

Влияние размерности органического катиона на фотохимическую устойчивость перовскитных солнечных элементов

И.С. Жидков, А.И. Кухаренко, Э.З. Курмаев, В.В. Озерова¹, Н.А. Емельянов¹, П.А. Трошин¹

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовано влияние изменения размерности А-катиона в ABX_3 перовскитах ($MAPbI_3$, $FAPbI_3$, $Cs_{0.12}FA_{0.88}PbI_3$ и $Cs_{0.1}MA_{0.15}FA_{0.75}PbI_3$) на фотохимическую стабильность путем частичного его замещения модификатором ($OctI_2$) с двумя пиридилными группами и двумя катионными центрами в молекулярном каркасе. В случае модифицированных перовскитов наблюдалось значительное подавление нежелательной фотоиндуцированной рекристаллизация перовскитов. Установлено, что введение двухвалентных катионов октенидина пассивирует поверхностные дефекты в исходных перовскитах, и повышает их фотохимическую устойчивость. Показано, что частичное замещение А-катиона $OctI_2$ -модификатором приводит к повышению фотохимической стабильности гибридных перовскитов при облучении видимым светом до 20000 часов, что фиксируется в рентгеновских фотоэлектронных N 1s, Pb 4f и I 3d-спектрах (Рис. 1).

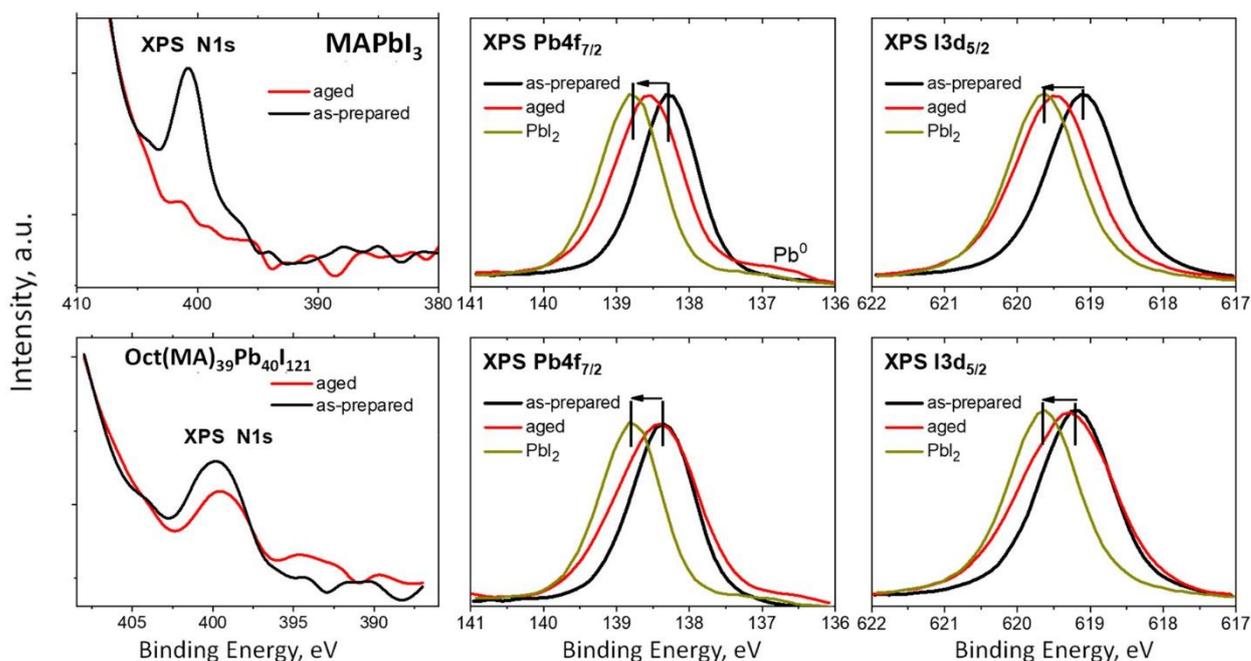


Рисунок 1 XPS N 1s, Pb 4f и I 3d-спектры исходных ($MAPbI_3$) и модифицированных $Oct(MA)_{39}Pb_{40}I_{121}$ до и после облучения видимым светом

Публикация:

[Enhancing Photostability of Complex Lead Halides through Modification with Antibacterial Drug Octenidine](#) / Victoria V. Ozerova, Ivan S. Zhidkov, Nikita A. Emelianov,

Denis V. Korchagin, Gennady V. Shilov, Fedor A. Prudnov, Igor V. Sedov, Ernst Z. Kurmaev, Lyubov A. Frolova, Pavel A. Troshin. – Текст: непосредственный // Materials. — 2024. — V. 17. — P. 129—147.

Работа выполнена по теме «Физические свойства металлов, сплавов, полупроводников и функциональных материалов на их основе, определяемые электронной структурой и межэлектронными взаимодействиями». Шифр «Электрон» Г.р. № 122021000039-4.

Актуальность исследования: В связи с актуальностью проблемы энергосбережения и охраны окружающей среды всё больше внимания уделяется развитию экологически чистой энергетики. По сравнению с другими возобновляемыми источниками солнечная энергия является наиболее стабильной и неисчерпаемой. Солнечные ячейки на основе перовскитов демонстрируют высокую эффективность и являются более выгодными и дешёвыми по сравнению с другими материалами, применяемыми в данной области. Однако их коммерческое производство сдерживается из-за ограниченного ресурса работы, что связано с фотохимической деградацией. В связи с этим повышение устойчивости перовскитных солнечных элементов к длительному облучению видимым светом является актуальной задачей.

Цель нашего экспериментального исследования: рассмотреть влияние размерности А-катиона в ABX_3 перовскитах путем частичного его замещения модификатором ($OctI_2$) в молекулярном каркасе на фотохимическую стабильность при облучении видимым светом

Задачи исследования:

1) Выполнить синтез и структурные исследования ABX_3 перовскитов при частичном замещении А-органического катиона модификатором ($OctI_2$) в молекулярном каркасе. 2) Провести измерения оптических и рентгеновских фотоэлектронных спектров (XPS) основных уровней и валентных полос модифицированных перовскитов в зависимости от времени ультрафиолетового облучения для оценки их фотохимической стабильности.

Объекты исследования: исходные ABX_3 ($MAPbI_3$, $FAPbI_3$, $Cs_{0.12}FA_{0.88}PbI_3$ и $Cs_{0.1}MA_{0.15}FA_{0.75}PbI_3$) и модифицированные $Oct(A)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ ($n = 40$ и 400) гибридные перовскиты .

Методы исследования: XRD, AFM и XPS.

Авторский вклад сотрудников ИФМ: проведение XPS-измерений обзорных спектров, спектров основных уровней и валентных полос, анализ результатов исследования, участие в написании текста статьи.

Результаты:

Для повышения фотохимической устойчивости в трехмерную структуру перовскита введен двухвалентный органический катион в результате чего формируются двойные и одинарные прослойки между трехмерными слоями перовскита, которые классифицируются как 2D/3D фазы Дайона–Якобсона (Рис. 2).

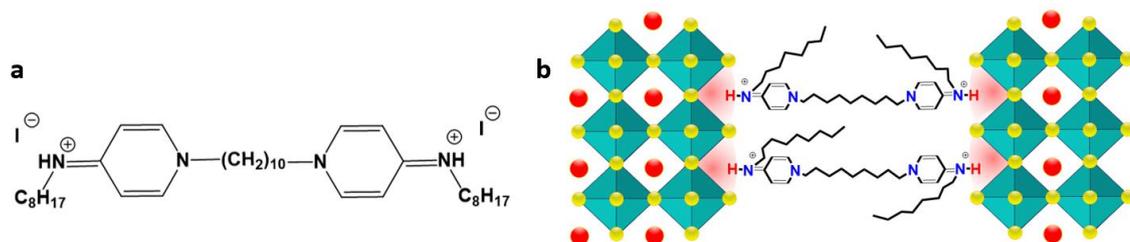


Рис. 2 Молекулярная структура дигидроиодида октенидина (а) и схема интеграции $OctI_2$ в кристаллическую решетку перовскита (б).

Как следует из Рис. 1 (верхняя панель), на примере исследований XPS спектров основных уровней исходного MAPbI_3 ($\text{MA-CH}_3\text{NH}_3$) перовскита показано, что в результате облучения видимым светом происходит разложение MA катиона исходного перовскита: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \rightarrow \text{PbI}_2 \text{ solid} + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} \rightarrow \text{PbI solid} + \text{CH}_3 \text{ gas} + \text{NH}_3 \text{ gas}$ и $\text{PbI}_2 \text{ solid} \rightarrow \text{Pb}^0 \text{ solid} + \text{I}_2 \text{ gas}$, о чем свидетельствует падение относительной интенсивности XPS N 1s-спектра и появление продуктов разложения PbI_2 и Pb^0 , что следует из высокоэнергетического сдвига XPS Pb 4f и I 3d-спектров и появления вклада Pb^0 . С другой стороны, XPS спектры модифицированного $\text{Oct}(\text{MA})_{39}\text{Pb}_{40}\text{I}_{121}$ перовскита (Рис. 1 нижняя панель) демонстрируют отсутствие разложения органического катиона и устойчивость Pb-I связей при УФ-облучении, что свидетельствует о фотохимической стабильности перовскитов при изменении размерности органического катиона.

Выводы:

Установлено, что OctI_2 является перспективным молекулярным модификатором для получения сложных галогенидов свинца с повышенной фотостабильностью. Показано, что изменение размерности А-катиона путем введения двухвалентного органического модификатора подавляет эффекты фотообесцвечивания перовскитных пленок, устраняет фотохимическое разложение органических катионов и предотвращает накопление продуктов старения, таких как Pb^0 и PbI_2 . Обнаружено, что двухвалентные катионы октенидия связываются с поверхностью соседних зерен перовскита, пассивируют поверхностные дефекты (такие как недокоординированные катионы Pb^{2+}) и, таким образом, стабилизируют светопоглощающий материал. В случае FAPbI_3 и $\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88}\text{PbI}_3$ гибридных перовскитов, модифицированных путем включения катионов Oct^{2+} , наблюдалась блокада нежелательной фотоиндуцированной перекристаллизации перовскита, приводящей к потере однородности пленки и появлению сильных эффектов деградации. В результате для составов $\text{Oct}(\text{FA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ и $\text{Oct}(\text{Cs}_{0.12}\text{FA}_{0.88})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ не наблюдалось признаков существенного разложения при облучении видимым светом в течение 9000 ч и 20000 ч, соответственно, что является одним из рекордных сроков службы пленок перовскитных солнечных элементов.