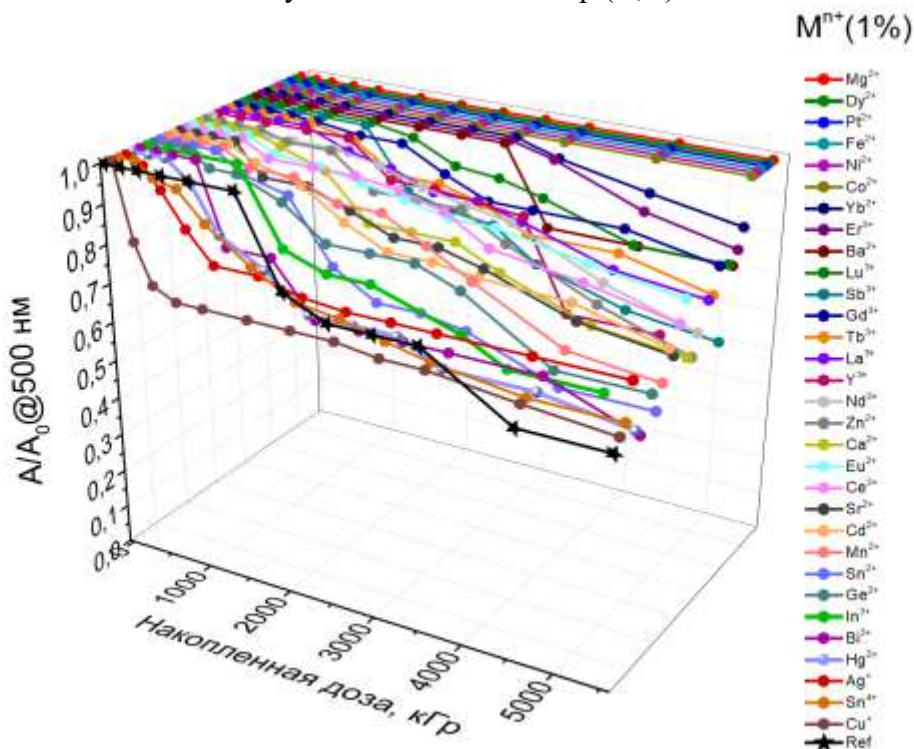


Рисунок 96 - Эволюция относительной оптической плотности (A/A_0) при 500 нм пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ с 31 катионом металлов М в зависимости от полученной дозы гамма-лучей. Значение $A/A_0 < 1$ является признаком высокой степени сегрегации смешанного перовскита по позиции А

Было найдено, что катионы Mg^{2+} , Dy^{2+} , Pt^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Yb^{2+} , Er^{3+} и Ba^{2+} замедляют разделение $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ на более простые перовскитные фазы, что наглядно видно из зависимости относительной оптической плотности (A/A_0) при 500 нм как увеличение предельной дозы, с накоплением которой начинается быстрый спад относительной оптической плотности пленок референсного состава (~ 2000 кГр) (рис. 96). Низкая степень сегрегации в данных образцах коррелирует с отсутствием изменений на рентгенограммах, то есть их поведение при γ -облучении аналогично пленкам $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Mg_{0,01}I_3$ (рис. 97а). Наоборот, на рентгенограммах быстро сегрегирующих составов можно встретить отражения желтых фаз δ - $CsPbI_3$ и δ - $FAPbI_3$, быстро образующихся из их α -полиморфов на воздухе во время съемки (рис. 97б).

Наиболее ярким примером расщепления рефлексов на сигналы, относящиеся к черным фазам $Cs_nFA_{1-n}PbI_3$ и α - $FAPbI_3$ от действия γ -лучей, является материал $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Ag_{0,01}I_3$, обладающий высокой кристалличностью (рис. 97в). Расщепление представляет собой появление дополнительных рефлексов фазы α - $FAPbI_3$ со стороны меньших углов 2θ от всех исходных отражений, что связано с полным или частичным выходом из структуры катионов цезия, сжимающего решетку. Отражения α - $FAPbI_3$ иногда исчезают во время съемки РФА на воздухе, тогда появляются сигналы низкокristаллического δ - $FAPbI_3$.

Низкая степень сегрегации выделенного выше ряда составов была подтверждена сканирующей ближнепольной ИК-Фурье-микроскопией. Сопоставление снимков АСМ и карт распределения интенсивности сигнала на частоте 1712 см^{-1} по пленке $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Mg_{0,01}I_3$ после облучения дозой 3000 кГр показало, что содержание катионов FA^+ снижено в центрах некоторых зерен, тогда как интенсивность сигнала FA^+ остается исходной на большей части поверхности (рис. 98а-г). Обратный сценарий наблюдается для пленок $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}Sb_{0,01}I_3$, где интенсивность сигнала на частоте 1712 см^{-1} снижена на большей площади. Снижение интенсивности сигнала FA^+ может быть вызвано не только концентрированием фазы $FAPbI_3$ в области между зёрнами, но и образованием свинца (рис. 98д-з).

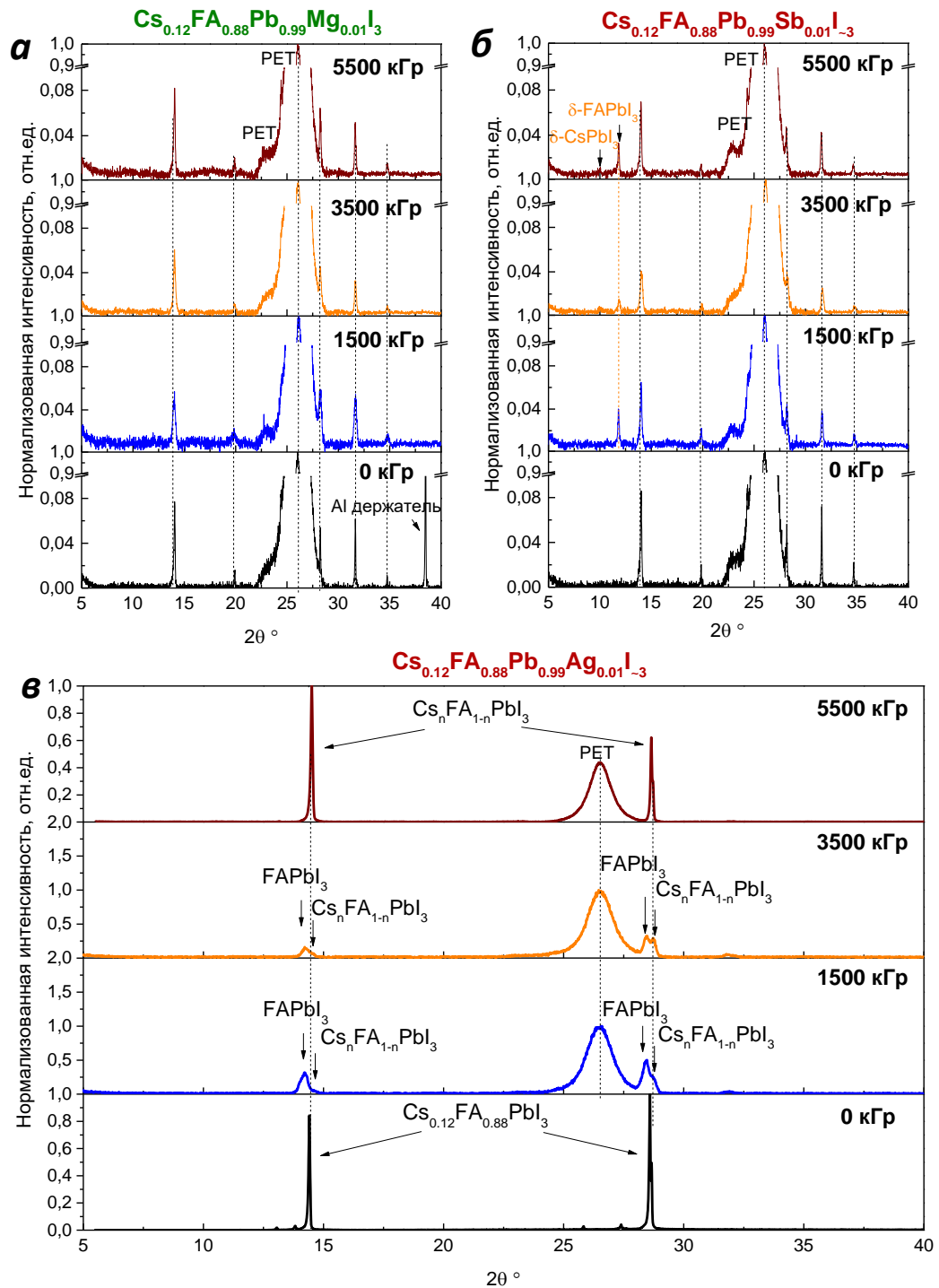


Рисунок 97 - Изучение устойчивости к сегрегации материалов $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{Pb}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{I}_3$ при γ -облучении по эволюции рентгенограмм. При $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ сохраняется исходный фазовый состав при накоплении полной дозы 5500 кГр (а). При $\text{M} = \text{Sb}^{3+}$ начиная с дозы 1500 кГр наблюдается примесь желтых фаз $\delta\text{-FAPbI}_3$ и $\delta\text{-CsPbI}_3$ (б). При $\text{M} = \text{Ag}^+$ происходит расщепление основных рефлексов перовскитной фазы, указывающее на разделение фаз (в)

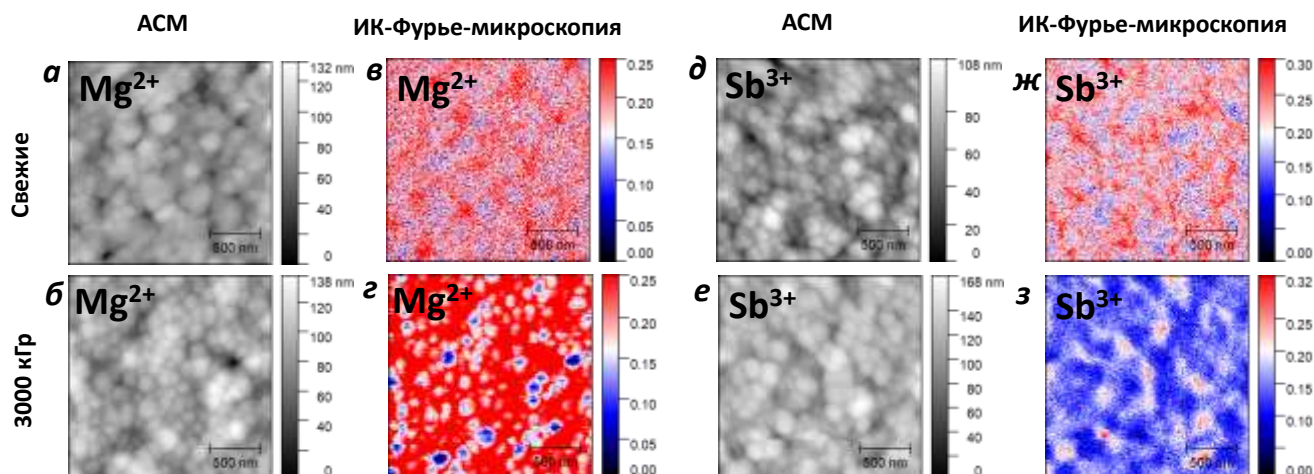


Рисунок 98 - Изучение устойчивости к сегрегации материалов $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ по сопоставлению снимков АСМ и карт распределения катиона FA^+ (выделено красным), полученного методом сканирующей ближнепольной ИК-Фурье микроскопией (IR s-SNOM): $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ (a-d) и Sb^{3+} (e-h). Участки поверхности пленки, не содержащие катион FA^+ выделены синим.

Обнаружение микроскопических количеств металлического свинца осложнено методом РФА, тем не менее его удастся обнаружить после дозы 5500 кГр в пленках $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ с $\text{M} = \text{Cu}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$ и Ge^{2+} (рис. 99). Появление отражений свинца на рентгенограммах после дозы 5500 кГр в чистом перовските $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ и в составах, содержащих $\text{Cu}^+, \text{Sn}^{2+}$ и Ge^{2+} , коррелирует с образованием многочисленных пор с неровными краями размером ~ 200 нм, отсутствующих в свежих образцах. Тем не менее образование пор было обнаружено после облучения составов дозой 5500 кГр с $\text{Fe}^{2+}, \text{Yb}^{2+}, \text{Y}^{3+}, \text{Sn}^{4+}, \text{In}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ и Ag^+ , в которых металлический свинец не обнаруживается методом РФА. Среди катионов, полностью препятствующих формированию пор после дозы 5500 кГр, стоит выделить $\text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Eu}^{2+/3+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ и Bi^{3+} . Также пленки с $\text{Hg}^{2+}, \text{Dy}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ и Mn^{2+} после γ -облучения имеют значительно сниженное количество пор. Из них $\text{Mg}^{2+}, \text{Dy}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ и Ba^{2+} пересекаются с серией катионов, подавляющим сегрегацию $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$, поэтому представляют наибольший интерес.

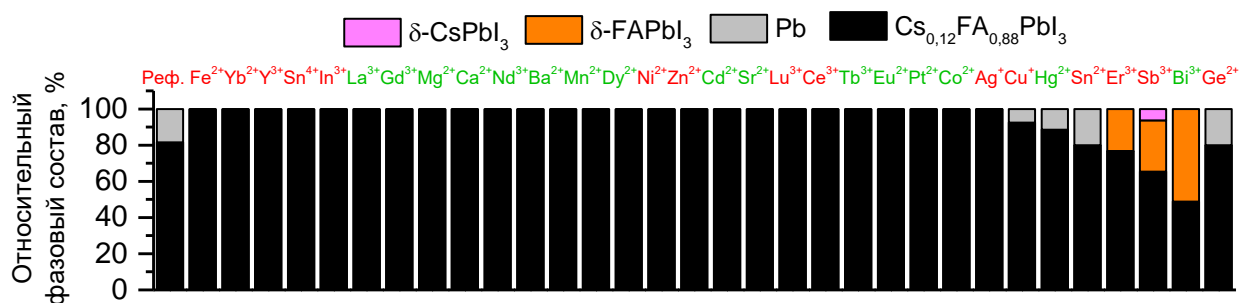


Рисунок 99 – Относительный фазовый состав по данным РФА пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ после облучения дозой 5500 кГр (красным выделены катионы, в пленках с которыми после облучения образовались многочисленные поры, и зеленым выделены катионы, с которыми поры практически не образуются)

Связь появления пор при γ -облучении и образования свинца была подтверждена элементным анализом с помощью EDS* по отношению количества I/Pb на поверхности пленок вне «светлых участков», что показано на рис. 100а-в на примере сравнения состава пленок с Ca^{2+} , Sn^{2+} и Lu^{3+} после накопления дозы 5500 кГр. Картирование по элементам I, Pb и Cs также показало повышенное содержание элемента Cs на «светлых участках», что объяснимо образованием фазы CsPbI_3 . Более того, происхождение свинца в большей степени связано с деградацией областей, содержащих органический катион FA^+ , чем с зерен, насыщенных CsPbI_3 . Такой вывод сделан на основании сравнения отношения I/Pb на участках, насыщенных элементом Cs, и окружающих их областей.

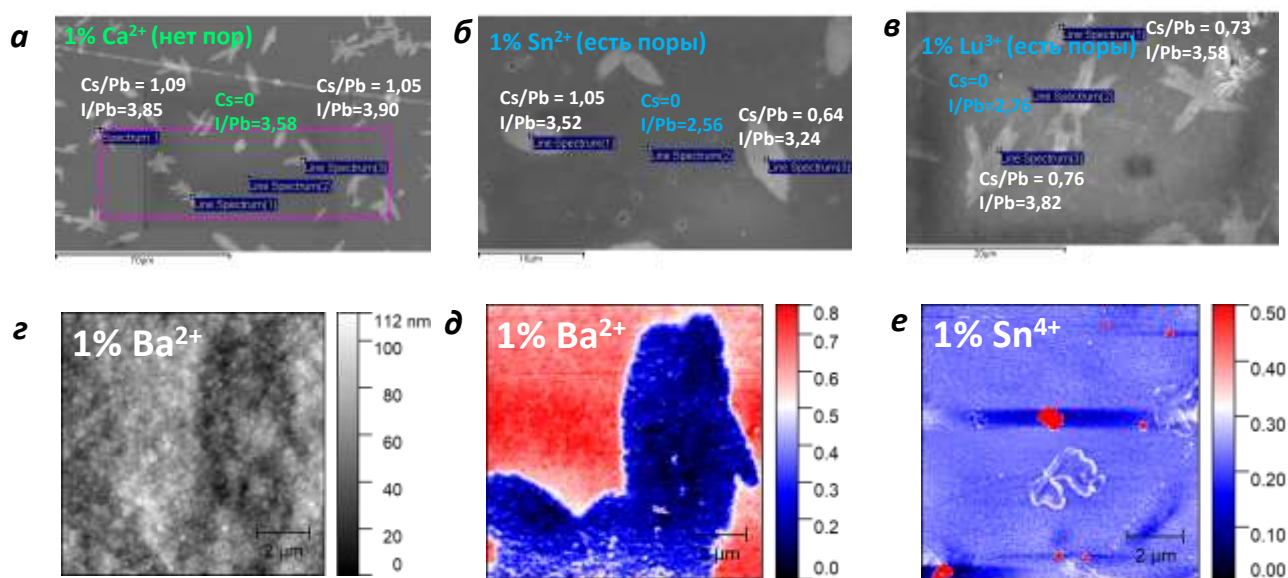


Рисунок 100 – Изображения СЭМ пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ с $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ (а), Sn^{2+} (б), Lu^{3+} (в), на которых отмечены отношения содержания элементов Cs/Pb и I/Pb в отдельных точках, найденные методом EDS. Картирование методами АСМ и сканирующей ближнепольной ИК-Фурье-микроскопией на частоте $\text{C}=\text{N}$ (1712 см^{-1}) пленок с $\text{M} = \text{Ba}^{2+}$ (г, д) и Sn^{4+} (е) на наиболее сегрегированных участках, видимых на снимках СЭМ как «светлые пятна». Доза γ -облучения 5500 кГр

Картирование «светлых участков» пленок с помощью сканирующей ближнепольной ИК-Фурье-микроскопии показало сниженное содержание катионов FA^+ . На поверхности пленки встречаются новообразовавшиеся зерна фазы FAPbI_3 с размером от 20 нм, как в случае чистого состава $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Ba}_{0,01}\text{I}_3$ (рис. 100 г, д), или до 1 мкм, как в случае $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{Sn}^{4+}_{0,01}\text{I}_{-3}$ (рис 100е). Аналогичные зерна были найдены на изображениях СЭМ референса и материалов с Cd^{2+} , Sn^{4+} , Zn^{2+} , Ge^{2+} , In^{3+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Y^{3+} , которых не наблюдалось в случае остальных катионов, в частности, Mg^{2+} , Ba^{2+} и Dy^{2+} (рис. 101).

* Элементный анализ с помощью EDS выполнила к.ф.-м.н. Дремова Н.Н.

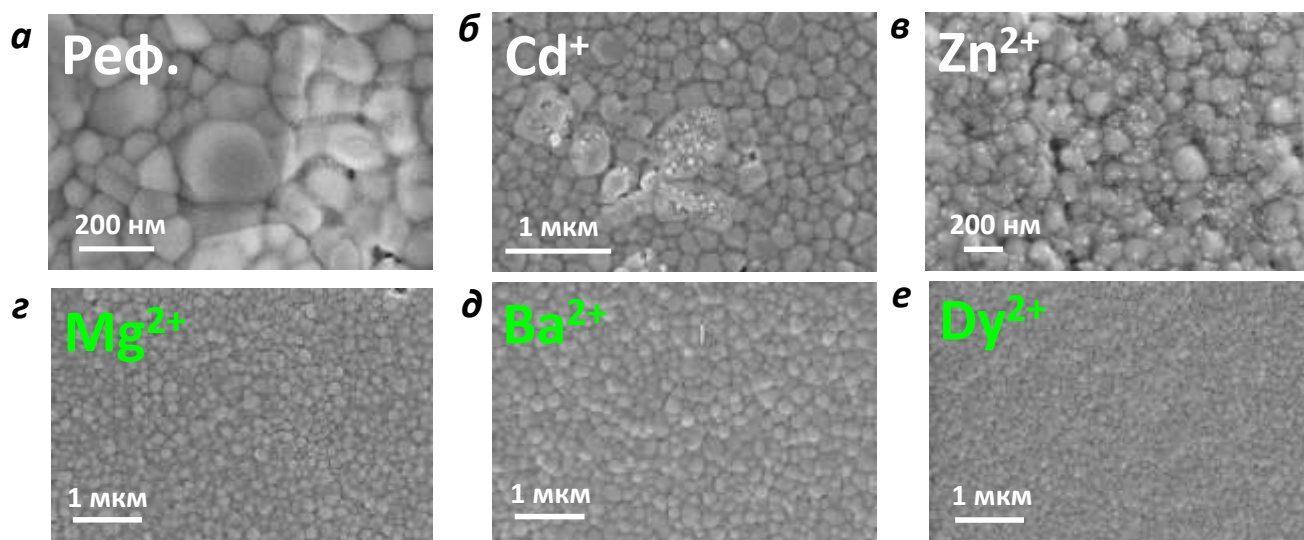


Рисунок 101 - Изображения СЭМ* пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{PbI}_3$ (а) и $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ после γ -облучения дозой 5500 кГр. В случае $\text{M} = \text{Cd}^{2+}$ (б) и Zn^{2+} (в) поверхность содержит новообразовавшиеся зерна, насыщенные фазой FAPbI_3 , а в случае $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ (г), Ba^{2+} (д) и Dy^{2+} (е) морфология пленок остается без изменений

Таким образом, на основании динамики изменения спектров поглощения, морфологии (образования пор и новообразовавшихся частиц на поверхности) и фазового состава по данным РФА пленок $\text{Cs}_{0,12}\text{FA}_{0,88}\text{Pb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ после γ -облучения был выделен ряд катионов Mg^{2+} , Dy^{2+} , Pt^{2+} , Co^{2+} и Ba^{2+} , содержание которых подавляет одновременно сегрегацию по катионам перовскита типа А и образование металлического свинца. Сопоставив эти данные с нашими результатами по исследованию фотостабильности аналогичных пленок, отметим, что среди перечисленных катионов металлов Mg^{2+} , Dy^{2+} , Pt^{2+} и Ba^{2+} уменьшают рекристаллизацию поверхности пленок при облучении белым светом, а также Mg^{2+} , Dy^{2+} , Pt^{2+} и Co^{2+} значительно замедляют образование PbI_2 и Pb . Более того, исследование материалов с модифицированными составами позволило улучшить понимание процессов, происходящих при облучении пленок чистого перовскита.

* Снимки СЭМ регистровала к.ф.-м.н. Дремова Н.Н.

Выводы

1. Проведено первое систематическое исследование обширного ряда систем $APb_{1-x}M_xI_3$ ($A=MA^+$, 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 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 $CsPb_{1-x}M_xI_3$ в условиях высокотемпературного отжига. Для систем $CsPb_{1-x}M_xI_3$ ($M=Ca^{2+}$ 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 $APb_{1-x}M_xI_3$ 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 $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$ сопровождается разделением фаз по катионам типа А с образованием $FA PbI_3$ 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 $Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{1-x}M_xI_3$ (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 $Cs_{0,12}FA_{0,88}PbI_3$, что связано с подавлением радиолиза с образованием отдельных фаз $FA PbI_3$, $CsPbI_3$ и металлического Pb.
5. Установлена закономерность между составом полученных пленок $APb_{1-x}M_xI_3$ и изменением их оптоэлектронных свойств, а также морфологии при введении в состав замещающих катионов M^{n+} . Для ряда полученных систем $APb_{1-x}M_xI_3$ 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 ШЗЗ 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 литературы

1. NREL: официальный сайт. - URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (дата обращения: 28.05.2023). – Текст : электронный.
2. Zhang X., Turiansky M.E., Shen J.X., Van de Walle C.G. Defect tolerance in halide perovskites: A first-principles perspective // *Journal of Applied Physics*. – 2022. – Vol. 131. – №. 9. – С. 090901.
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. – Vol. 4. – №. 9. – P. 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. – Vol. 4. – №. 2. – P. 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. – Vol. 13. – 62.
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. – Vol. 30. – №. 19. – P. 6589-6613.
7. Romano V., Agresti A., Verduci R., D'Angelo G. Advances in Perovskites for Photovoltaic Applications in Space // *ACS Energy Letters*. – 2022. – Vol. 7. – №. 8. – P. 2490-2514.
8. Møller C. K. Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbohalides // *Nature*. – 1958. – Vol. 182. – C. 1436.
9. Scaife D.E., Weller P.F., Fisher W.G. Crystal preparation and properties of cesium tin (II) trihalides // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1974. – Vol. 9. – №. 3. – P. 308-314.
10. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – №. 17. – P. 6050-6051.
11. Kim H.S., Lee C.R., Im J.H., Lee K.B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.J., Humphry-Baker R., Yum J.H., Moser J.E., Grätzel M., Park N.G. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% // *Scientific Reports*. – 2012. – Vol. 2. – 591.
12. Futscher M.H., Milić J. V. Mixed Conductivity of Hybrid Halide Perovskites: Emerging Opportunities and Challenges // *Frontiers in Energy Research*. – 2021. – Vol. 9. – 629074.
13. Marinova N., Valero S., Delgado J.L. Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – Vol. 488. – P. 373-389.

14. Marchioro A., Teuscher J., Friedrich D., Kunst M., Krol R. Van De, Moehl T., Grätzel M., Moser J.E. Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells // *Nature Photonics* 2014 8:3. – 2014. – Vol. 8. – №. 3. – P. 250-255.
15. Guerrero A., Juarez-Perez E.J., Bisquert J., Mora-Sero I., Garcia-Belmonte G. Electrical field profile and doping in planar lead halide perovskite solar cells // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 105. – №. 13. – 133902.
16. Glunz S.W. Crystalline silicon solar cells with high efficiency // *RSC Energy and Environment Series*. – 2014. – Vol. 11. – P. 1-29.
17. Courtier N.E. Interpreting ideality factors for planar perovskite solar cells: Ectypal diode theory for steady-state operation // *Physical Review Applied*. – 2020. – Vol. 14. – №. 2. – P. 1.
18. Sandberg O.J., Kurpiers J., Stolterfoht M., Neher D., Meredith P., Shoaee S., Armin A. On the Question of the Need for a Built-In Potential in Perovskite Solar Cells // *Advanced Materials Interfaces*. – 2020. – Vol. 7. – №. 10. - 2000041.
19. Sha W.E.I., Ren X., Chen L., Choy W.C.H. The efficiency limit of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells // *Applied Physics Letters*. – 2015. – Vol. 106. – №. 22. – 221104.
20. Rühle S. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells // *Solar Energy*. – 2016. – Vol. 130. – P. 139-147.
21. Zaban A., Rühle S. All-oxide Photovoltaics. – 2014. – Vol. 11. – P. 258-286.
22. Kirchartz T. High open-circuit voltages in lead-halide perovskite solar cells: experiment, theory and open questions // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2019. – Vol. 377. – №. 2152. – 20180286.
23. Wang K., Olthof S., Subhani W.S., Jiang X., Cao Y., Duan L., Wang H., Du M., Liu S. (Frank) Novel inorganic electron transport layers for planar perovskite solar cells: Progress and prospective // *Nano Energy*. – 2020. – Vol. 68. – 104289.
24. Rao Z., Du B., Huang C., Shu L., Lin P., Fu N., Ke S. Revisit of amorphous semiconductor InGaZnO₄: A new electron transport material for perovskite solar cells // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 789. – P. 276-281.
25. Tsarev S., Yakushchenko I.K., Luchkin S.Y., Kuznetsov P.M., Timerbulatov R.S., Dremova N.N., Frolova L.A., Stevenson K.J., Troshin P.A. A new polytriarylamine derivative for dopant-free high-efficiency perovskite solar cells // *Sustainable Energy and Fuels*. – 2019. – Vol. 3. – №. 10. – P. 2627-2632.
26. Wang F., Zhang Y., Yang M., Han D., Yang L., Fan L., Sui Y., Sun Y., Liu X., Meng X., Yang J. Interface Dipole Induced Field-Effect Passivation for Achieving 21.7% Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – Vol. 31. – №. 5. – 2008052.

27. Pérez-Del-Rey D., Gil-Escrig L., Zanoni K.P.S., Dreessen C., Sessolo M., Boix P.P., Bolink H.J. Molecular Passivation of MoO₃: Band Alignment and Protection of Charge Transport Layers in Vacuum-Deposited Perovskite Solar Cells // *Chemistry of Materials*. – 2019. – Vol. 31. – №. 17. – P. 6945-6949.
28. Schwingenschlögl U., Eyert V. The vanadium Magnéli phases V_nO_{2n-1} // *Annalen der Physik (Leipzig)*. – 2004. – Vol. 13. – №. 9. – P. 475-510.
29. Greiner M.T., Lu Z.H. Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: Their electronic structures, work functions and interfaces // *NPG Asia Materials*. – 2013. – Vol. 5. – №. 7. – e55.
30. Olthof S. Research Update: The electronic structure of hybrid perovskite layers and their energetic alignment in devices // *APL Materials*. – 2016. – Vol. 4. – №. 9. – 091502.
31. Wang J., Datta K., Weijtens C.H.L., Wienk M.M., Janssen R.A.J. Insights into Fullerene Passivation of SnO₂ Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – Vol. 29. – №. 46.
32. Meyer J., Hamwi S., Kröger M., Kowalsky W., Riedl T., Kahn A. Transition metal oxides for organic electronics: Energetics, device physics and applications // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24. – №. 40. – P. 5408-5427.
33. 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. – Vol. 7. – №. 7. – P. 4548-4556.
34. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – Vol. 32. – №. 5. – P. 751-767.
35. Nagabhushana G.P., Shivaramaiah R., Navrotsky A. Direct calorimetric verification of thermodynamic instability of lead halide hybrid perovskites // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2016. – Vol. 113. – №. 28. – P. 7717-7721.
36. Whitfield P.S., Herron N., Guise W.E., Page K., Cheng Y.Q., Milas I., Crawford M.K. Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide // *Nature Publishing Group*. – 2016. – №. 6. – 35685.
37. Quarti C., Mosconi E., Ball J.M., D’Innocenzo V., Tao C., Pathak S., Snaith H.J., Petrozza A., Angelis F. De Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – Vol. 9. – №. 1. – P. 155-163.

38. Brivio F., Frost J.M., Skelton J.M., Jackson A.J., Weber O.J., Weller M.T., Go A.R. Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic , tetragonal , and cubic phases of methylammonium lead iodide. – 2015. – Vol. 92. – 144308.
39. Singh S., Li C., Panzer F., Narasimhan K.L., Graeser A., Gujar T.P., Köhler A., Thelakkat M., Huettner S., Kabra D. Effect of Thermal and Structural Disorder on the Electronic Structure of Hybrid Perovskite Semiconductor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – Vol. 7. – №. 15. – P. 3014-3021.
40. Even J., Pedesseau L., Jancu J.-M., Katan C. Importance of Spin–Orbit Coupling in Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – Vol. 4. – №. 17. – P. 2999-3005.
41. Chen T., Foley B.J., Park C., Brown C.M., Harriger L.W., Lee J., Ruff J., Yoon M., Choi J.J., Lee S.H. Entropy-driven structural transition and kinetic trapping in formamidinium lead iodide perovskite // *Science Advances*. – 2016. – Vol. 2. – №. 10. - e1601650.
42. Weber O.J., Ghosh D., Gaines S., Henry P.F., Walker A.B., Islam M.S., Weller M.T. Phase Behavior and Polymorphism of Formamidinium Lead Iodide // *Chemistry of Materials*. – 2018. – Vol. 30. – №. 11. – P. 3768-3778.
43. Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 52. – №. 15. – P. 9019-9038.
44. Weller M.T., Weber O.J., Frost J.M., Walsh A. Cubic Perovskite Structure of Black Formamidinium Lead Iodide, α -[HC(NH₂)₂]PbI₃, at 298 K // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2015. – Vol. 6. – №. 16. – P. 3209-3212.
45. Chen H., Chen Y., Zhang T., Liu X., Wang X., Zhao Y. Advances to High-Performance Black-Phase FAPbI₃ Perovskite for Efficient and Stable Photovoltaics // *Small Structures*. – 2021. – Vol. 2. – №. 5. – 2000130.
46. Fabini D.H., Stoumpos C.C., Laurita G., Kaltzoglou A., Kontos A.G., Falaras P., Kanatzidis M.G., Seshadri R. Reentrant Structural and Optical Properties and Large Positive Thermal Expansion in Perovskite Formamidinium Lead Iodide // *Angewandte Chemie*. – 2016. – Vol. 55. – №. 49. – P. 15392-15396.
47. Yi C., Luo J., Meloni S., Boziki A., Ashari-Astani N., Grätzel C., Zakeeruddin S.M., Röthlisberger U., Grätzel M. Entropic stabilization of mixed A-cation ABX₃ metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells // *Energy and Environmental Science*. – 2016. – Vol. 9. – №. 2. – P. 656-662.

48. Li Z., Yang M., Park J.S., Wei S.H., Berry J.J., Zhu K. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys // *Chemistry of Materials*. – 2016. – Vol. 28. – №. 1. – P. 284-292.
49. Syzgantseva O.A., Saliba M., Grätzel M., Rothlisberger U. Stabilization of the Perovskite Phase of Formamidinium Lead Triiodide by Methylammonium, Cs, and/or Rb Doping // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2017. – Vol. 8. – №. 6. – P. 1191-1196.
50. Sum T.C., Mathews N. Advancements in perovskite solar cells: Photophysics behind the photovoltaics // *Energy and Environmental Science*. – 2014. – Vol. 7. – №. 8. – P. 2518-2534.
51. Yang Z., Surrente A., Galkowski K., Bruyant N., Maude D.K., Haghighirad A.A., Snaith H.J., Plochocka P., Nicholas R.J. Unraveling the Exciton Binding Energy and the Dielectric Constant in Single-Crystal Methylammonium Lead Triiodide Perovskite // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2017. – Vol. 8. – №. 8. – P. 1851-1855.
52. Even J., Pedesseau L., Katan C. Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – №. 22. – P. 11566-11572.
53. Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites // *Science*. – 2012. – Vol. 338. – №. 6107. – P. 643-647.
54. Shi D., Adinolfi V., Comin R., Yuan M., Alarousu E., Buin A., Chen Y., Hoogland S., Rothenberger A., Katsiev K., Losovyj Y., Zhang X., Dowben P.A., Mohammed O.F., Sargent E.H., Bakr O.M. Low Trap-State Density and Long Carrier Diffusion in Organolead Trihalide Perovskite Single Crystals // *Science*. – 2015. – Vol. 347. – №. 6221. – P. 519-522.
55. Dong Q., Fang Y., Shao Y., Mulligan P., Qiu J., Cao L., Huang J. Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals // *Science*. – 2015. – Vol. 347. – №. 6225. – P. 967-970.
56. Nozik A. J., Conibeer G., Beard M. C. Advanced concepts in photovoltaics // *RSC Energy and Environment Series Series Editors*. - 2014. – Vol. 11. – P. 242-255.
57. Yin W.-J., Shi T., Yan Y. Unusual defect physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell absorber // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 104. – №. 32. – 063903.
58. Zhao T., Shi W., Xi J., Wang D., Shuai Z. Intrinsic and Extrinsic Charge Transport in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskites Predicted from First-Principles // *Scientific reports*. – 2016. – Vol. 7. – 19968.

59. Mosconi E., Etienne T., De Angelis F. Rashba Band Splitting in Organohalide Lead Perovskites: Bulk and Surface Effects // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2017. – Vol. 8. – №. 10. – P. 2247-2252.
60. Brenner T.M., Egger D.A., Rappe A.M., Kronik L., Hodes G., Cahen D. Are Mobilities in Hybrid Organic–Inorganic Halide Perovskites Actually “High”? // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2015. – Vol. 6. – №. 23. – P. 4754-4757.
61. Wang B., Xiao X., Chen T. Perovskite photovoltaics: A high-efficiency newcomer to the solar cell family // *Nanoscale*. – 2014. – Vol. 6. – №. 21. – P. 12287-12297.
62. Umebayashi T., Asai K., Umebayashi T., Asai K., Kondo T., Kondo T., Nakao A. Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 67. – №. 15. – 155405.
63. Castelli I.E., García-Lastra J.M., Thygesen K.S., Jacobsen K.W. Bandgap calculations and trends of organometal halide perovskites // *APL Materials*. – 2014. – Vol. 2. – №. 8. – P. 3-10.
64. Tao S., Schmidt I., Brocks G., Jiang J., Tranca I., Meerholz K., Olthof S. Absolute energy level positions in tin- and lead-based halide perovskites // *Nature Communications*. – 2019. – Vol. 10. – 2560.
65. Li C., Wei J., Sato M., Koike H., Xie Z.Z., Li Y.Q., Kanai K., Kera S., Ueno N., Tang J.X. Halide-Substituted Electronic Properties of Organometal Halide Perovskite Films: Direct and Inverse Photoemission Studies // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2016. – Vol. 8. – №. 18. – P. 11526-11531.
66. Meloni S., Palermo G., Astani N.A., Curchod B.F.E., Graetzel M., Roethlisberger U. Valence and conduction band tuning in halide perovskites for solar cell applications // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Vol. 4. – №. 41. – C. 15997-16002.
67. Filip M.R., Eperon G.E., Snaith H.J., Giustino F. Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps // *Nature Communications*. – 2014. – Vol. 5. – 5757.
68. Jiang Y., Leyden M.R., Qiu L., Wang S., Ono L.K., Wu Z., Juarez-Perez E.J., Qi Y. Combination of Hybrid CVD and Cation Exchange for Upscaling Cs-Substituted Mixed Cation Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Stability // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol. 28. – №. 1. – 1703835.
69. Akbulatov A.F., Martynenko V.M., Frolova L.A., Dremova N.N., Zhidkov I., Tsarev S.A., Luchkin S.Y., Kurmaev E.Z., Aldoshin S.M., Stevenson K.J., Troshin P.A. Intrinsic thermal decomposition pathways of lead halide perovskites $APbX_3$ // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2020. – Vol. 213. – 110559.

70. Wang S., Jiang Y., Juarez-Perez E.J., Ono L.K., Qi Y. Accelerated degradation of methylammonium lead iodide perovskites induced by exposure to iodine vapour // *Nature Energy*. – 2016. – Vol. 2. – №. 1. – 16195.
71. Brunetti B., Cavallo C., Ciccio A., Gigli G., Latini A. On the Thermal and Thermodynamic (In)Stability of Methylammonium Lead Halide Perovskites // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – 31896.
72. Akbulatov A.F., Luchkin S.Y., Frolova L.A., Dremova N.N., Gerasimov K.L., Zhidkov I.S., Anokhin D. V., Kurmaev E.Z., Stevenson K.J., Troshin P.A. Probing the Intrinsic Thermal and Photochemical Stability of Hybrid and Inorganic Lead Halide Perovskites // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2017. – Vol. 8. – №. 6. – P. 1211-1218.
73. He J., Fang W.H., Long R. Unravelling the effects of oxidation state of interstitial iodine and oxygen passivation on charge trapping and recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite: a time-domain ab initio study // *Chemical Science*. – 2019. – Vol. 10. – №. 43. – P. 10079-10088.
74. Khenkin M. V., Anoop K.M., Visoly-Fisher I., Kolusheva S., Galagan Y., Giacomo F. Di, Vukovic O., Patil B.R., Sherafatipour G., Turkovic V., Rubahn H.G., Madsen M., Mazanik A. V., Katz E.A. Dynamics of Photoinduced Degradation of Perovskite Photovoltaics: From Reversible to Irreversible Processes // *ACS Applied Energy Materials*. – 2018. – Vol. 1. – №. 2. – P. 799-806.
75. Merdasa A., Tsarev S., Akbulatov A.F., Troshin P., Unger E.L. Microscopic insight into the reversibility of photodegradation in MAPbI_3 thin films // *Journal of Luminescence*. – 2020. – Vol. 219. – P. 116916.
76. Yoon B., Park C.-S., Song H.-J., Kwak J., Lee S.-S., Lee S.-S., Lee H., Lee H. Perovskite solar cells integrated with blue cut-off filters for mitigating light-induced degradation // *Optics Express*. – 2022. – Vol. 30. – №. 17. – P. 31367-31380.
77. Song Z., Wang C., Phillips A.B., Grice C.R., Zhao D., Yu Y., Chen C., Li C., Yin X., Ellingson R.J., Heben M.J., Yan Y. Probing the origins of photodegradation in organic-inorganic metal halide perovskites with time-resolved mass spectrometry // *Sustainable Energy and Fuels*. – 2018. – Vol. 2. – №. 11. – P. 2460-2467.
78. Domanski K., Roose B., Matsui T., Saliba M., Turren-Cruz S.H., Correa-Baena J.P., Carmona C.R., Richardson G., Foster J.M., Angelis F. De, Ball J.M., Petrozza A., Mine N., Nazeeruddin M.K., Tress W., Grätzel M., Steiner U., Hagfeldt A., Abate A. Migration of cations induces reversible performance losses over day/night cycling in perovskite solar cells // *Energy & Environmental Science*. – 2017. – Vol. 10. – №. 2. – P. 604-613.
79. Hong Q.M., Xu R.P., Jin T.Y., Tang J.X., Li Y.Q. Unraveling the light-induced degradation mechanism of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films // *Organic Electronics*. – 2019. – Vol. 67. – P. 19-25.

80. Juarez-Perez E.J., Ono L.K., Maeda M., Jiang Y., Hawash Z., Qi Y. Photodecomposition and thermal decomposition in methylammonium halide lead perovskites and inferred design principles to increase photovoltaic device stability // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – №. 20. – P. 9604-9612.

81. Akbulatov A.F., Frolova L.A., Dremova N.N., Zhidkov I., Martynenko V.M., Tsarev S.A., Luchkin S.Y., Kurmaev E.Z., Aldoshin S.M., Stevenson K.J., Troshin P.A. Light or Heat: What Is Killing Lead Halide Perovskites under Solar Cell Operation Conditions? // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2020. – Vol. 11. – №. 1. – P. 333-339.

82. Emelianov N.A., Ozerova V. V., Zhidkov I.S., Korchagin D. V., Shilov G. V., Litvinov A.L., Kurmaev E.Z., Frolova L.A., Aldoshin S.M., Troshin P.A. Nanoscale Visualization of Photodegradation Dynamics of MAPbI₃ Perovskite Films // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2022. – Vol. 13. – №. 12. – P. 2744-2749.

83. Lu Y., Hu J., Ge Y., Tian B., Zhang Z., Sui M. Decisive influence of amorphous PbI_{2-x} on the photodegradation of halide perovskites // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – Vol. 9. – №. 26. – P. 15059-15067.

84. Quitsch W.A., Dequilettes D.W., Pflingsten O., Schmitz A., Ognjanovic S., Jariwala S., Koch S., Winterer M., Ginger D.S., Bacher G. The Role of Excitation Energy in Photobrightening and Photodegradation of Halide Perovskite Thin Films // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – Vol. 9. – №. 8. – P. 2062-2069.

85. Lin Y., Chen B., Fang Y., Zhao J., Bao C., Yu Z., Deng Y., Rudd P.N., Yan Y., Yuan Y., Huang J. Excess charge-carrier induced instability of hybrid perovskites // *Nature Communications*. – 2018. – Vol. 9. – 4981.

86. Assi A.A., Saleh W.R., Mohajerani E. Effect of Metals (Au, Ag, and Ni) as Cathode Electrode on Perovskite Solar Cells // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2021. – Vol. 722. – 012019.

87. Islam M.B., Yanagida M., Shirai Y., Nabetani Y., Miyano K. Highly stable semi-transparent MAPbI₃ perovskite solar cells with operational output for 4000 h // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2019. – Vol. 195. – P. 323-329.

88. Wang Z., Zhang Z., Xie L., Wang S., Yang C., Fang C., Hao F. Recent Advances and Perspectives of Photostability for Halide Perovskite Solar Cells // *Advanced Optical Materials*. – 2021. – Vol.10. – №. 3 – P. 2101822.

89. Noh J.H., Im S.H., Heo J.H., Mandal T.N., Seok S. II Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells // *Nano Letters*. – 2013. – Vol. 13. – №. 4. – P. 1764-1769.

90. Slotcavage D.J., Karunadasa H.I., McGehee M.D. Light-Induced Phase Segregation in Halide-Perovskite Absorbers // *ACS Energy Letters*. – 2016. – Vol. 1. – №. 6. – P. 1199-1205.

91. Elmelund T., Seger B., Kuno M., Kamat P. V. How Interplay between Photo and Thermal Activation Dictates Halide Ion Segregation in Mixed Halide Perovskites // *ACS Energy Letters*. – 2020. – Vol. 5. – №. 1. – P. 56-63.

92. Frolova L.A., Luchkin S.Y., Lekina Y., Gutsev L.G., Tsarev S.A., Zhidkov I.S., Kurmaev E.Z., Shen Z.X., Stevenson K.J., Aldoshin S.M., Troshin P.A. Reversible $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$ and Γ/I_3^- Redox Chemistry Drives the Light-Induced Phase Segregation in All-Inorganic Mixed Halide Perovskites // *Advanced Energy Materials*. – 2021. – Vol. 11. – №. 12. – P. 1-11.

93. Yang S., Xu Z., Xue S., Kandlakunta P., Cao L., Huang J. Organohalide Lead Perovskites: More Stable than Glass under Gamma-Ray Radiation // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 31. – №. 4. – P. 1-7.

94. Boldyreva A.G., Akbulatov A.F., Tsarev S.A., Luchkin S.Y., Zhidkov I.S., Kurmaev E.Z., Stevenson K.J., Petrov V.G., Troshin P.A. γ -Ray-Induced Degradation in the Triple-Cation Perovskite Solar Cells // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2019. – Vol. 10. – №. 4. – P. 813-818.

95. Yang K., Huang K., Li X., Zheng S., Hou P., Wang J., Guo H., Song H., Li B., Li H., Liu B., Zhong X., Yang J. Radiation tolerance of perovskite solar cells under gamma ray // *Organic Electronics*. – 2019. – Vol. 71. – №. April. – P. 79-84.

96. Ozerova V. V., Emelianov N.A., Kiryukhin D.P., Kushch P.P., Shilov G. V., Kichigina G.A., Aldoshin S.M., Frolova L.A., Troshin P.A. Exploring the Limits: Degradation Behavior of Lead Halide Perovskite Films under Exposure to Ultrahigh Doses of γ rays of Up to 10 MGy // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2023. – Vol. 14. – №. 3. – P. 743-749.

97. Boldyreva A.G., Frolova L.A., Zhidkov I.S., Gutsev L.G., Kurmaev E.Z., Ramachandran B.R., Petrov V.G., Stevenson K.J., Aldoshin S.M., Troshin P.A. Unravelling the Material Composition Effects on the Gamma Ray Stability of Lead Halide Perovskite Solar Cells: MAPbI_3 Breaks the Records // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2020. – Vol. 11. – №. 7. – P. 2630-2636.

98. Phung N., Félix R., Meggiolaro D., Al-Ashouri A., Sousa E Silva G., Hartmann C., Hidalgo J., Köbler H., Mosconi E., Lai B., Gunder R., Li M., Wang K.L., Wang Z.K., Nie K., Handick E., Wilks R.G., Marquez J.A., Rech B., Unold T., Correa-Baena J.P., Albrecht S., Angelis F. De, Bär M., Abate A. The Doping Mechanism of Halide Perovskite Unveiled by Alkaline Earth Metals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – Vol. 142. – №. 5. – P. 2364-2374.

99. Lin Y., Li T., Liu Y., Bahrami B., Guo D., Fang Y., Shao Y., Chowdhury A.H., Wang Q., Deng Y., Gruverman A., Savenije T.J., Qiao Q., Huang J. Perovskite solar cells with embedded

homojunction via nonuniform metal ion doping // *Cell Reports Physical Science*. – 2021. – Vol. 2. – №. 5. – 100415.

100. Zhao Y., Yavuz I., Wang M., Weber M.H., Xu M., Lee J.H., Tan S., Huang T., Meng D., Wang R., Xue J., Lee S.J., Bae S.H., Zhang A., Choi S.G., Yin Y., Liu J., Han T.H., Shi Y., Ma H., Yang W., Xing Q., Zhou Y., Shi P., Wang S., Zhang E., Bian J., Pan X., Park N.G., Lee J.W., Yang Y. Suppressing ion migration in metal halide perovskite via interstitial doping with a trace amount of multivalent cations // *Nature Materials*. – 2022. – Vol. 21. – №. 12. – P. 1396-1402.

101. Klug M.T., Osherov A., Haghighirad A.A., Stranks S.D., Brown P.R., Bai S., Wang J.T.W., Dang X., Bulović V., Snaith H.J., Belcher A.M. Tailoring metal halide perovskites through metal substitution: Influence on photovoltaic and material properties // *Energy and Environmental Science*. – 2017. – Vol. 10. – №. 1. – P. 236-246.

102. Yang F., Kamarudin M.A., Kapil G., Hirotani D., Zhang P., Ng C.H., Ma T., Hayase S. Magnesium-Doped MAPbI₃ Perovskite Layers for Enhanced Photovoltaic Performance in Humid Air Atmosphere // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2018. – Vol. 10. – №. 29. – P. 24543-24548.

103. Wu M.C., Chen W.C., Chan S.H., Su W.F. The effect of strontium and barium doping on perovskite-structured energy materials for photovoltaic applications // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 429. – P. 9-15.

104. Yang L., Han G., Chang Y., Zhang Y., Xiao Y. Enhanced efficiency and stability of perovskite solar cells by synergistic effect of magnesium acetate introducing into CH₃NH₃PbI₃ // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2019. – Vol. 104. – 104671.

105. Lyu M., Lee D.K., Park N.G. Effect of alkaline earth metal chloride additives BCl₂ (B = Mg, Ca, Sr and Ba) on the photovoltaic performance of FAPbI₃ based perovskite solar cells // *Nanoscale Horizons*. – 2020. – Vol. 5. – №. 9. – P. 1332-1343.

106. Singh P., Rana P.J.S., Mukherjee R., Srivastava P. A step towards environmental benign Mg/Pb based binary metal mixed halide perovskite material // *Solar Energy*. – 2018. – Vol. 170. – P. 769-779.

107. Lu C., Zhang J., Hou D., Gan X., Sun H., Zeng Z., Chen R., Tian H., Xiong Q., Zhang Y., Li Y., Zhu Y. Calcium doped MAPbI₃ with better energy state alignment in perovskite solar cells // *Applied Physics Letters*. – 2018. – Vol. 112. – №. 19. – 193901.

108. Navas J., Sánchez-Coronilla A., Gallardo J.J., Cruz Hernández N., Piñero J.C., Alcántara R., Fernández-Lorenzo C., Los Santos D.M. De, Aguilar T., Martín-Calleja J. New insights into organic-inorganic hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃ nanoparticles. An experimental and theoretical study of doping in Pb²⁺ sites with Sn²⁺, Sr²⁺, Cd²⁺ and Ca²⁺ // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7. – №. 14. – P. 6216-6229.

109. Chan S.H., Wu M.C., Lee K.M., Chen W.C., Lin T.H., Su W.F. Enhancing perovskite solar cell performance and stability by doping barium in methylammonium lead halide // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5. – №. 34. – P. 18044-18052.
110. Xiang W., Wang Z., Kubicki D.J., Wang X., Tress W., Luo J., Zhang J., Hofstetter A., Zhang L., Emsley L., Grätzel M., Hagfeldt A. Ba-induced phase segregation and band gap reduction in mixed-halide inorganic perovskite solar cells // *Nature Communications*. – 2019. – Vol. 10. – 4686.
111. Zhang H., Shang M. hui, Zheng X., Zeng Z., Chen R., Zhang Y., Zhang J., Zhu Y. Ba²⁺ Doped CH₃NH₃PbI₃ to Tune the Energy State and Improve the Performance of Perovskite Solar Cells // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 254. – P. 165-171.
112. Wang Y., Wu Y., Fu S., Song C., Wan L., Zhang W., Li X., Yang W., Song W., Fang J. Barium acetate as an additive for high performance perovskite solar cells // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – Vol. 7. – №. 37. – P. 11411-11418.
113. Zhang H., Li R., Zhang M., Guo M. The effect of SrI₂ substitution on perovskite film formation and its photovoltaic properties: Via two different deposition methods // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2018. – Vol. 5. – №. 6. – P. 1354-1364.
114. Pérez-del-Rey D., Forgács D., Hutter E.M., Savenije T.J., Nordlund D., Schulz P., Berry J.J., Sessolo M., Bolink H.J. Strontium Insertion in Methylammonium Lead Iodide: Long Charge Carrier Lifetime and High Fill-Factor Solar Cells // *Advanced Materials*. – 2016. – Vol. 28. – №. 44. – P. 9839-9845.
115. Chen C., Xu Y., Wu S., Zhang S., Yang Z., Zhang W., Zhu H., Xiong Z., Chen W., Chen W. CaI₂: A more effective passivator of perovskite films than PbI₂ for high efficiency and long-term stability of perovskite solar cells // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – №. 17. – P. 7903-7912.
116. Chan S.H., Wu M.C., Li Y.Y., Lee K.M., Chen Y.F., Su W.F. Barium doping effect on the photovoltaic performance and stability of MA_{0.4}FA_{0.6}Ba_xPb_{1-x}I_yCl_{3-y} perovskite solar cells // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 521. – 146451.
117. Zhang H., Liu W., Li R., Zhang M., Guo M. Lead-less mesoscopic perovskite solar cells with enhanced photovoltaic performance by strontium chloride substitution // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – №. 15. – P. 18863-18870.
118. Wu Y., Chen W., Wan Z., Djurišić A.B., Feng X., Liu L., Chen G., Liu R., He Z. Multifunctional atomic force probes for Mn²⁺ doped perovskite solar cells // *Journal of Power Sources*. – 2019. – Vol. 425. – P. 130-137.
119. Poindexter J.R., Hoye R.L.Z., Nienhaus L., Kurchin R.C., Morishige A.E., Looney E.E., Osherov A., Correa-Baena J.P., Lai B., Bulović V., Stevanović V., Bawendi M.G., Buonassisi T. High

Tolerance to Iron Contamination in Lead Halide Perovskite Solar Cells // *ACS Nano*. – 2017. – Vol. 11. – №. 7. – P. 7101-7109.

120. Gong X., Guan L., Pan H., Sun Q., Zhao X., Li H., Pan H., Shen Y., Shao Y., Sun L., Cui Z., Ding L., Wang M. Highly Efficient Perovskite Solar Cells via Nickel Passivation // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol. 28. – №. 50. – P. 1-8.

121. Poindexter J.R., Jensen M.A., Morishige A.E., Looney E.E., Youssef A., Correa-Baena J.P., Wieghold S., Rose V., Lai B., Cai Z., Buonassisi T. Distribution and charge state of iron impurities in intentionally contaminated lead halide perovskites // *IEEE Journal of Photovoltaics*. – 2018. – Vol. 8. – №. 1. – P. 156-161.

122. Bartesaghi D., Ray A., Jiang J., Bouwer R.K.M., Tao S., Savenije T.J. Partially replacing Pb^{2+} by Mn^{2+} in hybrid metal halide perovskites: Structural and electronic properties // *APL Materials*. – 2018. – Vol. 6. – №. 12. – P. 121106.

123. Zhou L., Chang J., Lin Z., Zhang C., Chen D., Zhang J., Hao Y. Investigation of Fe^{2+} -incorporating organic-inorganic hybrid perovskites from first principles and experiments // *RSC Advances*. – 2017. – Vol. 7. – №. 86. – P. 54586-54593.

124. Liu W., Chu L., Liu N., Ma Y., Hu R., Weng Y., Li H., Zhang J., Li X., Huang W. Efficient perovskite solar cells fabricated by manganese cations incorporated in hybrid perovskites // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – Vol. 7. – №. 38. – P. 11943-11952.

125. Bartesaghi D., Ray A., Jiang J., Bouwer R.K.M., Tao S., Savenije T.J. Partially replacing Pb^{2+} by Mn^{2+} in hybrid metal halide perovskites: Structural and electronic properties // *APL Materials*. – 2018. – Vol. 6. – №. 12. – P. 121106.

126. Xu W., Zheng L., Zhang X., Cao Y., Meng T., Wu D., Liu L., Hu W., Gong X., Xu W., Zheng L., Cao Y., Meng T., Wu D., Liu L., Gong X., Zhang X., Hu W. Efficient Perovskite Solar Cells Fabricated by Co Partially Substituted Hybrid Perovskite // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – Vol. 8. – №. 14. – P. 1703178.

127. Kubicki D.J., Prochowicz D., Pinon A., Stevanato G., Hofstetter A., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., Emsley L. Doping and phase segregation in Mn^{2+} - and Co^{2+} -doped lead halide perovskites from ^{133}Cs and ^1H NMR relaxation enhancement // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – №. 5. – P. 2326-2333.

128. Abdi-Jalebi M., Pazoki M., Philippe B., Dar M.I., Alsari M., Sadhanala A., Divitini G., Imani R., Lilliu S., Kullgren J., Rensmo H., Grätzel M., Friend R.H. Dedoping of Lead Halide Perovskites Incorporating Monovalent Cations // *ACS Nano*. – 2018. – Vol. 12. – №. 7. – P. 7301-7311.

129. Chen Q., Chen L., Ye F., Zhao T., Tang F., Rajagopal A., Jiang Z., Jiang S., Jen A.K.Y., Xie Y., Cai J., Chen L. Ag-Incorporated Organic-Inorganic Perovskite Films and Planar Heterojunction Solar Cells // *Nano Letters*. – 2017. – Vol. 17. – №. 5. – P. 3231-3237.
130. Wu P.T., Hu C.C., Chen L.Y., Lin P.Y., Guo T.F., Fu Y.S. Cuprous iodide dose dependent passivation of MAPbI₃ perovskite solar cells // *Organic Electronics*. – 2021. – Vol. 91. – 106080.
131. Abdi-Jalebi M., Dar M.I., Sadhanala A., Senanayak S.P., Franckevičius M., Arora N., Hu Y., Nazeeruddin M.K., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., Friend R.H. Impact of monovalent cation halide additives on the structural and optoelectronic properties of CH₃NH₃PbI₃ perovskite // *Advanced Energy Materials*. – 2016. – Vol. 6. – №. 10. – 1502472.
132. Shirahata Y., Oku T. Photovoltaic properties of Cu-doped CH₃NH₃PbI₃ with perovskite structure // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – Vol. 1807.
133. Luan M., Song J., Wei X., Chen F., Liu J. Controllable growth of bulk cubic-phase CH₃NH₃PbI₃ single crystal with exciting room-temperature stability // *CrystEngComm*. – 2016. – Vol. 18. – №. 28. – P. 5257-5261.
134. Shahbazi S., Tsai C.M., Narra S., Wang C.Y., Shiu H.S., Afshar S., Taghavinia N., Diao E.W.G. Ag Doping of Organometal Lead Halide Perovskites: Morphology Modification and p-Type Character // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121. – №. 7. – P. 3673-3679.
135. Que M., Chen W., Chen P., Liu J., Yin X., Gao B., Que W. Effects of Zn²⁺ ion doping on hybrid perovskite crystallization and photovoltaic performance of solar cells // *Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 517. – P. 80-84.
136. Zhu X.-Y., Chen M.-W., Wang B., Liu N., Ran M.-Q., Yang H., Yang Y.-P. Improved photovoltaic properties of nominal composition CH₃NH₃Pb_{0.99}Zn_{0.01}I₃ carbon-based perovskite solar cells // *Optics express*. – 2018. – Vol. 26. – №. 26. – P. A984-A995.
137. Almutawah Z.S., Waththage S.C., Song Z., Ahangharnejhad R.H., Subedi K.K., Shrestha N., Phillips A.B., Yan Y., Ellingson R.J., Heben M.J. Enhanced Grain Size and Crystallinity in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Films by Metal Additives to the Single-Step Solution Fabrication Process // – *MRS Advances*. 2018. – Vol. 3. – №. 55. – P. 3237-3242.
138. Chen R., Hou D., Lu C., Zhang J., Liu P., Tian H., Zeng Z., Xiong Q., Hu Z., Zhu Y., Han L. Zinc ion as effective film morphology controller in perovskite solar cells // *Sustainable Energy & Fuels*. – 2018. – Vol. 2. – №. 5. – P. 1093-1100.
139. Jin J., Li H., Chen C., Zhang B., Xu L., Dong B., Song H., Dai Q. Enhanced Performance of Perovskite Solar Cells with Zinc Chloride Additives // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2017. – Vol. 9. – №. 49. – P. 42875-42882.

140. Frolova L.A., Anokhin D. V., Gerasimov K.L., Dremova N.N., Troshin P.A. Exploring the Effects of the Pb²⁺ Substitution in MAPbI₃ on the Photovoltaic Performance of the Hybrid Perovskite Solar Cells // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – Vol. 7. – №. 21. – P. 4353-4357.
141. Körfer M., Fuess H., Bats J.W., Klebe G. Struktur und Eigenschaften von Doppelhalogeniden von substituiertem Ammonium und Quecksilber(II). V. Die Kristallstruktur von CH₃NH₃HgBr₃ und CH₃NH₃HgI₃ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1985. – Vol. 525. – №. 6. – P. 23-28.
142. Ye F., Wang C., Lai J., Chen Q., Chen L. Metal-substituted organic-inorganic perovskite photovoltaic device performance and hysteresis behavior // *Kexue Tongbao/Chinese Science Bulletin*. – 2019. – Vol. 64. – №. 10. – P. 1084-1093.
143. Zhang C., Baktash A., Zhong J.X., Chen W., Bai Y., Hao M., Chen P., He D., Ding S., Steele J.A., Lin T., Lyu M., Wen X., Wu W.Q., Wang L. Dual Metal-Assisted Defect Engineering towards High-Performance Perovskite Solar Cells // *Advanced Functional Materials*. – 2022. – Vol. 32. – №. 52. – 2208077.
144. Yan L., Li Z., Niu T., Xu X., Xie S., Dong G., Xue Q., Yip H.L. Effects of ZnI₂ doping on the performance of methylammonium-free perovskite solar cells // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – Vol. 128. – №. 4. – 043102.
145. Zhao W., Yang D., Yang Z., Liu S. Zn-doping for reduced hysteresis and improved performance of methylammonium lead iodide perovskite hybrid solar cells // *Materials Today Energy*. – 2017. – Vol. 5. – P. 205-213.
146. Cowan S.R., Roy A., Heeger A.J. Recombination in polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82. – №. 24. – 245207.
147. Wang Z.-K., Li M., Yang Y.-G., Hu Y., Ma H., Gao X.-Y., Liao L.-S. High Efficiency Pb-In Binary Metal Perovskite Solar Cells // *Advanced Materials*. – 2016. – Vol. 28. – №. 31. – P. 6695-6703.
148. Zhang J., Shang M.H., Wang P., Huang X., Xu J., Hu Z., Zhu Y., Han L. N-Type Doping and Energy States Tuning in CH₃NH₃Pb_{1-x}Sb_{2x/3}I₃ Perovskite Solar Cells // *ACS Energy Letters*. – 2016. – Vol. 1. – №. 3. – P. 535-541.
149. Oku T., Ohishi Y., Suzuki A. Effects of Antimony Addition to Perovskite-type CH₃NH₃PbI₃ Photovoltaic Devices // *Chemistry Letters*. – 2016. – Vol. 45. – №. 2. – P. 134-136.
150. Ando Y., Oku T., Ohishi Y. Rietveld refinement of crystal structure of perovskite CH₃NH₃Pb(Sb)I₃ solar cells // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2018. – Vol. 57. – №. 2. – 02CE02.

151. Chatterjee S., Dasgupta U., Pal A.J. Sequentially Deposited Antimony-Doped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films in Inverted Planar Heterojunction Solar Cells with a High Open-Circuit Voltage // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121. – №. 37. – P. 20177-20187.
152. Qiao H.W., Yang S., Wang Y., Chen X., Wen T.Y., Tang L.J., Cheng Q., Hou Y., Zhao H., Yang H.G. A Gradient Heterostructure Based on Tolerance Factor in High-Performance Perovskite Solar Cells with 0.84 Fill Factor // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 31. – №. 5. – 1804217.
153. Liu C., Li W., Li H., Wang H., Zhang C., Yang Y., Gao X., Xue Q., Yip H.L., Fan J., Schropp R.E.I., Mai Y. Structurally Reconstructed CsPbI_2Br Perovskite for Highly Stable and Square-Centimeter All-Inorganic Perovskite Solar Cells // *Advanced Energy Materials*. – 2019. – Vol. 9. – №. 7. – 1803572.
154. Wang R., Zhang X., He J., Ma C., Xu L., Sheng P., Huang F. Bi^{3+} -doped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: Red-shifting absorption edge and longer charge carrier lifetime // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 695. – P. 555-560.
155. Abdelhady A.L., Saidaminov M.I., Murali B., Adinolfi V., Voznyy O., Katsiev K., Alarousu E., Comin R., Dursun I., Sinatra L., Sargent E.H., Mohammed O.F., Bakr O.M. Heterovalent Dopant Incorporation for Bandgap and Type Engineering of Perovskite Crystals // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – Vol. 7. – №. 2. – P. 295-301.
156. Nayak P.K., Sendner M., Wenger B., Wang Z., Sharma K., Ramadan A.J., Lovrinčić R., Pucci A., Madhu P.K., Snaith H.J. Impact of Bi^{3+} Heterovalent Doping in Organic-Inorganic Metal Halide Perovskite Crystals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140. – №. 2. – P. 574-577.
157. Zhao B., Abdi-Jalebi M., Tabachnyk M., Glass H., Kamboj V.S., Nie W., Pearson A.J., Puttison Y., Gödel K.C., Beere H.E., Ritchie D.A., Mohite A.D., Dutton S.E., Friend R.H., Sadhanala A. High Open-Circuit Voltages in Tin-Rich Low-Bandgap Perovskite-Based Planar Heterojunction Photovoltaics // *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*. – 2017. – Vol. 29. – №. 2. – 1604744.
158. Hao F., Stoumpos C.C., Chang R.P.H., Kanatzidis M.G. Anomalous Band Gap Behavior in Mixed Sn and Pb Perovskites Enables Broadening of Absorption Spectrum in Solar Cells // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136. – №. 22. – P. 8094-8099.
159. Konstantakou M., Stergiopoulos T. A critical review on tin halide perovskite solar cells // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5. – №. 23. – P. 11518-11549.
160. Leijtens T., Prasanna R., Gold-Parker A., Toney M.F., McGehee M.D. Mechanism of Tin Oxidation and Stabilization by Lead Substitution in Tin Halide Perovskites // *ACS Energy Letters*. – 2017. – Vol. 2. – №. 9. – P. 2159-2165.

161. Zhao D., Yu Y., Wang C., Liao W., Shrestha N., Grice C.R., Cimaroli A.J., Guan L., Ellingson R.J., Zhu K., Zhao X., Xiong R.G., Yan Y. Low-bandgap mixed tin-lead iodide perovskite absorbers with long carrier lifetimes for all-perovskite tandem solar cells // *Nature Energy*. – 2017. – Vol. 2. – №. 4. – 17018.
162. Wang L., Zhou H., Hu J., Huang B., Sun M., Dong B., Zheng G., Huang Y., Chen Y., Li L., Xu Z., Li N., Liu Z., Chen Q., Sun L.-D., Yan C.-H. A Eu^{3+} - Eu^{2+} ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells // *Science*. – 2019. – Vol. 363. – №. 6424. – P. 265-270.
163. Song Z., Xu W., Wu Y., Liu S., Bi W., Chen X., Song H. Incorporating of Lanthanides Ions into Perovskite Film for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells // *Small*. – 2020. – Vol. 16. – №. 40. – 2001770.
164. Wang K., Zheng L., Zhu T., Yao X., Yi C., Zhang X., Cao Y., Liu L., Hu W., Gong X. Efficient perovskite solar cells by hybrid perovskites incorporated with heterovalent neodymium cations // *Nano Energy*. – 2019. – Vol. 61. – P. 352-360.
165. Wu X., Li H., Wang K., Sun X., Wang L. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{I}_3$ mixed halide perovskite for hybrid solar cells: The impact of divalent europium doping on efficiency and stability // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8. – №. 20. – P. 11095-11101.
166. Chen Z., Serier-Brault H., Dianxing J., Cao B., Li Y., Li C., Yu H., Yuan B., Xu F., Wei H. Highly Conductive P-Type MAPbI_3 Films and Crystals via Sodium Doping // *Frontiers in Chemistry* – 2020. – Vol. 8. – 754.
167. Wang Q., Shao Y., Xie H., Lyu L., Liu X., Gao Y., Huang J. Qualifying composition dependent p and n self-doping in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 105. – №. 16. – 163508.
168. Saidaminov M.I., Kim J., Jain A., Quintero-Bermudez R., Tan H., Long G., Tan F., Johnston A., Zhao Y., Voznyy O., Sargent E.H. Suppression of atomic vacancies via incorporation of isovalent small ions to increase the stability of halide perovskite solar cells in ambient air // *Nature Energy*. – 2018. – Vol. 3. – №. 8. – P. 648-654.
169. Wu W.Q., Rudd P.N., Ni Z., Brackley C.H., Van, Wei H., Wang Q., Ecker B.R., Gao Y., Huang J. Reducing Surface Halide Deficiency for Efficient and Stable Iodide-Based Perovskite Solar Cells // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – Vol. 142. – №. 8. – P. 3989-3996.
170. Al-Ashouri A., Köhnen E., Li B., Magomedov A., Hempel H., Caprioglio P., Márquez J.A., Vilches A.B.M., Kasparavicius E., Smith J.A., Phung N., Menzel D., Grischek M., Kegelman L., Skroblin D., Gollwitzer C., Malinauskas T., Jošt M., Matič G., Rech B., Schlattmann R., Topič M., Korte L., Abate A., Stannowski B., Neher D., Stolterfoht M., Unold T., Getautis V., Albrecht S.

Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction // *Science* – 2020. – Vol. 370. – №. 6522. – P. 1300-1309.

171. Zhang H., Wang H., Williams S.T., Xiong D., Zhang W., Chueh C.C., Chen W., Jen A.K.-Y. SrCl₂ Derived Perovskite Facilitating a High Efficiency of 16% in Hole-Conductor-Free Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 29. – №. 15. – P. 1606608.

172. Liu J., Hu M., Dai Z., Que W., Padture N.P., Zhou Y. Correlations between Electrochemical Ion Migration and Anomalous Device Behaviors in Perovskite Solar Cells // *ACS Energy Letters*. – 2021. – Vol. 6. – №. 3. – P. 1003-1014.

173. Song Z., Jiang Y., Liu J., Pan Q., Zuo W., Zhang X., Liao C., Mei J. Copper Incorporation in Organic-Inorganic Hybrid Halide Perovskite Solar Cells // *ChemistrySelect*. – 2018. – Vol. 3. – №. 43. – P. 12198-12204.

174. Liang J., Wang C., Wang Y., Xu Z., Lu Z., Ma Y., Zhu H., Hu Y., Xiao C., Yi X., Zhu G., Lv H., Ma L., Chen T., Tie Z., Jin Z., Liu J. All-Inorganic Perovskite Solar Cells // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – №. 49. – P. 15829-15832.

175. Liang J., Wang C., Zhao P., Lu Z., Ma Y., Xu Z., Wang Y., Zhu H., Hu Y., Zhu G., Ma L., Chen T., Tie Z., Liu J., Jin Z. Solution synthesis and phase control of inorganic perovskites for high-performance optoelectronic devices // *Nanoscale*. – 2017. – Vol. 9. – №. 33. – P. 11841-11845.

176. 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 γ -CsPbI₃ Thin Films for High-Performance Photovoltaics // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140. – №. 37. – P. 11716-11725.

177. Sutton R.J., Filip M.R., Haghighirad A.A., Sakai N., Wenger B., Giustino F., Snaith H.J. Cubic or Orthorhombic? Revealing the Crystal Structure of Metastable Black-Phase CsPbI₃ by Theory and Experiment // *ACS Energy Letters*. – 2018. – Vol. 3. – №. 8. – P. 1787-1794.

178. Jiang Y., Yuan J., Ni Y., Yang J., Wang Y., Jiu T., Yuan M., Chen J. Reduced-Dimensional α -CsPbX₃ Perovskites for Efficient and Stable Photovoltaics // *Joule*. – 2018. – Vol. 2. – №. 7. – P. 1356-1368.

179. Li B., Zhang Y., Fu L., Yu T., Zhou S., Zhang L., Yin L. Surface passivation engineering strategy to fully-inorganic cubic CsPbI₃ perovskites for high-performance solar cells // *Nature Communications*. – 2018. – Vol. 9. – 1076.

180. Frolova L.A., Chang Q., Luchkin S.Y., Zhao D., Akbulatov A.F., Dremova N.N., Ivanov A. V., Chia E.E.M., Stevenson K.J., Troshin P.A. Efficient and stable all-inorganic perovskite solar cells

based on nonstoichiometric $\text{Cs}_x\text{PbI}_2\text{Br}_x$ ($x > 1$) alloys // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – Vol. 7. – №. 18. – P. 5314-5323.

181. Pei Y., Liu Y., Li F., Bai S., Jian X., Liu M. Unveiling Property of Hydrolysis-Derived DMAPbI_3 for Perovskite Devices: Composition Engineering, Defect Mitigation, and Stability Optimization // *iScience*. – 2019. – Vol. 15. – P. 165-172.

182. Lau C.F.J., Deng X., Zheng J., Kim J., Zhang Z., Zhang M., Bing J., Wilkinson B., Hu L., Patterson R., Huang S., Ho-Baillie A. Enhanced performance: Via partial lead replacement with calcium for a CsPbI_3 perovskite solar cell exceeding 13% power conversion efficiency // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – №. 14. – P. 5580-5586.

183. Jena A.K., Kulkarni A., Sanehira Y., Ikegami M., Miyasaka T. Stabilization of α - CsPbI_3 in Ambient Room Temperature Conditions by Incorporating Eu into CsPbI_3 // *Chemistry of Materials*. – 2018. – Vol. 30. – №. 19. – P. 6668-6674.

184. Hu Y., Bai F., Liu X., Ji Q., Miao X., Qiu T., Zhang S. Bismuth Incorporation Stabilized α - CsPbI_3 for Fully Inorganic Perovskite Solar Cells // *ACS Energy Letters*. – 2017. – Vol. 2. – №. 10. – P. 2219-2227.

185. Murugadoss G., Thangamuthu R., RajeshKumar M., Ravishankar R. Organic-free indium-doped cesium lead iodide perovskite for solar cell application // *Micro and Nano Letters*. – 2019. – Vol. 14. – №. 14. – P. 1385-1387.

186. Huang J., Zhang D., Ding L., Zhang F. Pb-Bi Binary Metal All-Inorganic Absorber Layer for Stability Enhancement in Perovskite Solar Cells // *Advanced Materials Interfaces*. – 2019. – Vol. 6. – №. 16. – 1900517.

187. Huang J., Li Y.M., Wang H., Zhang F.H., Zhang D. Enhancement of All-Inorganic Perovskite Solar Cells by Lead-Cerium Bimetal Strategy // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2022. – Vol. 14. – №. 17. – P. 20230-20236.

188. Kajal S., Kim G.H., Myung C.W., Shin Y.S., Kim J., Jeong J., Jana A., Kim J.Y., Kim K.S. A thermally stable, barium-stabilized α - CsPbI_3 perovskite for optoelectronic devices // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – №. 38. – P. 21740-21746.

189. Wang M., Deng K., Meng L., Li L. Bifunctional Ytterbium (III) Chloride Driven Low-Temperature Synthesis of Stable α - CsPbI_3 for High-Efficiency Inorganic Perovskite Solar Cells // *Small Methods*. – 2020. – Vol. 4. – №. 2. – 1900652.

190. Xiang S., Li W., Wei Y., Liu J., Liu H., Zhu L., Chen H. The synergistic effect of non-stoichiometry and Sb-doping on air-stable α - CsPbI_3 for efficient carbon-based perovskite solar cells // *Nanoscale*. – 2018. – Vol. 10. – №. 21. – P. 9996-10004.

191. Li X., Wang K., Lgbari F., Dong C., Yang W., Ma C., Ma H., Wang Z.K., Liao L.S. Indium doped CsPbI₃ films for inorganic perovskite solar cells with efficiency exceeding 17% // *Nano Research*. – 2020. – Vol. 13. – №. 8. – P. 2203-2208.
192. Wang Z., Baranwal A.K., Kamarudin M.A., Kamata Y., Ng C.H., Pandey M., Ma T., Hayase S. Structured crystallization for efficient all-inorganic perovskite solar cells with high phase stability // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – №. 35. – P. 20390-20397.
193. Näsström H., Becker P., Márquez J.A., Shargaieva O., Mainz R., Unger E., Unold T. Dependence of phase transitions on halide ratio in inorganic CsPb(Br_xI_{1-x})₃ perovskite thin films obtained from high-throughput experimentation // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8. – №. 43. – P. 22626-22631.
194. Zhao H., Xu Z., Che Y., Han Y., Yang S., Duan C., Cui J., Dai S., Liu Z., Liu S. (Frank) Simultaneous dual-interface and bulk defect passivation for high-efficiency and stable CsPbI₂Br perovskite solar cells // *Journal of Power Sources*. – 2021. – Vol. 492. – P. 229580.
195. Chen L., Wan L., Li X., Zhang W., Fu S., Wang Y., Li S., Wang H.Q., Song W., Fang J. Inverted All-Inorganic CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells with Promoted Efficiency and Stability by Nickel Incorporation // *Chemistry of Materials*. – 2019. – Vol. 31. – №. 21. – P. 9032-9039.
196. Wang K.L., Wang R., Wang Z.K., Li M., Zhang Y., Ma H., Liao L.S., Yang Y. Tailored Phase Transformation of CsPbI₂Br Films by Copper(II) Bromide for High-Performance All-Inorganic Perovskite Solar Cells // *Nano Letters*. – 2019. – Vol. 19. – №. 8. – P. 5176-5184.
197. Sun H., Zhang J., Gan X., Yu L., Yuan H., Shang M., Lu C., Hou D., Hu Z., Zhu Y., Han L. Pb-Reduced CsPb_{0.9}Zn_{0.1}I₂Br Thin Films for Efficient Perovskite Solar Cells // *Advanced Energy Materials*. – 2019. – Vol. 9. – №. 25. – P. 1900896.
198. Lu J., Chen S.C., Zheng Q. Defect passivation of CsPbI₂Br perovskites through Zn(II) doping: toward efficient and stable solar cells // *Science China Chemistry*. – 2019. – Vol. 62. – №. 8. – P. 1044-1050.
199. Guo Z., Zhao S., Liu A., Kamata Y., Teo S., Yang S., Xu Z., Hayase S., Ma T. Niobium Incorporation into CsPbI₂Br for Stable and Efficient All-Inorganic Perovskite Solar Cells // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – №. 22. – P. 19994-20003.
200. Chen S., Zhang T., Liu X., Qiao J., Peng L., Wang J., Liu Y., Yang T., Lin J. Lattice reconstruction of La-incorporated CsPbI₂Br with suppressed phase transition for air-processed all-inorganic perovskite solar cells // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2020. – Vol. 8. – №. 10. – P. 3351-3358.

201. Xiang W., Wang Z., Kubicki D.J., Tress W., Luo J., Prochowicz D., Akin S., Emsley L., Zhou J., Dietler G., Grätzel M., Hagfeldt A. Europium-Doped CsPbI₂Br for Stable and Highly Efficient Inorganic Perovskite Solar Cells // *Joule*. – 2019. – Vol. 3. – №. 1. – P. 205-214.
202. Chen B., Wang S., Song Y., Li C., Hao F. A critical review on the moisture stability of halide perovskite films and solar cells // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 430. – 132701.
203. Zheng C., Rubel O. Unraveling the Water Degradation Mechanism of CH₃NH₃PbI₃ // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123. – №. 32. – P. 19385-19394.
204. Zhao J., Cai B., Luo Z., Dong Y., Zhang Y., Xu H., Hong B., Yang Y., Li L., Zhang W., Gao C. Investigation of the Hydrolysis of Perovskite Organometallic Halide CH₃NH₃PbI₃ in Humidity Environment // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – 21976.
205. Toloueinia P., Khassaf H., Shirazi Amin A., Tobin Z.M., Alpay S.P., Suib S.L. Moisture-Induced Structural Degradation in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Thin Films // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – Vol. 3. – №. 9. – P. 8240-8248.
206. Hu Y., Qiu T., Bai F., Miao X., Zhang S. Enhancing moisture-tolerance and photovoltaic performances of FAPbI₃ by bismuth incorporation // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5. – №. 48. – P. 25258-25265.
207. Shi X., Chen J., Wu Y., Cai M., Shi P., Ma S., Liu C., Liu X., Dai S. Efficient Formamidinium-Based Planar Perovskite Solar Cells Fabricated through a CaI₂-PbI₂ Precursor // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2020. – Vol. 8. – №. 10. – P. 4267-4275.
208. Derbali S., Nouneh K., Florea M., Leonat L.N., Stancu V., Tomulescu A.G., Galca A.C., Secu M., Pintilie L., Touhami M.E. Potassium-containing triple-cation mixed-halide perovskite materials: Toward efficient and stable solar cells // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 858.
209. Li R., Zhang H., Han X., Huo X., Zhang M., Guo M. Efficient Nanorod Array Perovskite Solar Cells: A Suitable Structure for High Strontium Substitution in Nature // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2020. – Vol. 12. – №. 9. – P. 10515-10526.
210. Zhang H., Li R., Zhang M., Guo M. Effect of Sr substitution on the air-stability of perovskite solar cells // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – №. 9. – P. 14038-14047.
211. Vildanova M.F., Nikolskaia A.B., Kozlov S.S., Karyagina O.K., Shevaleevskiy O.I. Potassium Doping Effect on the Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells // *Technical Physics Letters*. – 2020. – Vol. 46. – №. 3. – P. 231-234.
212. Wang S., Cao H., Liu X., Liu Y., Tao T., Sun J., Zhang M. Strontium Chloride-Passivated Perovskite Thin Films for Efficient Solar Cells with Power Conversion Efficiency over 21% and Superior Stability // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2020. – Vol. 12. – №. 3. – P. 3661-3669.

213. Zhang K., Li W., Yu J., Han X. Magnesium acetate additive enables efficient and stable carbon electrode based CsPbI₂Br perovskite solar cells // *Solar Energy*. – 2021. – Vol. 222. – P. 186-192.
214. Han Y., Zhao H., Duan C., Yang S., Yang Z., Liu Z., Liu S. Controlled n-Doping in Air-Stable CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells with a Record Efficiency of 16.79% // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30. – №. 12. – 1909972.
215. Chen L., Wu W., Wang J., Qian Z., Liu R., Niu Y., Chen Y., Xie X., Zhang H. Lanthanide Stabilized All-Inorganic CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells with Superior Thermal Resistance // *ACS Applied Energy Materials*. – 2021. – Vol. 4. – №. 4. – P. 3937-3944.
216. Shi J., Li F., Yuan J., Ling X., Zhou S., Qian Y., Ma W. Efficient and stable CsPbI₃ perovskite quantum dots enabled by in situ ytterbium doping for photovoltaic applications // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – №. 36. – P. 20936-20944.
217. Bai D., Zhang J., Jin Z., Bian H., Wang K., Wang H., Liang L., Wang Q., Liu S.F. Interstitial Mn²⁺-Driven High-Aspect-Ratio Grain Growth for Low-Trap-Density Microcrystalline Films for Record Efficiency CsPbI₂Br Solar Cells // *ACS Energy Letters*. – 2018. – Vol. 3. – №. 4. – P. 970-978.
218. Yang S., Zhao H., Han Y., Duan C., Liu Z., Liu S. Europium and Acetate Co-doping Strategy for Developing Stable and Efficient CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells // *Small*. – 2019. – Vol. 15. – №. 46. – 1904387.
219. Krishnamoorthy T., Ding H., Yan C., Leong W.L., Baikie T., Zhang Z., Sherburne M., Li S., Asta M., Mathews N., Mhaisalkar S.G. Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. – №. 47. – P. 23829-23832.
220. Stoumpos C.C., Frazer L., Clark D.J., Kim Y.S., Rhim S.H., Freeman A.J., Ketterson J.B., Jang J.I., Kanatzidis M.G. Hybrid Germanium Iodide Perovskite Semiconductors: Active Lone Pairs, Structural Distortions, Direct and Indirect Energy Gaps, and Strong Nonlinear Optical Properties // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137. – №. 21. – P. 6804-6819.
221. Noel N.K., Stranks S.D., Abate A., Wehrenfennig C., Guarnera S., Haghghirad A.A., Sadhanala A., Eperon G.E., Pathak S.K., Johnston M.B., Petrozza A., Herz L.M., Snaith H.J. Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications // *Energy and Environmental Science*. – 2014. – Vol. 7. – №. 9. – P. 3061-3068.
222. Ke W., Stoumpos C.C., Zhu M., Mao L., Spanopoulos I., Liu J., Kontsevoi O.Y., Chen M., Sarma D., Zhang Y., Wasielewski M.R., Kanatzidis M.G. Enhanced photovoltaic performance and stability with a new type of hollow 3D perovskite {en}FASnI₃ // *Science Advances*. – 2017. – Vol. 3. – №. 8. – e1701293.

223. Wang F., Jiang X., Chen H., Shang Y., Liu H., Wei J., Zhou W., He H., Liu W., Ning Z. 2D-Quasi-2D-3D Hierarchy Structure for Tin Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency and Stability // *Joule*. – 2018. – Vol. 2. – №. 12. – P. 2732-2743.

224. Shao S., Liu J., Portale G., Fang H.-H., Blake G.R., Brink G.H. ten, Koster L.J.A., Loi M.A. Highly Reproducible Sn-Based Hybrid Perovskite Solar Cells with 9% Efficiency // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – Vol. 8. – №. 4. – 1702019.

225. Jiang X., Wang F., Wei Q., Li H., Shang Y., Zhou W., Wang C., Cheng P., Chen Q., Chen L., Ning Z. Ultra-high open-circuit voltage of tin perovskite solar cells via an electron transporting layer design // *Nature Communications*. – 2020. – Vol. 11. – 1245.

226. Nishimura K., Kamarudin M.A., Hirotsu D., Hamada K., Shen Q., Iikubo S., Minemoto T., Yoshino K., Hayase S. Lead-free tin-halide perovskite solar cells with 13% efficiency // *Nano Energy*. – 2020. – Vol. 74. – 104858.

227. Ju M.G., Dai J., Ma L., Zeng X.C. Lead-Free Mixed Tin and Germanium Perovskites for Photovoltaic Application // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139. – №. 23. – P. 8038-8043.

228. Nagane S., Ghosh D., Hoye R.L.Z., Zhao B., Ahmad S., Walker A.B., Saiful Islam M., Ogale S., Sadhanala A. Lead-Free Perovskite Semiconductors Based on Germanium-Tin Solid Solutions: Structural and Optoelectronic Properties // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122. – №. 11. – P. 5940-5947.

229. Chen M., Ju M.-G., Garces H.F., Carl A.D., Ono L.K., Hawash Z., Zhang Y., Shen T., Qi Y., Grimm R.L., Pacifici D., Zeng X.C., Zhou Y., Padture N.P. Highly stable and efficient all-inorganic lead-free perovskite solar cells with native-oxide passivation // *Nature communications*. – 2019. – Vol. 10. – 16.

230. Ng C.H., Nishimura K., Ito N., Hamada K., Hirotsu D., Wang Z., Yang F., Iikubo S., Shen Q., Yoshino K., Minemoto T., Hayase S. Role of GeI_2 and SnF_2 additives for SnGe perovskite solar cells // *Nano Energy*. – 2019. – Vol. 58. – P. 130-137.

231. Ito N., Kamarudin M.A., Hirotsu D., Zhang Y., Shen Q., Ogomi Y., Iikubo S., Minemoto T., Yoshino K., Hayase S. Mixed Sn-Ge Perovskite for Enhanced Perovskite Solar Cell Performance in Air // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – Vol. 9. – №. 7. – P. 1682-1688.

232. Morss L.R., Siegal M., Stenger L., Edelstein N. Preparation of Cubic Chloro Complex Compounds of Trivalent Metals: $\text{Cs}_2\text{NaM Cl}_6$ // *Inorganic Chemistry*. – 1970. – Vol. 9. – №. 7. – P. 1771-1775.

233. Gundiah G., Brennan K., Yan Z., Samulon E.C., Wu G., Bizarri G.A., Derenzo S.E., Bourret-Courchesne E.D., Gundiah G., Brennan K., Yan Z., Samulon E.C., Wu G., Bizarri G.A., Derenzo S.E.,

Bourret-Courchesne E.D. Structure and scintillation properties of Ce^{3+} -activated $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$, Cs_3LaCl_6 , $\text{Cs}_2\text{NaLaBr}_6$, Cs_3LaBr_6 , $\text{Cs}_2\text{NaLaI}_6$ and Cs_3LaI_6 // *Journal of Luminescence* – 2014. – Vol. 149. – P. 374-384.

234. Volonakis G., Filip M.R., Haghghirad A.A., Sakai N., Wenger B., Snaith H.J., Giustino F. Lead-Free Halide Double Perovskites via Heterovalent Substitution of Noble Metals // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – Vol. 7. – №. 7. – P. 1254-1259.

235. Zhao X.-G., Yang J.-H., Fu Y., Yang D., Xu Q., Yu L., Wei S.-H., Zhang L. Design of Lead-Free Inorganic Halide Perovskites for Solar Cells via Cation-Transmutation // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139. – №. 7. – P. 2630-2638.

236. Bhorde A., Waykar R., Rondiya S.R., Nair S., Lonkar G., Funde A., Dzade N.Y., Jadkar S. Structural, Electronic, and Optical Properties of Lead-Free Halide Double Perovskite $\text{Rb}_2\text{AgBiI}_6$: A Combined Experimental and Density Functional Theory Study // *ES Materials and Manufacturing*. – 2021. – Vol. 12. – P. 43-52.

237. Meyer E., Mutukwa D., Zingwe N., Taziwa R. Lead-Free Halide Double Perovskites: A Review of the Structural, Optical, and Stability Properties as Well as Their Viability to Replace Lead Halide Perovskites // *Metals*. – 2018. – Vol. 8. – №. 9. – P. 667.

238. Yang J., Zhang P., Wei S.H. Band Structure Engineering of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Perovskite through Order-Disordered Transition: A First-Principle Study // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – Vol. 9. – №. 1. – P. 31-35.

239. Sebastiá-Luna P., Calbo J., Albiach-Sebastián N., Sessolo M., Palazón F., Ortí E., Bolink H.J. Tuning the Optical Absorption of Sn-, Ge-, and Zn-Substituted $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double Perovskites: Structural and Electronic Effects // *Chemistry of Materials*. – 2021. – Vol. 33. – №. 20. – P. 8028-8035.

240. Slavney A.H., Hu T., Lindenberg A.M., Karunadasa H.I. A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – №. 7. – P. 2138-2141.

241. Tang G., Ghosez P., Hong J. Band-edge orbital engineering of perovskite semiconductors for optoelectronic applications // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2021. – Vol. 12. – №. 17. – P. 4227-4239.

242. Slavney A.H., Leppert L., Bartesaghi D., Gold-Parker A., Toney M.F., Savenije T.J., Neaton J.B., Karunadasa H.I. Defect-Induced Band-Edge Reconstruction of a Bismuth-Halide Double Perovskite for Visible-Light Absorption // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139. – №. 14. – P. 5015-5018.

243. Du K.Z., Meng W., Wang X., Yan Y., Mitzi D.B. Bandgap Engineering of Lead-Free Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ through Trivalent Metal Alloying // *Angewandte Chemie*. – 2017. – Vol. 56. – №. 28. – P. 8158-8162.
244. Wu C., Zhang Q., Liu Y., Luo W., Guo X., Huang Z., Ting H., Sun W., Zhong X., Wei S., Wang S., Chen Z., Xiao L. The Dawn of Lead-Free Perovskite Solar Cell: Highly Stable Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Film // *Advanced Science*. – 2018. – Vol. 5. – №. 3. – 1700759.
245. Wang M., Zeng P., Bai S., Gu J., Li F., Yang Z., Liu M. High-Quality Sequential-Vapor-Deposited $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Thin Films for Lead-Free Perovskite Solar Cells // *Solar RRL*. – 2018. – Vol. 2. – №. 12. – 1800217.
246. Gao W., Ran C., Xi J., Jiao B., Zhang W., Wu M., Hou X., Wu Z. High-Quality $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double Perovskite Film for Lead-Free Inverted Planar Heterojunction Solar Cells with 2.2 % Efficiency // *ChemPhysChem*. – 2018. – Vol. 19. – №. 14. – P. 1696-1700.
247. Greul E., Petrus M.L., Binek A., Docampo P., Bein T. Highly stable, phase pure $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite thin films for optoelectronic applications // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5. – №. 37. – P. 19972-19981.
248. Yang X., Chen Y., Liu P., Xiang H., Wang W., Ran R., Zhou W., Shao Z. Simultaneous Power Conversion Efficiency and Stability Enhancement of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Lead-Free Inorganic Perovskite Solar Cell through Adopting a Multifunctional Dye Interlayer // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30. – №. 23. – 2001557.
249. Xiao Z., Du K.Z., Meng W., Wang J., Mitzi D.B., Yan Y. Intrinsic Instability of $\text{Cs}_2\text{In(I)M(III)X}_6$ (M = Bi, Sb; X = Halogen) Double Perovskites: A Combined Density Functional Theory and Experimental Study // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139. – №. 17. – P. 6054-6057.
250. Ju D., Zheng X., Yin J., Qiu Z., Türedi B., Liu X., Dang Y., Cao B., Mohammed O.F., Bakr O.M., Tao X. Tellurium-Based Double Perovskites A_2TeX_6 with Tunable Band Gap and Long Carrier Diffusion Length for Optoelectronic Applications // *ACS Energy Letters*. – 2019. – Vol. 4. – №. 1. – P. 228-234.
251. Chen M., Ju M.G., Carl A.D., Zong Y., Grimm R.L., Gu J., Zeng X.C., Zhou Y., Padture N.P. Cesium Titanium(IV) Bromide Thin Films Based Stable Lead-free Perovskite Solar Cells // *Joule*. – 2018. – Vol. 2. – №. 3. – P. 558-570.
252. Lee B., Krenselewski A., Baik S. II, Seidman D.N., Chang R.P.H. Solution processing of air-stable molecular semiconducting iodosalts, $\text{Cs}_2\text{SnI}_6-x\text{Br}_x$, for potential solar cell applications // *Sustainable Energy & Fuels*. – 2017. – Vol. 1. – №. 4. – P. 710-724.

253. Thiele G., Mrozek C., Kammerer D., Wittmann K. Über Hexaiodoplatinate(IV) M_2PtI_6 ($M = K, Rb, Cs, NH_4, Tl$) -Darstellungsverfahren, Eigenschaften und Kristallstrukturen // Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences. – 1983. – Vol. 38. – №. 8. – P. 905-910.

254. Faizan M., Wang X., Abdelmohsen S.A.M., Bhamu K.C., Sappati S., Laref A., Muhammad N., Mushtaq M., Abdelbacki A.M.M., Khenata R. Understanding the Electronic Structure and Optical Properties of Vacancy-Ordered Double Perovskite A_2BX_6 for Optoelectronic Applications // Energy and Fuels. – 2022. – Vol. 36. – №. 13. – P. 7065-7074.

255. Sakai N., Haghghirad A.A., Filip M.R., Nayak P.K., Nayak S., Ramadan A., Wang Z., Giustino F., Snaith H.J. Solution-Processed Cesium Hexabromopalladate(IV), Cs_2PdBr_6 , for Optoelectronic Applications // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – Vol. 139. – №. 17. – P. 6030-6033.

256. Vázquez-Fernández I., Mariotti S., Hutter O.S., Birkett M., Veal T.D., Hobson T.D.C., Phillips L.J., Danos L., Nayak P.K., Snaith H.J., Xie W., Sherburne M.P., Asta M., Durose K. Vacancy-Ordered Double Perovskite Cs_2TeI_6 Thin Films for Optoelectronics // Chemistry of Materials. – 2020. – Vol. 32. – №. 15. – P. 6676-6684.

257. Xu P., Liu F. Photovoltaic properties of all-inorganic lead-free perovskite Cs_2PdBr_6 : A first-principles study // AIP Advances. – 2020. – Vol. 10. – №. 11. – P. 115203.

258. Schwartz D., Murshed R., Larson H., Usprung B., Soltanmohamad S., Pandey R., Barnard E.S., Rockett A., Hartmann T., Castelli I.E., Bansal S. Air Stable, High-Efficiency, Pt-Based Halide Perovskite Solar Cells with Long Carrier Lifetimes // Physica Status Solidi - Rapid Research Letters. – 2020. – Vol. 14. – №. 8.

259. Sa R., Luo B., Ma Z., Liu D. The effect of the A-site cation on the stability and physical properties of vacancy-ordered double perovskites A_2PtI_6 ($A = Tl, K, Rb, \text{ and } Cs$) // Journal of Solid State Chemistry. – 2022. – Vol. 305. – 122714.

260. Sa R., Luo B., Huang J., Liu D. Bandgap engineering and optoelectronic properties of all-inorganic lead-free Pd-based double perovskites // Arabian Journal of Chemistry. – 2022. – Vol. 15. – №. 5. – 103785.

261. Folgueras M.C., Jin J., Gao M., Quan L.N., Steele J.A., Srivastava S., Ross M.B., Zhang R., Seeler F., Schierle-Arndt K., Asta M., Yang P. Lattice Dynamics and Optoelectronic Properties of Vacancy-Ordered Double Perovskite Cs_2TeX_6 ($X = Cl^-, Br^-, I^-$) Single Crystals // Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Vol. 125. – №. 45. – P. 25126-25139.

262. Rhatigan S., Michel M.-C., Nolan M., Giesbrecht N., Weis A., Bein T. Formation of stable 2D methylammonium antimony iodide phase for lead-free perovskite-like solar cells // Journal of Physics: Energy. – 2020. – Vol. 2. – №. 2. – 024007.

263. Xia M., Yuan J.H., Niu G., Du X., Yin L., Pan W., Luo J., Li Z., Zhao H., Xue K.H., Miao X., Tang J. Unveiling the Structural Descriptor of $A_3B_2X_9$ Perovskite Derivatives toward X-Ray Detectors with Low Detection Limit and High Stability // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30. – №. 24. – 1910648.
264. Kumar D., Kaur J., Mohanty P.P., Ahuja R., Chakraborty S. Recent Advancements in Nontoxic Halide Perovskites: Beyond Divalent Composition Space // *ACS Omega*. – 2021. – Vol. 6. – №. 49. – P. 33240-33252.
265. Turkevych I., Kazaoui S., Ito E., Urano T., Yamada K., Tomiyasu H., Yamagishi H., Kondo M., Aramaki S. Photovoltaic Rudorffites: Lead-Free Silver Bismuth Halides Alternative to Hybrid Lead Halide Perovskites // *ChemSusChem*. – 2017. – Vol. 10. – №. 19. – P. 3754-3759.
266. Karuppuswamy P., Boopathi K.M., Mohapatra A., Chen H.C., Wong K.T., Wang P.C., Chu C.W. Role of a hydrophobic scaffold in controlling the crystallization of methylammonium antimony iodide for efficient lead-free perovskite solar cells // *Nano Energy*. – 2018. – Vol. 45. – P. 330-336.
267. Jain S.M., Phuyal D., Davies M.L., Li M., Philippe B., Castro C. De, Qiu Z., Kim J., Watson T., Tsoi W.C., Karis O., Rensmo H., Boschloo G., Edvinsson T., Durrant J.R. An effective approach of vapour assisted morphological tailoring for reducing metal defect sites in lead-free, $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$ bismuth-based perovskite solar cells for improved performance and long-term stability // *Nano Energy*. – 2018. – Vol. 49. – P. 614-624.
268. Bai F., Hu Y., Hu Y., Qiu T., Miao X., Zhang S. Lead-free, air-stable ultrathin $Cs_3Bi_2I_9$ perovskite nanosheets for solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2018. – Vol. 184. – P. 15-21.
269. Pai N., Lu J., Gengenbach T.R., Seeber A., Chesman Cd A.S.R., Jiang L., Senevirathna D.C., Andrews P.C., Bach U., Cheng Y.-B., Simonov A.N. Silver bismuth sulfoiodide solar cells: tuning optoelectronic properties by sulfide modification for enhanced photovoltaic performance.
270. Sansom H.C., Buizza L.R.V., Zanella M., Gibbon J.T., Pitcher M.J., Dyer M.S., Manning T.D., Dhanak V.R., Herz L.M., Snaith H.J., Claridge J.B., Rosseinsky M.J. Chemical Control of the Dimensionality of the Octahedral Network of Solar Absorbers from the $CuI-AgI-BiI_3$ Phase Space by Synthesis of 3D $CuAgBiI_5$ // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – №. 23. – P. 18154-18167.
271. Xu F., Zhang T., Li G., Zhao Y. Synergetic Effect of Chloride Doping and $CH_3NH_3PbCl_3$ on $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ Perovskite-Based Solar Cells // *ChemSusChem*. – 2017. – Vol. 10. – №. 11. – P. 2365-2369.
272. Yakushchenko I.K., Kaplunov M.G., Efimov O.N., Belov M.Y., Shamaev S.N. Polytriphenylamine derivatives as materials for hole transporting layers in electroluminescent devices // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 1999. – Vol. 1. – №. 8. – P. 1783-1785.

273. 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; заявитель ИПХФ РАН, Сколтех. – 14 с.

274. 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. – Vol. 218. – №. 7. – 2000816.

275. 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. – Vol. 11. – №. 14. – P. 5563-5568.

276. Ahrens L.H., Ahrens, H. L. The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements // *GeCoA*. – 1952. – Vol. 2. – №. 3. – P. 155-169.

277. Keeble D.J., Wiktor J., Pathak S.K., Phillips L.J., Dickmann M., Durose K., Snaith H.J., Egger W. Identification of lead vacancy defects in lead halide perovskites // *Nature Communications*. – 2021. – Vol. 12. – 5566.

278. Hull S., Berastegui P. Crystal structures and ionic conductivities of ternary derivatives of the silver and copper monohalides—II: ordered phases within the (AgX)_x–(MX)_{1-x} and (CuX)_x–(MX)_{1-x} (M=K, Rb and Cs; X=Cl, Br and I) systems // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – Vol. 177. – №. 9. – P. 3156-3173.

279. Kieslich G., Sun S., Cheetham A.K. Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: New tricks for an old dog // *Chemical Science*. – 2014. – Vol. 5. – №. 12. – P. 4712-4715.

280. Marchenko E.I., Fateev S.A., Eremin N.N., Chen Q., Goodilin E.A., Tarasov A.B. Crystal Chemical Insights on Lead Iodide Perovskites Doping from Revised Effective Radii of Metal Ions // *ACS Materials Letters*. – 2021. – Vol. 3. – №. 9. – P. 1377-1384.

281. King A.H., Eggert R.G., Gschneidner K.A. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. – 2016. – Vol. 50. – 427 с.

282. Dang Y., Liu Y., Sun Y., Yuan D., Liu X., Lu W., Liu G., Xia H., Tao X. Bulk crystal growth of hybrid perovskite material CH₃NH₃PbI₃ // *CrystEngComm*. – 2015. – Vol. 17. – №. 3. – P. 665-670.

283. Meng R., Wu G., Zhou J., Zhou H., Fang H., Loi M.A., Zhang Y. Understanding the Impact of Bismuth Heterovalent Doping on the Structural and Photophysical Properties of CH₃NH₃PbBr₃

Halide Perovskite Crystals with Near-IR Photoluminescence // *Chemistry - A European Journal*. – 2019. – Vol. 25. – №. 21. – P. 5480-5488.

284. Uribe J.I., Ramirez D., Osorio-Guillén J.M., Osorio J., Jaramillo F. CH₃NH₃CaI₃ perovskite: Synthesis, characterization, and first-principles studies // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – №. 30. – P. 16393-16398.

285. 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; заявитель ИПХФ РАН, Северсталь. – 38 с.

286. 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. – Vol. 12. – №. 18. – P. 4362-4367.

287. 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. – Vol. 86. – P. 106082.

288. Zhidkov I.S., Boukhvalov D.W., Akbulatov A.F., Frolova L.A., Finkelstein L.D., Kukhareenko A.I., Cholakh S.O., Chueh C.C., Troshin P.A., Kurmaev E.Z. XPS spectra as a tool for studying photochemical and thermal degradation in APbX₃ hybrid halide perovskites // *Nano Energy*. – 2021. – Vol. 79. – 105421.

289. 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_g for photovoltaic applications // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. – №. 29. – P. 14996-15000.

290. Schmidt T., Lischka K., Zulehner W. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 45. – №. 16. – 8989.

291. Shibata H., Sakai M., Yamada A., Matsubara K., Sakurai K., Tampo H., Ishizuka S., Kim K.K., Niki S. Excitation-power dependence of free exciton photoluminescence of semiconductors // *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. – 2005. – Vol. 44. – №. 8. – P. 6113-6114.

292. Saba M., Cadelano M., Marongiu D., Chen F., Sarritzu V., Sestu N., Figus C., Aresti M., Piras R., Geddo Lehmann A., Cannas C., Musinu A., Quochi F., Mura A., Bongiovanni G. Correlated electron-hole plasma in organometal perovskites // *Nature Communications*. – 2014. – Vol. 5. – 5049.

293. Draguta S., Thakur S., Morozov Y. V., Wang Y., Manser J.S., Kamat P. V., Kuno M. Spatially Non-uniform Trap State Densities in Solution-Processed Hybrid Perovskite Thin Films // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – Vol. 7. – №. 4. – P. 715-721.
294. Byun H.R., Park D.Y., Oh H.M., Namkoong G., Jeong M.S. Light Soaking Phenomena in Organic-Inorganic Mixed Halide Perovskite Single Crystals // *ACS Photonics*. – 2017. – Vol. 4. – №. 11. – P. 2813-2820.
295. Chen Y., Meng Q., Xiao Y., Zhang X., Sun J., Han C.B., Gao H., Zhang Y., Lu Y., Yan H. Mechanism of PbI_2 in Situ Passivated Perovskite Films for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – №. 47. – P. 44101-44108.
296. Mangrulkar M., Luchkin S.Y., Akbulatov A.F., Zhidkov I., Kurmaev E.Z., Troshin P.A., Stevenson K.J. Rationalizing the effect of overstoichiometric PbI_2 on the stability of perovskite solar cells in the context of precursor solution formulation // *Synthetic Metals*. – 2021. – Vol. 278. – P. 116823.
297. Chen L., Chen J., Wang C., Ren H., Luo Y.X., Shen K.C., Li Y., Song F., Gao X., Tang J.X. High-Light-Tolerance PbI_2 Boosting the Stability and Efficiency of Perovskite Solar Cells // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2021. – Vol. 13. – №. 21. – P. 24692-24701.
298. Li J., Li Y., Liu W., Feng Q., Huang R., Zhu X., Liu X., Zhang C., Xu H., Liu Y. Enhanced Photostability and Photoluminescence of PbI_2 via Constructing Type-I Heterostructure with ZnO // *Advanced Photonics Research*. – 2021. – Vol. 2. – №. 5. – P. 2000183.
299. 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. – Vol. 12. – №. 4. – P. 3477-3486.
300. 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. – Vol. 13. – №. 4. – P. 5184-5194.
301. Huang M.H. Facet-Dependent Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals // *Small*. – 2019. – Vol. 15. – №. 7. – P. 1804726.
302. Lau C.F.J., Zhang M., Deng X., Zheng J., Bing J., Ma Q., Kim J., Hu L., Green M.A., Huang S., Ho-Baillie A. Strontium-Doped Low-Temperature-Processed CsPbI_2Br Perovskite Solar Cells // *ACS Energy Letters*. – 2017. – Vol. 2. – №. 10. – P. 2319-2325.

303. Jasiūnas R., Gegevičius R., Franckevičius M., Phung N., Abate A., Gulbinas V. Suppression of Electron Trapping in MAPbI₃ Perovskite by Sr²⁺ Doping // Physica Status Solidi - Rapid Research Letters. – 2020. – Vol. 14. – №. 11. – P. 3-7.

304. Shirahata Y., Oku T. Effects of copper addition on photovoltaic properties of perovskite CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x solar cells // Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science. – 2017. – Vol. 214. – №. 10. – 1700268.

305. Tanaka H., Ohishi Y., Oku T. Effects of Cu addition to perovskite CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x photovoltaic devices with hot airflow during spin-coating // Japanese Journal of Applied Physics. – 2018. – Vol. 57. – 08RE10.

Приложение А

Параметры элементарных ячеек в материалах $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$

Таблица А.1 – Параметры элементарных ячеек перовскитной фазы в материалах $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$. Параметры решетки тетрагонального MAPbI_3 приведены для сравнения с параметрами решетки материалов, содержащих M^{n+}

Материал/ M^{n+} (x)	Параметры решетки со стандартным отклонением в последнем десятичном разряде, Å	Объем элементарной ячейки ($V_{\text{эл. яч.}}$), Å ³	Коэффициент тетрагонального искажения: $\delta = c/(a\sqrt{2})$	Рассчитанный параметр гипотетической кубической ячейки $a_{\text{eff}} = (\frac{V_{\text{эл. яч.}}}{4})^{1/3}$, Å
Референсы чистого состава MAPbI_3				
Порошок, T=25°C - (I4/mcm) [36]	a=8,87(1); c=12,66(2) *	996,0(1)	1,0092	6,291
Монокристалл 20°C - (I4cm) [282]	a=8,896(3); c=12,637(4)	1000,0(6)	1,0044	6,300
Порошок (наши данные) - (I4/mcm)	a=8,8728(4); c=12,662(8)	996,8(1)	1,0091	6,293
Пленка (наши данные) - (I4/mcm)	a=8,8661(14); c=12,658(6)	995,0(4)	1,0095	6,289
$\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$				
Ba^{2+} (x=0,10)	a=8,858(7); c=12,639(11)	991,7(24)	1,0089	6,282
Bi^{3+} (x=0,05)	a=8,8728(8); c=12,628(3)	994,2(4)	1,0064	6,287
Hg^{2+} (x=0,10)	a=8,8682(4); c=12,665(2)	996,0(2)	1,0098	6,291
Cd^{2+} (x=0,10)	a=8,868(3); c=12,646(3)	994,5(5)	1,0084	6,288
Fe^{2+} (x=0,05)	a=8,862(8); c=12,653(4)	993,7(5)	1,0096	6,286
Eu^{2+} (x=0,05)	a=8,8684(7); c=12,659(4)	995,6(5)	1,0093	6,290
Zn^{2+} (x=0,01)	a=8,858(1); c=12,656(5)	993,0(6)	1,0103	6,285

* Численные данные восстановлены по графической температурной зависимости параметров решетки, полученной порошковой нейтронографией [36]

Продолжение таблицы А.1

Sn^{2+} (x=0,20)	a=8,8821(5); c=12,464(4)	970,0(4)	0,9990	6,236
Sn^{4+} (x=0,05)	a=8,8724(7); c=12,658(2)	996,4(3)	1,0088	6,292
Ag^+ (x=0,20)	a=8699(3); c=12,668(2)	996,6(2)	1,0099	6,293
Cu^+ (x=0,10)	a=8,871(5); c=12,671(2)	997,1(3)	1,0100	6,294
Ge^{2+} (x=0,05)	a=8,8697(7); c=12,657(2)	995,7(3)	1,0090	6,291
Co^{2+} (x=0,025)	a=8,8626(3); c=12,644(2)	993,1(2)	1,0088	6,285
Ni^{2+} (x=0,20)	a=8,8605(6); c=12,651(3)	993,2(4)	1,0096	6,285
Pt^{2+} (x=0,05)	a=8647(7); c=12,587(1)	989,1(2)	1,0040	6,277
Ca^{2+} (x=0,20)	a=8,875(1); c=12,643(5)	995,8(6)	1,0073	6,291
Sr^{2+} (x=0,20)	a=8,859(1); c=12,657(2)	993,3(4)	1,0103	6,286
Mg^{2+} (x=0,20)	a=8,850(9); c=12,629(22)	989,1(20)	1,0090	6,277
Mn^{2+} (x=0,20)	a=8,863(3); c=12,6579(4)	994,3(1)	1,0099	6,288
Y^{3+} (x=0,05)	a=861(1); c=12,642(1)	992,6(3)	1,0088	6,284
In^{3+} (x=0,20)	a=8,8709(6); c=12,662(2)	996,4(3)	1,0093	6,292
Sb^{3+} (x=0,10)	a=8,8556(8); c=12,548(3)	984,0(4)	1,0019	6,266
Er^{3+} (x=0,20)	a=8,851(9); c=12,599(22)	987,0(22)	1,0065	6,272
Yb^{2+} (x=0,20)	a=8,862(6); c=12,619(17)	991,0(16)	1,0069	6,281
Ce^{3+} (x=0,20)	a=8,8605(6); c=12,651(3)	993,2(4)	1,0096	6,285
Tb^{3+} (x=0,20)	a=8,857(8); c=12,613(22)	989,5(21)	1,0070	6,277

Окончание таблицы А.1

Gd^{3+} (x=0,20)	a=8,850(7); c=12,604(18)	987,2(18)	1,0070	6,273
Dy^{2+} (x=0,10)	a=8,9209(6); c=12,605(9)	1003,1(9)	0,9991	6,306
Lu^{3+} (x=0,20)	a=8,850(10); c=12,610(25)	987,5(22)	1,0075	6,273
La^{3+} (x=0,20)	a=8,867(5); c=12,648(10)	994,4(8)	1,0086	6,288
Nd^{3+} (x=0,20)	a=8,853(6); c=12,616(18)	988,9(17)	1,0077	6,276

Приложение Б

Параметры солнечных батарей на основе $\text{APb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ Таблица Б.1 - Средние значения параметров солнечных батарей на основе $\text{MAPb}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{I}_{-3}$ (статистика для каждого состава получена с 8 одинаковых устройств)

M^{n+} ($x=0,01$)	V_{OC} , мВ	J_{SC} , mA/cm^2	FF, %	К.п.д., %
Референс MAPbI_3	1030±17	19,3±2,0	68,1±1,2	13,5±1,4
Ag^+	1001±17	19,6±0,8	69,2±3,7	12,2±1,0
Cu^+	1027±22	19,9±0,8	70,9±3,5	13,3±0,8
Hg^{2+}	1021±24	21,4±2,1	70,4±3,2	15,4±1,0
Cd^{2+}	1053±25	19,7±1,5	72,0±4,7	14,9±0,9
Zn^{2+}	1043±25	19,7±2,9	68,2±3,5	13,5±1,0
Mn^{2+}	1019±18	19,3±1,0	73,5±2,7	14,5±0,8
Ca^{2+}	1068±21	20,1±1,1	69,8±3,5	13,6±0,8
Ba^{2+}	986±21	21,2±0,4	72,0±3,5	15,0±0,7
Sr^{2+}	1026±23	20,3±0,4	69,9±3,7	14,3±0,7
$\text{Eu}^{2+/3+}$	1085±14	19,2±0,3	70,5±3,0	14,7±0,5
Co^{2+}	1034±19	20,1±0,6	74,4±3,5	14,4±0,8
Fe^{2+}	850±27	4,1±1,5	62,0±3,4	2,1±1,8
Pt^{2+}	337±28	7,9±2,1	48,0±3,0	3,4±0,8
Ge^{2+}	1048±11	12,5±2,4	50,5±3,1	6,5±0,6
Sn^{2+}	1016±9	20,7±0,3	67,6±3,3	13,9±1,3
Ni^{2+}	907±21	9,5±1,7	56,4±3,5	4,6±1,0
Mg^{2+}	1026±11	19,7±1,4	71,4±1,4	14,4±0,7
In^{3+}	1021±14	22,4±0,3	64,7±3,5	14,6±0,7
Sb^{3+}	1004±17	20,1±0,4	70,6±3,1	14,0±0,8
Y^{3+}	951±23	20,4±0,9	66,3±3,4	13,0±0,7
Sn^{4+}	951±22	12,0±1,0	63,3±2,9	7,0±1,2
Bi^{3+}	556±32	3,4±1,9	41,6±3,6	0,8±0,3
Er^{3+}	951±13	19,6±0,8	64,1±1,1	11,9±0,8

Окончание таблицы Б.1

Tb ³⁺	1017±13	19,9±0,7	71,1±1,7	14,4±0,8
Gd ³⁺	1006±14	20,7±0,5	70,1±3,4	14,6±1,0
Ce ³⁺	1002±13	20,5±0,2	72,3±1,3	14,8±0,4
La ³⁺	1022±20	19,1±1,0	73,4±1,5	14,3±0,4
Lu ³⁺	983±19	20,0±0,3	72,5±1,2	14,3±0,5
Yb ²⁺	963±22	20,3±0,6	67,5±2,5	13,2±0,9
Dy ²⁺	953±9	20,4±0,3	66,7±1,3	13,0±0,4
Nd ³⁺	1017±35	20,2±0,5	71,5±1,3	14,7±0,8

Таблица Б.2 - Средние значения параметров солнечных батарей на основе Cs_{0,12}FA_{0,88}Pb_{0,99}M_{0,01}I₋₃ (статистика для каждого состава получена с 8 одинаковых устройств)

M ⁿ⁺ (x=0,01)	V _{OC} , мВ	J _{SC} , мА/см ²	FF, %	К.п.д., %
Референс Cs _{0,12} FA _{0,88} PbI ₃	972±18	23,0±0,85	70,9±1,7	15,9±0,7
Ag ⁺	990±20	22,5±0,8	73,2±3,3	17,2±0,9
Cu ⁺	915±13	18,7±0,9	65,5±4,3	11,2±1,2
Hg ²⁺	970±31	22,9±0,8	72,0±1,5	16,0±0,7
Cd ²⁺	909±47	22,4±1,2	67,5±2,7	13,7±1,1
Zn ²⁺	941±18	23,0±1,0	66,4±1,4	15,4±0,4
Mn ²⁺	860±17	21,0±0,4	60,3±3,6	10,9±0,8
Ca ²⁺	1082±42	22,8±1,2	66,2±2,6	16,3±0,7
Ba ²⁺	1030±54	22,3±2,4	58,0±4,2	13,8±0,6
Sr ²⁺	1014±44	22,6±0,7	54,7±1,6	12,5±0,8
Eu ^{2+/3+}	977±31	15,5±0,9	58,2±3,8	8,8±0,9
Co ²⁺	837±38	4,6±1,6	38,8±4,6	1,5±0,7
Fe ²⁺	250±16	0,8±0,2	32,0±1,6	0,06±0,01
Pt ²⁺	717±117	6,1±0,7	32,9±4,5	1,4±0,3
Ge ²⁺	850±16	3,0±0,2	46,6±2,2	1,2±0,1
Sn ²⁺	830±7	5,9±0,2	66,5±2,2	3,2±0,2
Ni ²⁺	747±43	2,8±0,7	39,6±0,3	0,8±0,3
Mg ²⁺	847±22	14,4±0,4	54,7±2,4	6,7±0,4

Окончание таблицы Б.2

In ³⁺	914±31	21,0±0,5	40,5±3,6	7,8±0,95
Sb ³⁺	889±11	20,3±0,6	65,7±2,9	11,9±0,7
Y ³⁺	1060±21	16,9±0,5	60,4±1,4	10,8±0,4
Sn ⁴⁺	827±26	4,2±0,3	59,0±8,4	2,0±0,4
Bi ³⁺	567±102	1,84±0,8	34,5±4,1	0,4±0,2
Er ³⁺	1003±96	19,9±1,8	64,9±7,6	13,0±2,3
Tb ³⁺	818±28	19,6±0,5	64,8±2,7	10,4±0,9
Gd ³⁺	1015±12	19,5±0,3	72,1±0,2	14,2±0,2
Ce ³⁺	889±18	11,4±0,6	45,6±10,2	4,6±1,11
La ³⁺	1012±28	18,1±1,1	71,1±4,6	13,0±0,9
Lu ³⁺	801±171	18,2±1,6	67,2±14,2	9,6±2,2
Yb ²⁺	649±192	16,3±0,8	46,0±10,2	4,8±1,6
Dy ²⁺	927±66	19,6±0,8	60,2±3,9	11,0±1,5
Nd ³⁺	1023±18	18,5±0,4	63,1±2,3	11,9±0,5

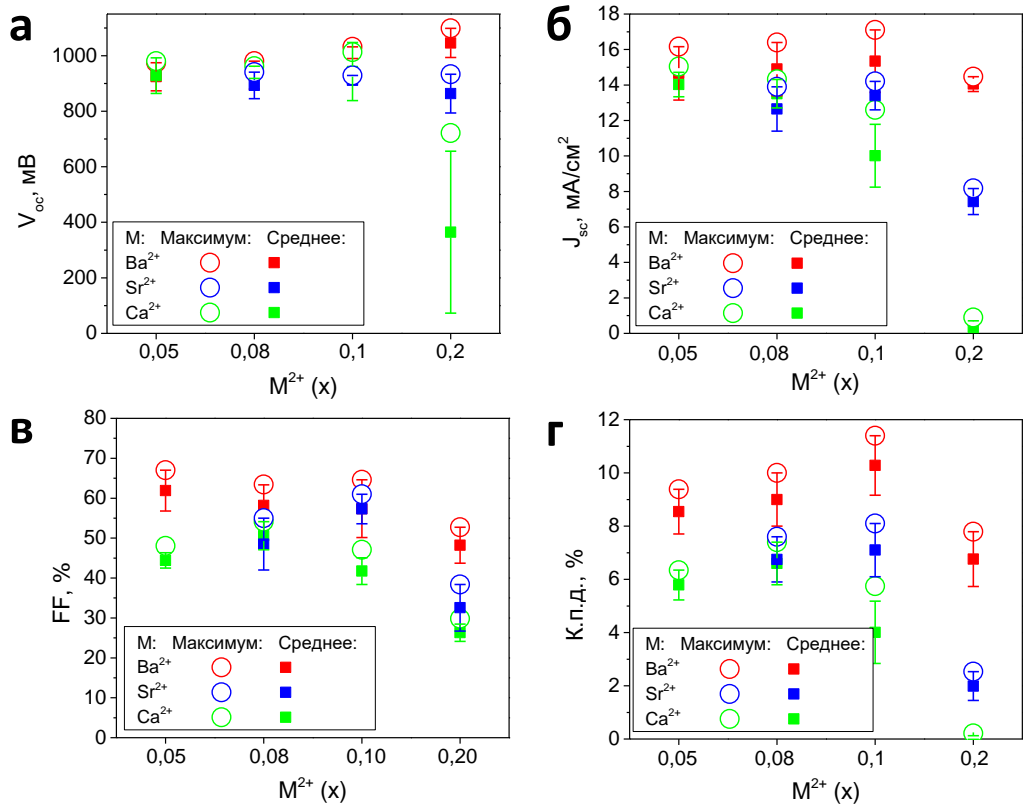


Рисунок Б.1 – Средние и максимальные значения параметров солнечных батарей на основе материалов $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$ ($x=0,05; 0,08; 0,10; 0,20$), полученных при низкотемпературном отжиге. Статистика для каждого состава получена с 8 одинаковых устройств

Приложение В

Исследование эксплуатационной стабильности солнечных батарей

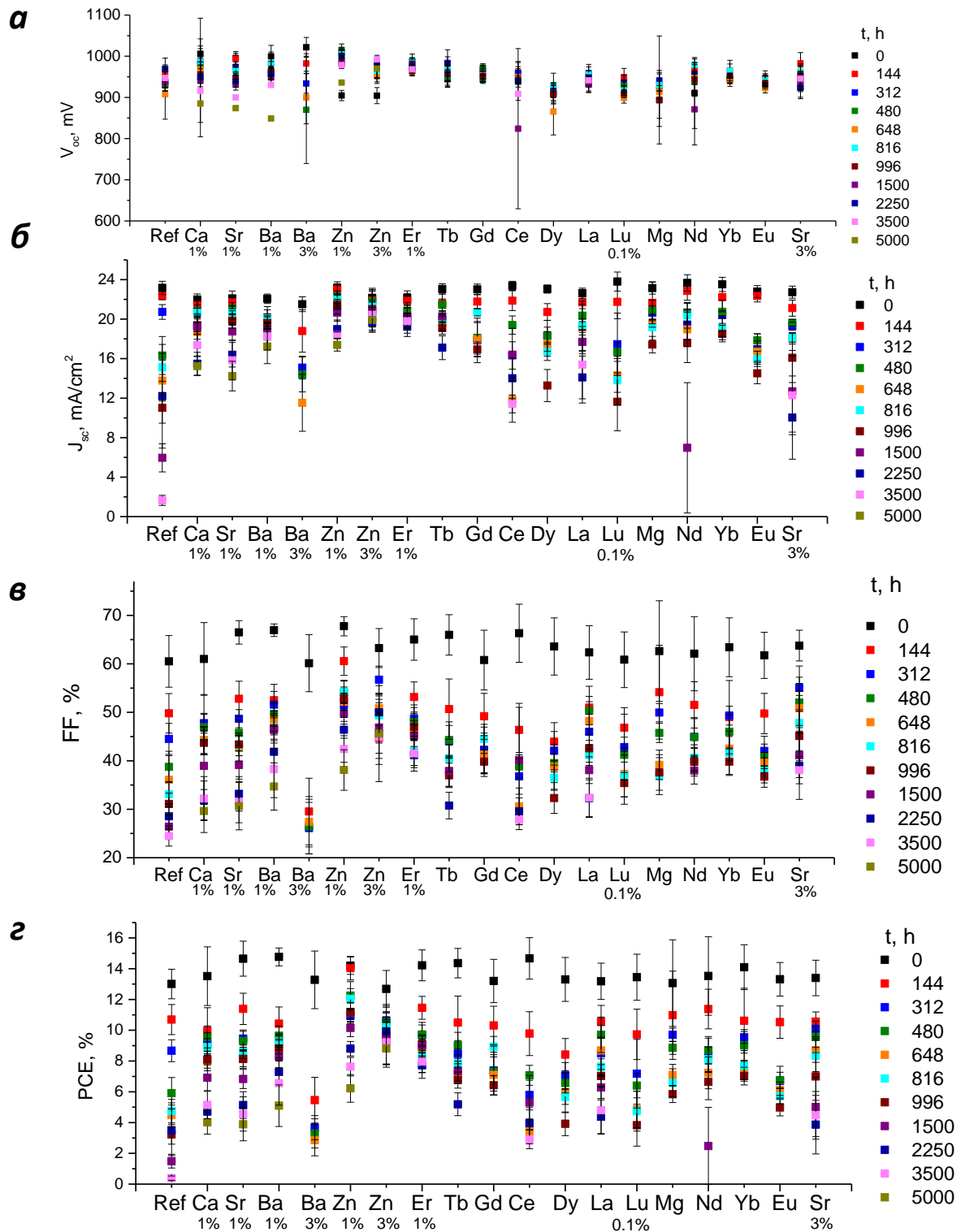


Рисунок В.1 - Динамика изменения параметров солнечных батарей при исследовании их эксплуатационной стабильности (мощность света 85 мВт/см², T=32°C): V_{oc} (а), J_{sc} (б), FF (в) и к.п.д. (г)

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность:

- научному руководителю к.х.н. Трошину П. А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за выбор темы, консультации и помощь при выполнении диссертационной работы;
- к.х.н. Фроловой Л.А. за организаторскую, наставническую работу, помощь в решении разных проблем и передачу некоторого ценного опыта в изготовлении пленок MAPbI_3 и CsPbI_3 ;
- д.х.н., академику Алдошину С.М. за организаторскую деятельность;
- технику Шапаевой В.В., к.ф.-м.н. Шилову Г.В., Корчагину Д.В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за измерение части образцов методом РФА;
- к.х.н. Лобанову М.В. (университет Теннесси, США) за определение параметров решеток по данным РФА перовскитной фазы в пленках $\text{MAPb}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{-3}$;
- к.ф.-м.н. Шилову Г.В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за рентгеноструктурный анализ кристаллосольватов;
- к.ф.-м.н. Дремовой Н.Н. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за получение изображений методом СЭМ и EDS;
- к.ф.-м.н. Емельянову Н.А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за картирование пленок с помощью АСМ с ближнепольной ИК-Фурье микроскопией;
- к.х.н. Акбулатову А.Ф. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за отслеживание деградационной динамики при 85°C и 95°C пленки $\text{MAPb}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{I}_{-3}$ с помощью оптической спектрометрии;
- к.ф.-м.н. Жидкову И.С. (ФТИ УрФУ) и д.ф.-м.н. Курмаеву Э.З. (ФТИ УрФУ, ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН) за регистрацию спектров РФЭС;
- к.х.н. Иванову А.В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за выполнение анализа методом ААС;
- м.н.с. Пруднову Ф.А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за изготовление камер для фотооблучения;
- к.ф.-м.н. Кузнецову П.М. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за помощь в определении толщин пленок методом АСМ;
- к.х.н. Куц П.П., д.х.н. Кирюхина Д.П., к.х.н. Кичигину Г.А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за проведение облучения пленок γ -излучением;
- к.т.н. Жидкову М.В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за получение результатов методом конфокальной микроскопии;
- к.х.н. Якущенко И.К. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за синтез полимера РТА.