

УДК 538.9

ПОВЫШЕНИЕ ФОТОСТАБИЛЬНОСТИ ШИРОКОЗОННОГО ПЕРОВСКИТА СО СМЕШАННЫМ АНИОНОМ ЙОД-БРОМ

Иванов В.С. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – к.ф.-м.н., Гец Д.С.
(Университет ИТМО)

Введение. Перовскиты – класс искусственно синтезированных материалов, обладающих общей химической формулой ABX_3 . Благодаря своим физическим свойствам эти материалы нашли широкое применение в устройствах оптоэлектроники. Среди их преимуществ одним из ключевых является метод синтеза таких материалов – преимущественной жидкофазный, он значительно дешевле и быстрее, например, эпитаксиальных процессов, термического напыления и т. д. Кроме того, простота получения позволяет комбинировать различные материалы, входящие в состав перовскита. Так, катионом А обычно выступают органические метиламмоний (МА) или формамидиний (ФА), а также неорганический цезий; катион В обычно – свинец; а анион X – один из галогенов I, Br или Cl [1]. В зависимости от состава перовскита меняются многие его параметры, в том числе значение ширины запрещенной зоны: в составе $MAPbX_3$ эта величина меняется от 1,59 эВ до 2,30 эВ с постепенной заменой галогена с йода на бром [2, 3].

Широкозонные перовскиты привлекают внимание научных групп, так как на их основе могут быть произведены солнечные элементы (СЭ), поглощающие в видимой части спектра – самой интенсивной части солнечного излучения [4]. Кроме того, использование пары солнечных элементов – с малым и большим значениями ширины запрещенной зоны – в тандеме позволит значительно повысить КПД устройств, так как в такой конфигурации достигается поглощение большей части спектра и, соответственно, генерируется больше носителей зарядов. Наиболее исследованным и часто упоминаемым является состав $MAPbI_3$, он стабилен и прост в синтезе. Теоретические расчеты показали, что самый эффективный тандем с ним может быть получен при верхней ячейке, активный материал которой имеет ширину запрещенной зоны в 2 эВ [5]. Чтобы получить такой перовскит, необходимо использовать смешанный анион I:Br в соотношении 1:2, соответственно. Полученный материал – $MAPbBr_2I$ – идеальная тандемная пара для классического $MAPbI_3$, однако, из-за двух разных галогенов в решетке он также является одним из самых фото- нестабильных в ряде перовскитов $MAPbX_3$, где X – это комбинации I и Br [6, 7].

Низкий показатель фотостабильности в широкозонных перовскитах со смешанным анионом I-Br обусловлен двумя эффектами: галогенидная сегрегация [6, 7] и ионная миграция [8]. Эти эффекты проявляются в изменении и ухудшении оптических и электрических свойств пленок и устройств под действием продолжительного облучения их электромагнитным излучением. В перовскитах всегда наблюдается ионная миграция, но в случае со смешанными анионами она проявляется наиболее сильно: ионы скапливаются на интерфейсах устройства и создают дополнительную емкость и барьер, приводящие к эффекту Шоттки. Целью данной работы являлось увеличение фотостабильности перовскитных пленок $MAPbBr_2I$ и устройств на его основе. Успешное подавление эффектов ионной миграции и галогенидной сегрегации позволит производить стабильные устройства с активным материалом, поглощающим в видимой части спектра, которые могут быть собраны в высокоэффективные тандемные солнечные элементы $MAPbI_3/MAPbBr_2I$.

Основная часть. Одним из способов повысить фотостабильность перовскита $MAPbBr_2I$, исходя из теоретических расчетов в литературе, является ввод дополнительного неорганического катиона – цезия [9]. Подобный метод, вместе с комбинацией трех катионов в составе, ранее был использован для перовскитов с другими соотношениями галогенов, однако для $MAPbBr_2I$ подобного исследования проведено не было.

В ходе работы было изучено влияние различных концентраций цезия на параметры пленок и солнечных элементов. Было показано, что 20% замещение МА на Cs приводит к

значительному улучшению фотостабильности – как для пленок, так и для устройств. Спектр фотолюминесценции для чистого состава значительно менялся со временем под действием излучения, для цезиевого же изменение было гораздо меньше и непродолжительнее. Для СЭ ток, генерируемый устройствами, практически не менялся во времени в случае модифицированного перовскита, в то время как для не модифицированного наблюдалась быстрая деградация.

Подробное изучение описанных выше явлений с помощью импедансной спектроскопии, вольтфарадных измерений, а также микроскопии показало, что улучшение фотостабильности модифицированного перовскита происходит вследствие уменьшения эффекта ионной миграции в материале – в нем не формируется дополнительный барьер, негативно влияющий на динамику носителей зарядов.

Выводы. В ходе работы были получены фотостабильные пленки и солнечные элементы на основе перовскита со смешанным анионом MAPbBr_2I . Было показано, что добавление небольшого количества цезия в состав приводит к ослаблению эффекта ионной миграции – полученные устройства не деградировали под действием излучения солнечного симулятора, а пик фотолюминесценции пленок практически не изменялся с течением времени.

Список использованных источников:

1. Stomps C. C., Kanatzidis M. G. The Renaissance of Halide Perovskites and Their Evolution as Emerging Semiconductors // *Acc. Chem. Res.* – 2015. – 48, 10, 2791-2802.
2. Unger E. L., Kegelman L., Suchan K., Sorell D., Korte L., Albrecht S. Roadmap and roadblocks for the band gap tunability of metal halide perovskites // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – 5, 11401-11409.
3. Schmidt-Mende L., Dyakonov V., Olthof S., Unlu F. et al. Roadmap on organic–inorganic hybrid perovskite semiconductors and devices // *APL Mater.* – 2021. – 9, 109202.
4. Wang L., Yu J. Chapter 1 - Principles of photocatalysis // *Interface Science and Technology.* – 2023. – 35, 1-52.
5. Rajagopal A., Yang Z., Jo S. B., Braly I. L., Liang P-W., Hillhouse H. W., Jen A. K.-Y. Highly Efficient Perovskite–Perovskite Tandem Solar Cells Reaching 80% of the Theoretical Limit in Photovoltage // *Adv. Mat.* – 2017. – 29, 34, 1702140.
6. Hoke E. T., Slotcavage D. J., Dohner E. R., Bowring A. R., Karunadasa H. I., McGehee M. D. Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics // *Chem. Sci.* – 2015. – 6, 613-617.
7. Brennan M. C. Draguta S., Kamat P.V., Kuno M. Light-induced anion phase segregation in mixed halide perovskites // *ACS Energy Letters.* – 2017. – 3, 1, 204-213.
8. Zhang T., Hu C., Yang S. Ion Migration: A “Double-Edged Sword” for Halide-Perovskite-Based Electronic Devices // *Small Methods.* – 2020. – 4, 5, 1900552.
9. Yi C., Luo J., Meloni S., Boziki A., Ashari-Astani N., Gratzel C., Zakeeriddun S. M., Rothlisberger U., Gratzel M. Entropic stabilization of mixed A-cation ABX₃ metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – 9, 656-662.

Иванов В.С. (автор)

Подпись

Гец Д.С. (научный руководитель)

Подпись