

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Удалова Наталья Николаевна

**Химическая и фотохимическая деградация гибридных
галогеноплюмбчатных перовскитов**

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на факультете наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

- Научные руководители** – **Гудилин Евгений Алексеевич**
д.х.н., проф., член-корр. РАН, МГУ имени М.В. Ломоносова, зав. каф. наноматериалов факультета наук о материалах
- Тарасов Алексей Борисович**
к.х.н., МГУ имени М.В. Ломоносова, зав. лаб. новых материалов для солнечной энергетики факультета наук о материалах.
- Официальные оппоненты** – **Пресняков Игорь Александрович**
д.ф-м.н., МГУ имени М.В. Ломоносова, в.н.с. кафедры радиохимии химического факультета
- Приходченко Петр Валерьевич**
д.х.н., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН), зав. лаб. пероксидных соединений и материалов на их основе
- Саранин Данила Сергеевич**
к.т.н., Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), с.н.с. лаборатории перспективной солнечной энергетики


Защита диссертации состоится «10» декабря 2021 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет, аудитория 337.

Е-mail: natalie.fnm@gmail.com (Удалова Н.Н., соискатель),
nelliemsu@gmail.com (Хасанова Н.Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/401442440/>

Автореферат разослан «10» ноября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ 02.09,
кандидат химических наук



Н.Р. Хасанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время важнейшей научной и технико-экономической задачей становится разработка новых материалов для возобновляемых источников энергии, в первую очередь - солнечных элементов (СЭ), позволяющих конвертировать энергию света в электричество. Одним из перспективных классов СЭ являются перовскитные солнечные элементы (ПСЭ), демонстрирующие высокие значения коэффициента полезного действия (КПД > 25% в лабораторных условиях)[1], а также более низкую стоимость электроэнергии по сравнению с кремниевыми аналогами [2]. В то же время, несмотря на неоспоримые достоинства, перовскитные солнечные элементы могут быть подвержены обратимым структурным и физико-химическим изменениям, а также необратимой деградации под действием различных факторов, таких как высокая влажность, окислительная атмосфера, перепады температур, длительное облучение светом и т.д. Наименее устойчивым материалом в структуре ПСЭ является светопоглощающий перовскитный слой, поэтому **актуальной задачей** в области перовскитной фотовольтаики является установление основных закономерностей деградации органо-неорганических перовскитов и связанных с этим последствий на уровне устройств для последующей разработки эффективных подходов по увеличению их стабильности.

В литературе достаточно подробно исследованы процессы деградации перовскитов $APbI_3$ под действием повышенных температур [3], влажности [4] и окислительной атмосферы [5], однако не представлено достаточной информации о механизме фотолиза гибридных перовскитов, что предопределяет необходимость проведения дополнительных исследований в данной области. Наиболее простым и эффективным подходом к повышению стабильности ПСЭ считается герметизация устройства [6, 7], однако это не решает проблему термического, фотохимического и электрохимического разрушения светопоглощающего материала. Для преодоления данного ограничения в литературе широко представлены подходы по оптимизации химического состава перовскита и модуляции его дефектной структуры [8, 9]. В частности, введение длинноцепочечного или разветвленного органического катиона алкиламмония в достаточном количестве может приводить к кристаллизации слоистых перовскитоподобных соединений $A_{2/q}A_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$, которые проявляют более высокую стабильность к влажности и термическому воздействию, чем перовскиты $APbI_3$ [10, 11]. В свою очередь, добавление малого количества органического модификатора в объем или на поверхность перовскитного материала $APbI_3$ может снижать концентрацию дефектов и повышать тем самым эффективность и стабильность ПСЭ [12]. Поэтому не менее актуальной задачей в этой области является определение наиболее оптимального и эффективного подхода к повышению стабильности гибридных перовскитов и ПСЭ на их основе.

Целью настоящей работы является установление основных закономерностей химической и фотохимической деградации органо-неорганических перовскитоподобных материалов в зависимости от их состава и условий внешнего воздействия, а также определение эффективных подходов к повышению стабильности галогенидных перовскитов и устройств на их основе. Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

1. Разработка методик получения гибридных галогенопльумбатов $APbX_3$ (где $A = CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$, Cs^+ и их комбинации, $X = Br^-$, I^- и их смеси) и $A_{2/q}A_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (где $A^+ = CH_3NH_3^+$, $A^{q+} = C_4H_9NH_3^+$, $^+H_3NC_4H_9NH_3^+$), обеспечивающих стабильность

химического и фазового состава и морфологии получаемых веществ в форме порошков и пленок. Синтез и физико-химическая характеристика исследуемых материалов.

2. Установление зависимости состава основных продуктов фотохимической деградации гибридных перовскитов от параметров окружающей среды и катионного состава перовскитов при воздействии ультрафиолетового и видимого излучения различной интенсивности и продолжительности.

3. Разработка информативной экспресс-методики оценки степени деградации пленок светопоглощающего материала с использованием методов оптической спектроскопии поглощения, фотолюминесценции и рентгеновской дифракции, учитывающей физико-химические особенности объектов исследований.

4. Комплексное исследование стабильности слоистых йодоплюмбатов, используемых в качестве светопоглощающего материала вместо перовскита APbI_3 , по разработанному протоколу.

5. Исследование взаимодействия материалов металлического электрода (Au, Cu), а также органических электрон- и дырочно-проводящих слоев с йодсодержащими продуктами разложения перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

6. Разработка обобщенной модели деградации гибридных йодоплюмбатов на основании полученных экспериментальных результатов.

7. Поиск и тестирование наиболее перспективных подходов к увеличению стабильности светопоглощающих материалов и перовскитных солнечных элементов на их основе, включая использование слоистых йодоплюмбатов, а также анализ особенностей химической модификации пленок APbX_3 .

Объектом исследования являлись пленки и порошки гибридных йодоплюмбатов с общей формулой APbI_3 (где $\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+ = \text{MA}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+ = \text{FA}$, Cs^+ и их комбинация), а также слоистые перовскитоподобные соединения $\text{A}_{2/q}\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ (где $\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $\text{A}^{q+} = \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+ = \text{BA}$ ($q = +1$), ${}^+\text{H}_3\text{NC}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+ = \text{BDA}$ ($q = +2$)). В блоке работ по исследованию химической коррозии металлических электродов в качестве дополнительных объектов исследования выступали тонкие пленки и фольги золота и меди, а также фазы йодоурата и йодокупрата метиламмония.

Исследование процессов фотохимической деградации перовскитоподобных соединений проводили на представленных выше модельных системах с контролируемой окружающей атмосферой и температурой. В работе использовался **комплекс современных методов:** растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), рентгенофазовый анализ (РФА), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), ИК-спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения и пропускания в УФ-видимой области, спектрофотометрия растворов в УФ-видимой области, фотолюминесцентная спектроскопия, включая время-разрешенную люминесцентную спектроскопию.

Научная новизна данной работы заключается в следующем:

1. Впервые экспериментально проведено сравнительное систематическое исследование стабильности и процессов деградации гибридных галогеноплюмбатов различных составов и классов в широком диапазоне внешних воздействий.

2. Впервые установлено, что образующиеся в ходе фотоллиза гибридных йодоплюмбатов полийодиды метиламмония и формамидиния, находящиеся в форме низкотемпературных расплавов, могут проявлять высокую коррозионную активность по отношению как к самому гибриднему перовскиту, так и к другим материалам солнечного элемента.

3. Впервые установлены особенности фазообразования при химической коррозии золотого и медного электродов с участием полииодидных продуктов фотолиза перовскита, в том числе обнаружены новые фазы гибридных йодометаллатов метиламмония $MA_2Au_2I_6$ и $MACu_2I_3$.

4. Впервые установлена зависимость термической и фотохимической стабильности слоистых галогеноплюмбатов от толщины перовскитоподобного слоя n на примере фаз $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$). На основании экспериментальных данных впервые адаптирована модель фотохимической деградации слоистых галогеноплюмбатов к структурным и физико-химическим особенностям данных соединений.

5. Впервые предложена обобщенная модель фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов в окислительной и инертной средах, отличающаяся от существующих моделей учетом важнейшего экспериментально обнаруженного в работе фактора образования в качестве промежуточных продуктов молекулярного йода и полииодидов.

6. Предложены оригинальные подходы к повышению стабильности светопоглощающего слоя на основе гибридных перовскитов за счет химической модификации их поверхности и/или объема органическими моно- и полифункциональными молекулами, включающими функциональные группы $-NH_3^+$, $-COO^-$ и др.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Взаимосвязь химического состава основных продуктов фотохимической и термической деградации гибридных йодоплюмбатов, фазового состава йодоплюмбатов и парциального давления кислорода.

2. Методика и результаты сравнительного тестирования фотохимической и термической стабильности гибридных галогеноплюмбатов различного состава.

3. Зависимость термической и фотохимической стабильности слоистых галогеноплюмбатов от толщины перовскитоподобного слоя n и типа окружающей атмосферы на примере фаз $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$).

4. Особенности фазообразования при коррозии золотого и медного электродов при взаимодействии с полииодидными продуктами фотолиза гибридных перовскитов.

5. Обобщенная модель фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов, учитывающая формирование полииодидов и влияние парциального давления кислорода.

6. Подходы к повышению стабильности светопоглощающего слоя на основе гибридных перовскитов $APbI_3$ за счет химической модификации поверхности рядом органических молекул, включая мельдоний, L-карнитин и иодид 1,4-бутандиамония.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа материалов, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, а также сопоставлением некоторых полученных в работе данных с опубликованными результатами работ других авторов, выполненных для аналогичных систем.

Практическая значимость работы:

1. Предложены пути предотвращения коррозии металлических электродов из золота и меди за счет нанесения подслоя материала, химически инертного к продуктам фотолиза перовскита и блокирующего диффузию полииодидов и йода внутри ПСЭ, в частности, трет-бутилзамещенных фталоцианинов меди и политриариламина,

продемонстрировавших повышенную химическую устойчивость по отношению к полииодидам.

2. Результаты исследования взаимодействия лазерного излучения с гибридными йодоплюмбатами могут быть применены к оптимизации технологии лазерной резки пленок перовскита при сборке солнечных панелей, в частности, предложен эффективный подход по увеличению пространственного разрешения процедуры резки пленок перовскита благодаря использованию инертного газа в области локального облучения материала.

3. На основе спектроскопии фотолюминесценции предложен универсальный протокол тестирования фотостабильности пленок светопоглощающего материала. Данный протокол позволяет анализировать процессы деградации гибридных перовскитов под действием света и нагрева в зависимости от окружающей атмосферы и параметров облучения, а также проводить сравнительную оценку фотостабильности пленок гибридных перовскитов различного состава и предыстории.

4. Определены наиболее стабильные к свету представители семейства слоистых йодоплюмбатов $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ с $n \geq 3$. Также установлен наиболее оптимальный подход к увеличению стабильности гибридных йодоплюмбатов $APbI_3$ с сохранением высоких КПД ПСЭ, основанный на поверхностной пассивации пленок перовскита бифункциональными органическими молекулами.

Личный вклад автора. Все представленные результаты получены при непосредственном участии автора работы. Личный вклад автора состоит в подготовке образцов, в обработке полученных данных, их анализе, систематизации, а также в подготовке публикаций. Съемка изображений РЭМ и спектров РСМА проводилась автором самостоятельно на электронном микроскопе Zeiss Supra 40 в ИОНХ им. Курнакова РАН. Исследование образцов методом спектроскопии КР (InVia, Renishaw, ЦКП ФНМ) также проводилось автором самостоятельно. Исследование образцов методом спектроскопии КР в ИК-диапазоне (Ramanscope III с RFS-100 рамановским спектрометром, Берлин, Германия) проводилось в сотрудничестве с Anastasia Kraskov на базе Технического Университета Берлина. Съемка дифрактограмм на приборе Bruker Advance D8 (ИОНХ им. Курнакова РАН) проводилась автором самостоятельно, а также в сотрудничестве с Петровым А.А., Беличем Н.А., Фатеевым С.А. и Ворониным О.С. Сборка перовскитных солнечных элементов и тестирование их фотостабильности проводились в сотрудничестве с Беличем Н.А., Ивлевым П.А. и Пустоваловой А.А. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие А.С. Тутанцев, Е.М. Немыгина и А.К. Москаленко под руководством автора.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации опубликованы в 11 работах, в том числе в 4 статьях в зарубежных научных журналах, входящих в список ВАК, и в 7 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Результаты работы представлены на конференциях I, II и III Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference MAPPIC (Москва, Россия, 2019-2021 гг.), 5th EUCHEMS Inorganic Chemistry Conference EICC-5 (Москва, Россия, 2019), VIII Конференция Молодых Ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2018), XXV и XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия, 2018, 2019 гг.).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 217 страницах машинописного текста, включая 10 приложений, 130 иллюстраций, 15 таблиц и список цитируемой литературы из 327 наименований. Работа состоит из введения, обзора

литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлены объекты и методы исследования, отмечены научная новизна и практическая значимость работы, степень достоверности и апробация полученных результатов, а также личный вклад автора.

В **литературном обзоре** проанализировано место перовскитных солнечных элементов среди различных типов однопереходных СЭ, а также рассмотрены структурные и физико-химические свойства гибридных йодоплюмбатов, включая класс слоистых перовскитоподобных соединений. Описана структура и принципы работы ПСЭ, рассмотрены основные условия эксплуатации и их влияние на стабильность, а также критерии оценки стабильности перовскитных солнечных элементов. Особое внимание уделено стабильности и механизмам деградации гибридных йодоплюмбатов под действием влажности, повышенной температуры, окислительной атмосферы и видимого света. Наиболее подробно рассмотрены возможные фотохимические процессы, протекающие в перовскитном материале, а также приведены достоинства и недостатки различных методов характеристики, наиболее применимых для анализа фотохимической стабильности гибридных йодоплюмбатов. Также рассмотрены наиболее перспективные подходы к повышению долговременной стабильности ПСЭ и современное состояние этой области. В завершении литературного обзора сформулированы основные нерешенные проблемы в области перовскитной фотовольтаики и детализированы задачи проводимого исследования.

В **экспериментальной части** описаны методики синтеза гибридных перовскитов и их модификации, методики сборки ПСЭ, методы характеристики материалов, а также протоколы тестирования стабильности перовскитов и ПСЭ на их основе.

Синтез порошков и пленок гибридных йодоплюмбатов $APbX_3$ (где $A = MA, FA, Cs$; $X = I, Br$) и слоистых соединений $A_{2/q}(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (где $A^{q+} = BA^+, BDA^{2+}$) растворным методом проводили из 0.7–1.2М растворов соответствующих галогенидов в диметилформамиде. Пленки получали нанесением на вращающуюся подложку со скоростью 5000-6000 об/мин и добавлением избытка неполярного растворителя (хлорбензол) на стадии кристаллизации пленки. Полученные пленки отжигали при 100-150°C в течение 10-30 мин. В случае проведения объемной химической модификации перовскитов $APbI_3$ необходимое количество BAI или $BDAI_2$ добавляли в раствор перовскита, процедура нанесения пленки сохранялась. При проведении поверхностной пассивации раствор мельдония или L-карнитина в изопропанол (0.25-1 мг/мл) наносили на поверхность пленки перовскита во время ее вращения со скоростью 4000 об/мин, после чего проводили кратковременный нагрев материала при 100°C в течение 5 мин. Также в работе получали жидкие полийодидные расплавы MAI_x путем смешивания порошков MAI и I_2 . Взаимодействие MAI_x с металлическим золотом и медью проводили путем нанесения трафаретной печатью расплава на поверхность металла, полученный образец многократно промывали хлорбензолом. Фазу $MA_2Au_2I_6$ получали твердофазным синтезом смеси $MAI + Au + I_2$ в соотношении 1:1:1 в запаянной ампуле при 150°C.

Сборку перовскитных солнечных элементов с архитектурой FTO/SnO₂/перовскит/spiro-OMeTAD/Au проводили в несколько этапов: очистка и

травление подложек FTO, нанесение электрон-проводящего слоя SnO₂ методом химического осаждения из раствора SnCl₂·2H₂O и мочевины, последовательное растворное нанесение пленок перовскита и дырочно-проводящего материала spiro-OMeTAD, вакуумное напыление золотого противоэлектрода, герметизация устройства путем последовательного вакуумного напыления 150-200 нм MoO₃ и заклеивания элемента фотоотверждаемым полимером и стеклом.

Для характеристики полученных материалов, а также исследования их стабильности в работе использовали **комплекс методов**, в число которых входит рентгенофазовый анализ (РФА), растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), спектроскопия КР и ИК, оптическая спектроскопия поглощения и люминесценции, а также термогравиметрический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией. Характеризацию ПСЭ проводили под симулятором солнечного света AM 1.5G при помощи измерительной станции, подключенной к источнику-измерителю Keithley, регистрирующему ВАХ каждого элемента в диапазоне от 1.2В до -0.05В.

Определение продуктов «фототермического» разложения гибридных перовскитов, а также исследование динамики деградации проводили спектроскопией КР с использованием преимущественно зеленого возбуждающего лазера (514 нм, удельная мощность в точке фокусировки ~ 10⁵ Вт/см²). Исследование процессов деградации под действием лазерного излучения проводили как на порошках, так и на пленках перовскита, а также варьировали тип окружающей атмосферы (инертная или окислительная) и объем доступного пространства. Для анализа динамики процессов распада перовскита проводили последовательную регистрацию спектров КР в одной точке с одинаковым временем накопления. Область локального разрушения пленки также анализировали методами РЭМ и РСМА.

Исследование фотостабильности перовскитов разного состава при облучении видимым светом по всей площади образца проводили двумя методами. В первом случае облучение образцов проводили в среде неполярного растворителя (декан), а выделяющиеся йодсодержащие продукты разложения детектировали с помощью спектрофотометрии раствора. С помощью данного подхода анализировали динамику фотохимического образования молекулярного йода в зависимости от состава перовскита и внешних условий воздействия. Пленки перовскита дополнительно анализировали методами РФА, РСМА и РЭМ. Для отслеживания изменения функциональных свойств материала в процессе его деградации был предложен протокол сравнительного тестирования стабильности пленок перовскита на основе спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ). В качестве фактора внешнего воздействия выступали синий свет (450 нм, 100 мВт/см²) или нагрев до 100°C. Периодическую съемку спектров ФЛ проводили со статистическим усреднением по нескольким точкам каждого образца. С помощью данного протокола проводилось сравнение устойчивости сигнала ФЛ перовскитов разного состава, включая пассивированные образцы и слоистые йодоплюмбаты. Также проводили анализ влияния химического состава окружающей атмосферы (сухой воздух (~2*10⁵ ppm O₂), 99.99% Ar (~100 ppm O₂) и атмосфера инертного перчаточного бокса с системой очистки (< 10 ppm O₂)), а также объема доступного пространства на деградацию гибридных йодоплюмбатов.

Для изучения фотостабильности ПСЭ герметизированные устройства помещали под непрерывное облучение источником белого света мощностью 100 мВт/см² в режиме открытой цепи и периодически измеряли КПД устройств.

В **обсуждении результатов** описаны результаты исследования химической коррозии вспомогательных слоев солнечного элемента продуктами фотохимической деградации гибридных галогенидных перовскитов, после чего анализировали особенности фотоиндуцированного разложения перовскитов в зависимости от окружающей среды, параметров электромагнитного излучения и химического состава галогеноплюмбата, включая определение основных продуктов распада. В заключении сформулирована обобщающая модель фотохимической деградации гибридных галогеноплюмбатов различного состава и размерности кристаллической структуры, а также предложены подходы по увеличению фотохимической стабильности светопоглощающего материала в составе ПСЭ.

Исследование стабильности материалов ПСЭ к продуктам распада перовскита

Одним из факторов деградации перовскитных солнечных элементов является химическая коррозия материалов ПСЭ при контакте с продуктами разложения светопоглощающего перовскитного материала. Проведено исследование процессов химической коррозии золотого и медного электродов, а также ряда электрон- и дырочно-проводящих слоев полийодидными продуктами деградации гибридного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, фотохимическое образование которых впервые обнаружено в данной работе.

В ходе исследования смеси перовскита MAPbI_3 и золота методом РФА после длительного облучения ультрафиолетом обнаружено образование неизвестной фазы (Рисунок 1). В результате прямого взаимодействия металлического золота с полийодидным расплавом MAI_3 происходит образование соединения черного цвета,

более детальный анализ которого спектроскопией КР и ИК выявил наличие структурных элементов $[\text{Au}^{(+1)}\text{I}_2]^-$ и $[\text{Au}^{(+3)}\text{I}_4]^-$ с характерными модами колебаний на 113 и 130 см^{-1} для $[\text{Au}^{+3}\text{I}_4]^-$ и на 148 см^{-1} для $[\text{Au}^{+1}\text{I}_2]^-$ (Рисунок 2(а)), а также наличие органического катиона метиламмония с набором колебаний в диапазоне 800–3400 см^{-1} . Рентгенофазовый анализ выявил прямое сходство дифрактограммы данного соединения с фазой $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$, обладающей

перовскитоподобной кристаллической структурой, что свидетельствует об образовании аналогичной фазы состава $\text{MA}_2\text{Au}_2\text{I}_6$. Параметры решетки йодоаурата метиламмония после уточнения: $a = b = 8.457 \pm 0.009 \text{ \AA}$, $c = 12.42 \pm 0.01 \text{ \AA}$, пространственная группа $I4/mmm$ (Рисунок 2(б)). Для сравнения параметры решетки $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ составляют $a = b = 8.284 \text{ \AA}$, $c = 12.092 \text{ \AA}$, пространственная группа $I4/mmm$.

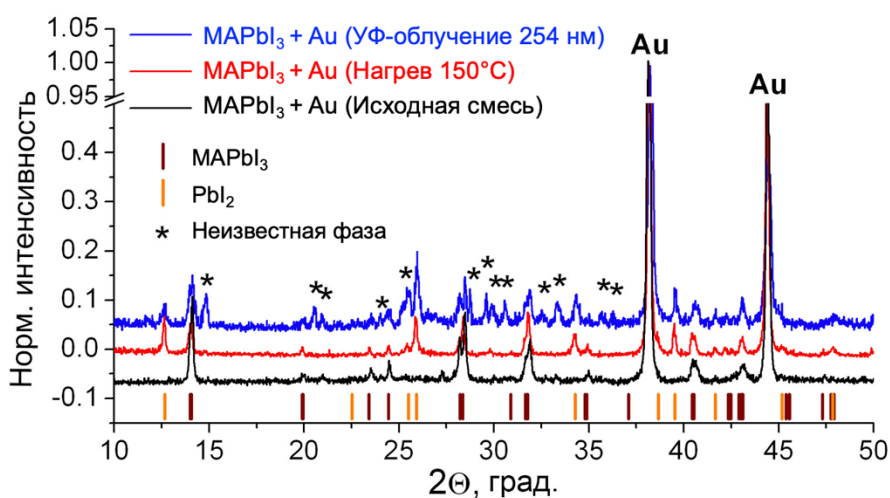


Рисунок 1. Дифрактограммы смеси $\text{MAPbI}_3 + \text{Au}$ до и после длительного воздействия высокой температуры и УФ-света. Знаком «*» обозначены рефлексы, относящиеся к неизвестному продукту деградации образца после воздействия УФ.

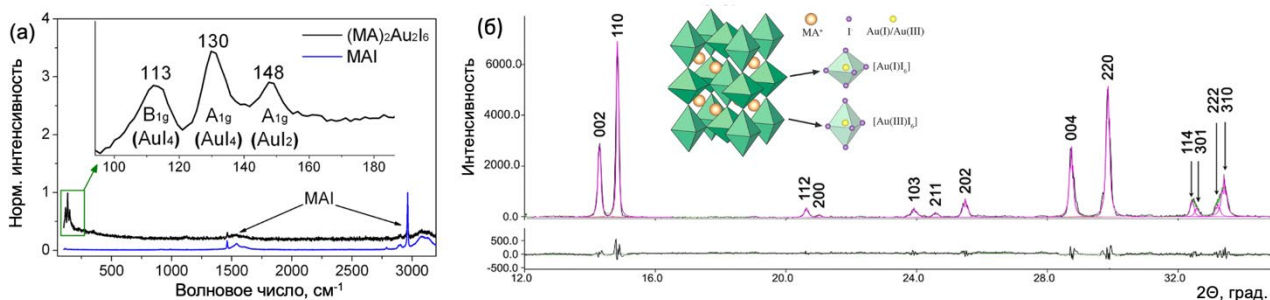


Рисунок 2. (а) Спектры КР продукта взаимодействия золота с расплавом MAI_3 , а также иодида метиламмония MAI . (б) Порошковая дифрактограмма образца $\text{MA}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ после твердофазного синтеза в ампуле. На вставке приведена модель кристаллической структуры $\text{MA}_2\text{Au}_2\text{I}_6$.

Сопоставление дифрактограмм фазы $\text{MA}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ и смеси $\text{MAPbI}_3 + \text{Au}$ после длительного облучения УФ-светом выявило совпадение рефлексов (Рисунок 3(а)) и подтвердило гипотезу об образовании полииодидов при фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов согласно схеме на рисунке 3(б).

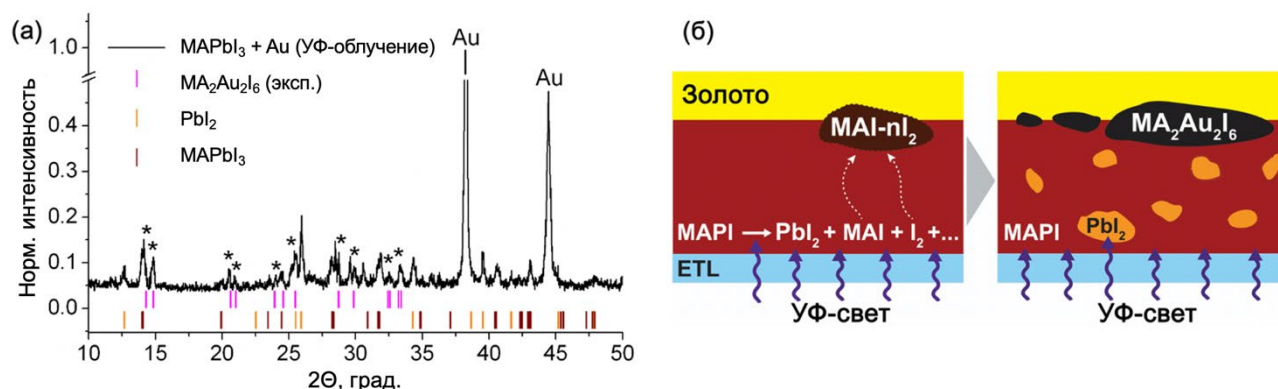


Рисунок 3. (а) Дифрактограмма смеси $\text{MAPbI}_3 + \text{Au}$ после 10 часов облучения УФ-светом с относительным положением рефлексов фазы $\text{MA}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ (розовые линии) и рефлексов неизвестного ранее продукта деградации (*). (б) Схематичное изображение фотохимической деградации гибридного перовскита и коррозии золотого электрода.

Основываясь на предложенном механизме коррозии золотого электрода, было проведено дополнительное исследование особенностей химической деградации медного электрода – более дешевого и доступного аналога золота. Согласно данным РФА в процессе коррозии меди полииодидным расплавом MAI_x вне зависимости от его стехиометрии происходит

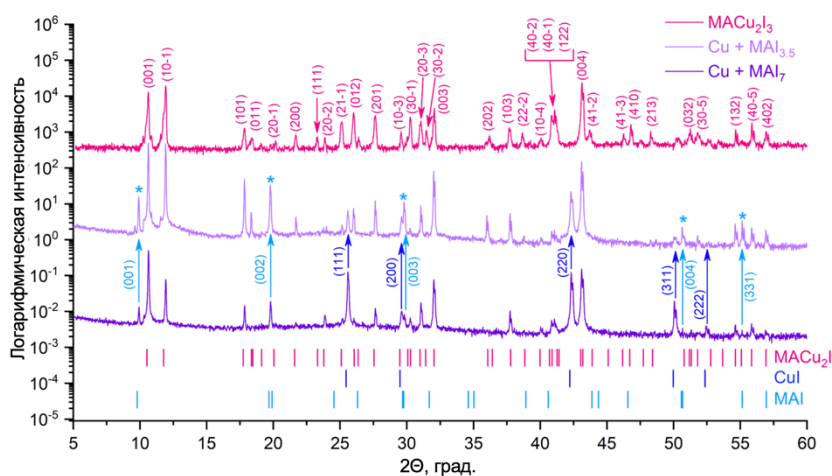


Рисунок 4. Дифрактограммы пленок меди после взаимодействия с $\text{MAI}_{3.5}$ (сиреневый) и MAI_7 (фиолетовый), а также РФА фазы MACu_2I_3 (розовый).

образование двух основных продуктов: иодида меди (I) и йодокупрата метиламмония MASCu_2I_3 (Рисунок 4).

Обнаружено, что добавление в систему иодида свинца – основного продукта деградации гибридных йодоплюмбатов, приводит к перераспределению компонентов в сторону кристаллизации более термодинамически стабильной смеси $\text{CuI} + \text{MAPbI}_3$, чем смесь фаз $\text{MASCu}_2\text{I}_3 + \text{PbI}_2$ (Рисунок 5). Данный эффект усиливается при повышении температуры смеси до 100°C . При рассмотрении трехкомпонентных систем Cu-MAI-I_2 и Pb-MAI-I_2 , можно заметить сходство их химических свойств: галогениды обоих металлов (CuI и PbI_2) формируют гибридные соединения с метиламмонием (MASCu_2I_3 и MAPbI_3), которые

имеют тенденцию к взаимодействию с молекулярным йодом, образуя полийодидный расплав метиламмония MAI_x . Объединенная четырехкомпонентная система $\text{Cu-PbI}_2\text{-MAI-I}_2$ имеет, в свою очередь, интересную особенность – наличие так называемого «химического йодного насоса», то есть преимущественного транспорта йода от обогащенных по йоду областей (полийодидный расплав, область деградации перовскита и т.д.) к металлической меди с образованием CuI . Вовлечение в данный процесс катионов метиламмония может сдвигать равновесие в сторону образования MASCu_2I_3 .

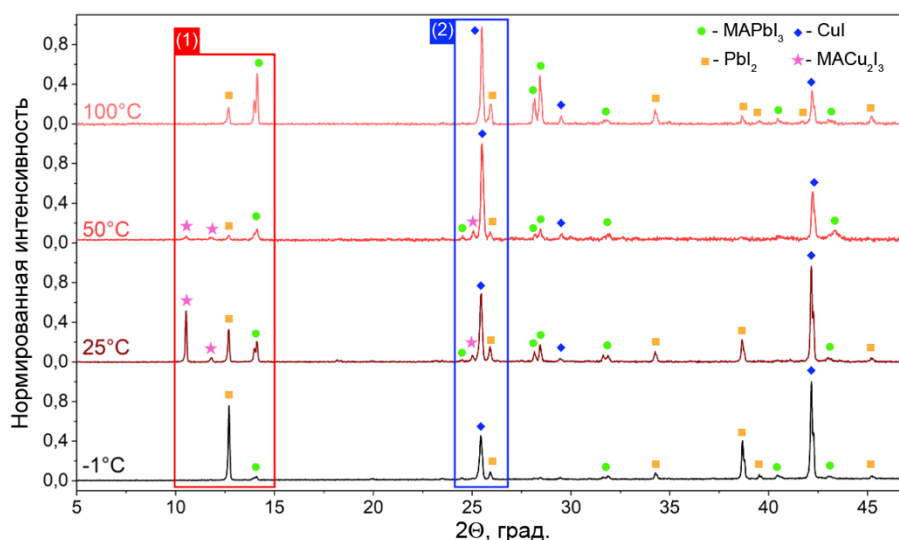


Рисунок 5. Дифрактограммы смеси $\text{Cu+MAI}_7+\text{PbI}_2$ при различной температуре (-1 , 25 , 50 и 100°C). Маркерные обозначения фаз указаны на вставке.

В отличие от узкозонного продукта коррозии золотого электрода $\text{MA}_2\text{Au}_2\text{I}_6$, который может выступать в качестве ловушки носителей заряда в устройстве, образование широкозонного дырочно-проводящего CuI в процессе коррозии медного электрода является потенциальным преимуществом системы благодаря возможности сохранения электронного транспорта в устройстве с частично разрушенным слоем органического дырочно-проводящего материала без возникновения короткого замыкания.

Определение продуктов деградации йодоплюмбатов методом спектроскопии КР

В данной работе показано, что спектроскопия КР является подходящим *in-situ* методом анализа процессов, протекающих в гибридных йодоплюмбатах под действием лазерного излучения, включая определение выделяющихся продуктов. Важным аспектом при исследовании взаимодействия гибридных йодоплюмбатов с фокусированным лазерным излучением является разделение термического и фотохимического вкладов в общий процесс разрушения материала. Путем варьирования длины волны возбуждающего лазера было обнаружено, что перовскиты различного состава (MAPbI_3 и MAPbBr_3) подвергаются локальной деградации только в случае выполнения условия $E_{hv}(\text{лазер}) > E_g(\text{перовскит})$. Для MAPbI_3 разрушающим

действием обладают все лазеры с длиной волны $\lambda < 850$ нм, в то время как для MAPbBr_3 пороговое значение длины волны составляет около 600 нм.

При регистрации спектров КР с использованием двух разных возбуждающих лазеров было показано, что в случае ИК-лазера (1064 нм) деградации MAPbI_3 не происходит, при этом в спектре КР наблюдается комбинация уширенных колебательных мод в области волновых чисел 60-300 см^{-1} , соответствующих решеточным колебаниям связей Pb-I (Рисунок 6(б)). В свою очередь, возбуждение перовскита зеленым лазером приводит к возникновению в спектрах КР колебаний на 108, 144, 168, 232 и 334 см^{-1} , что соответствует колебаниям полииодид-аниона I_3^- и молекулы I_2 в составе высших полииодидов I_n^- (Рисунок 6(а)). Данный спектр практически идентичен спектру КР полииодидного расплава MAI_3 с характерными колебательными модами (Рисунок 6(в)). Таким образом, межзонное поглощение видимого света приводит к фотохимической генерации молекулярного йода и полииодидов в процессе деградации MAPbI_3 и его аналогов состава $\text{MA}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3$, FAPbI_3 , $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_{2.25}\text{Br}_{0.75}$ и $\text{Cs}_{0.05}\text{MA}_{0.15}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.5}\text{Br}_{0.5}$, что также было продемонстрировано по результатам спектроскопии КР в рамках данной работы.

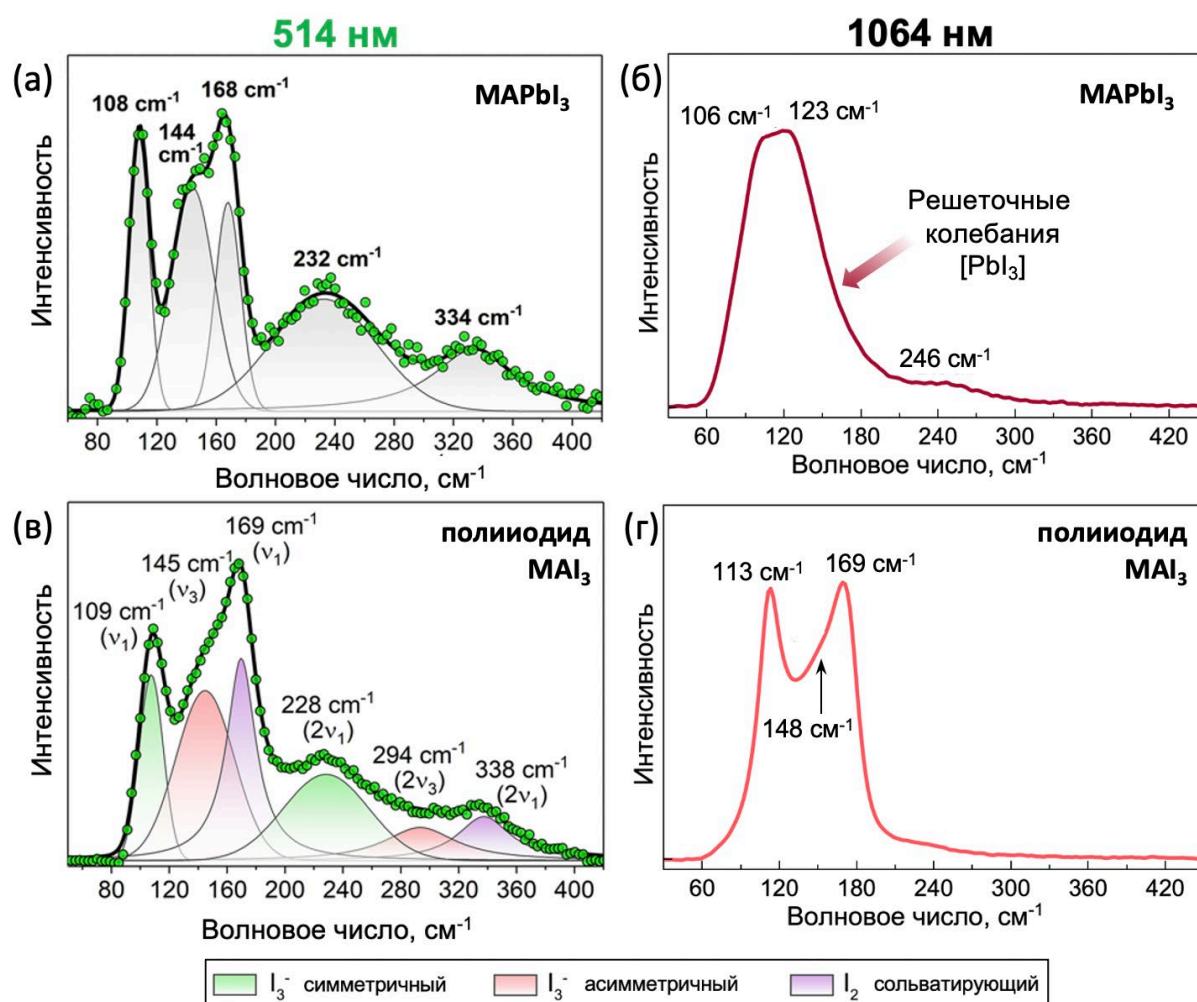


Рисунок 6. Спектры КР перовскита MAPbI_3 (а, б) и полииодида MAI_3 (в, г), снятые на возбуждающем лазере 514 нм (а, в) и 1064 нм (б, г).

Важно отметить, что данные спектры КР получены при исследовании порошков перовскита в герметично закрытой инертной атмосфере. В работе также проведено исследование влияния окружающей атмосферы на динамику деградации и

образующиеся продукты разложения пленок гибридных йодоплюмбатов. Показано, что открытая окислительная атмосфера ведет к образованию оксида свинца (II), наиболее интенсивное колебание которого в спектре КР находится около 136 см^{-1} (Рисунок 7(г-е)). Помимо PbO , в спектрах КР пленок MAPbI_3 также наблюдаются колебательные моды йодида свинца на $96, 108$ и 212 см^{-1} и полийодидов на $108, 143$ и 168 см^{-1} (пик на $\sim 108\text{ см}^{-1}$ одновременно соответствует PbI_2 и I_3^- , что затрудняет его интерпретацию). Отличие спектров КР порошков и пленок перовскита связано с образованием большего количества жидких полийодидов и молекулярного йода в объемном кристалле перовскита, чем в пленке, из-за чего происходит перекрывание сигнала от образующегося в процессе деградации PbI_2 . Проведение последовательного облучения пленки MAPbI_3 в потоке инертного газа позволяет избежать образования PbO и способствует удалению других продуктов деградации (I_2 , MAI_x , CH_3NH_2 и др.) посредством их испарения или фотолиза (в случае PbI_2) (Рисунок 7(а-в)). Ограничение доступного объема атмосферы, напротив, способствует значительному замедлению динамики деградации перовскита с сохранением исходной интенсивности спектра КР (Рисунок 7(ж-и)).

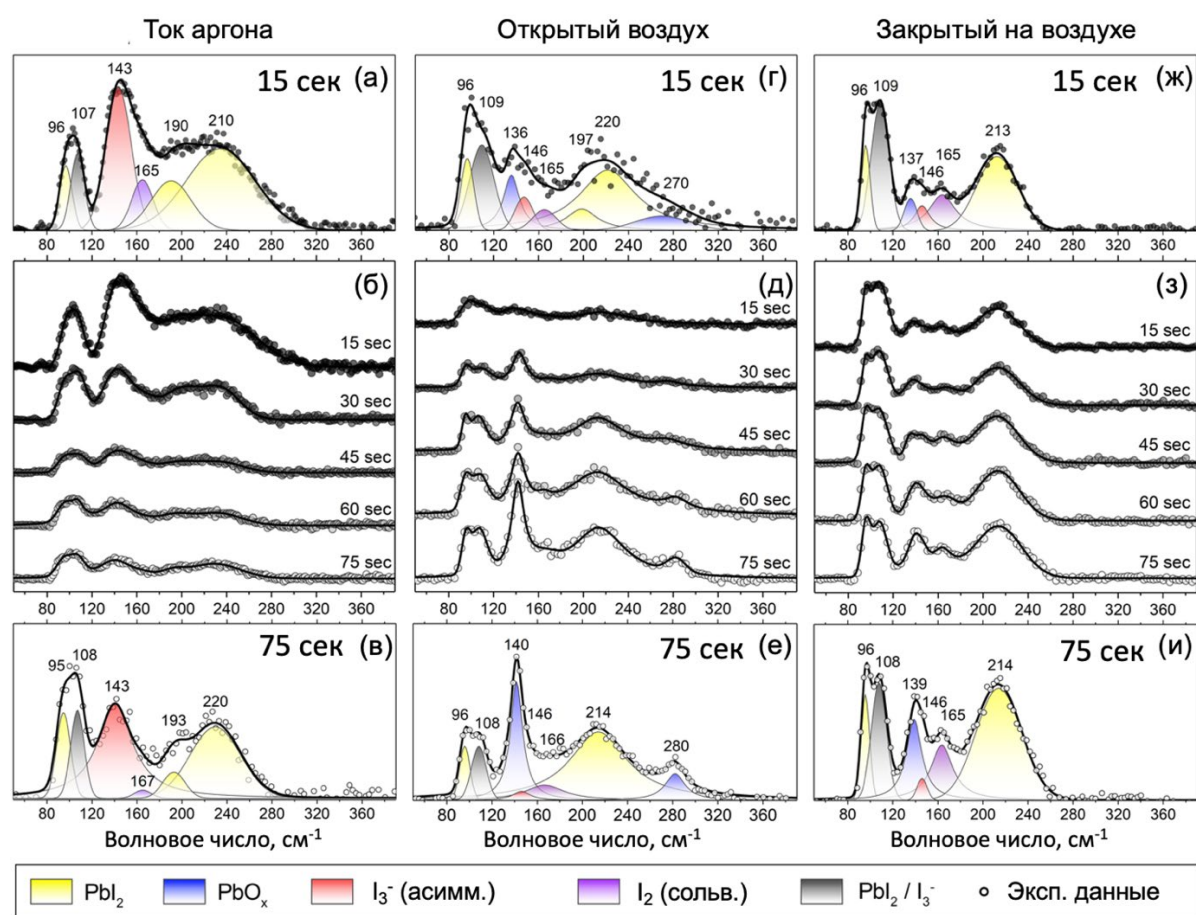


Рисунок 7. Серия последовательно снятых в одной точке спектров КР с пленки MAPbI_3 в условиях потока аргона (а-в), открытого воздуха (г-е) и закрытой воздушной атмосферы (ж-и). Время накопления каждого спектра 15 сек, длина волны лазера 514 нм. Первый и последний спектр в каждой серии был разложен на компоненты функциями Гаусса и Лоренца. Каждый тип колебаний обозначен соответствующим цветом.

Объем доступного пространства также влияет на морфологию и элементный состав пленки перовскита в области экспонирования лазером (Рисунок 8). Помимо

глубокого локального разрушения пленки MAPbI_3 в точке фокусировки лазера, вокруг «кратера» диаметром $\sim 2-4$ мкм наблюдается радиальное разрушение исходной морфологии пленки. Величина данного разрушения значительно возрастает в условиях закрытой атмосферы (радиус области поражения > 12 мкм, Рисунок 8(в)) и практически исчезает в случае потока инертного газа (Рисунок 8(а)), что говорит о тенденции летучих продуктов распада вступать во вторичное взаимодействие с окружающим перовскитом, приводя к возникновению новых очагов разрушения на значительном расстоянии от точки воздействия лазера. Профиль распределения галогенид-анионов при этом согласуется с наблюдаемой морфологией, демонстрируя рост содержания йода в пленке при удалении от центра «кратера». Наблюдаемые процессы представляет практический интерес для оптимизации технологии лазерной резки гибридных йодоплюмбатов, широко используемой при сборке модулей тонкопленочных солнечных батарей.

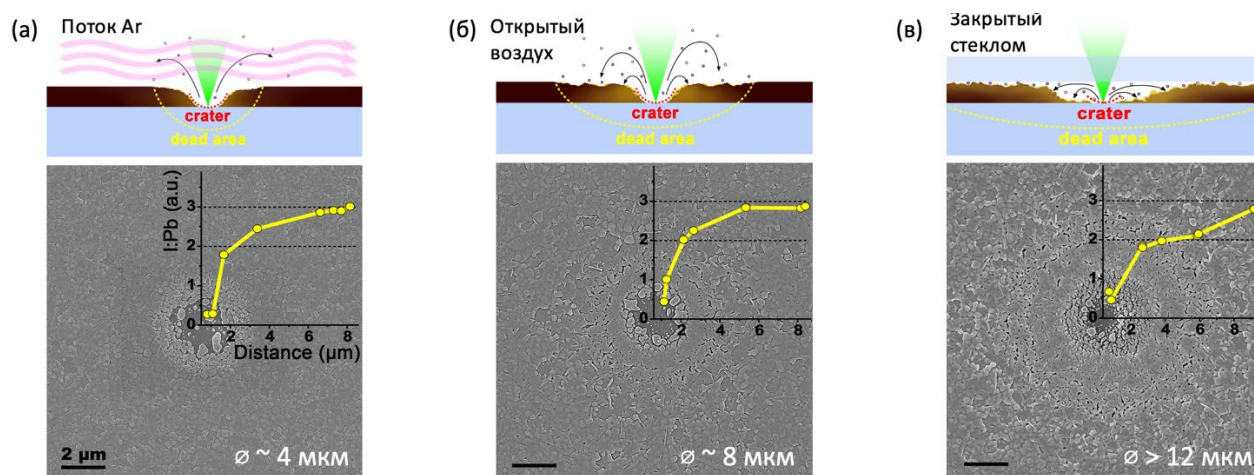


Рисунок 8. Изображения РЭМ пленки MAPbI_3 после однократного воздействия зеленого лазера в условиях потока аргона (а), открытого воздуха (б) и закрытой воздушной атмосферы (в). На вставках приведены профили распределения соотношения элементов I:Pb на разном удалении от центра «кратера». Сверху над каждой микрофотографией даны схематичные изображения протекающих процессов локальной деградации пленки перовскита в зависимости от объема доступного пространства.

Исследование особенностей фотохимической деградации перовскитов APbX_3 и разработка протокола тестирования их стабильности

Поскольку одним из продуктов фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов является молекулярный йод, в данной работе было предложено использовать абсорбционную спектрофотометрию неполярного растворителя (декана) над пленкой перовскита для определения глубины протекания фотолиза перовскитов различного состава. В ходе облучения порошка или пленки перовскита видимым светом наблюдается рост пика поглощения при 520 нм и постепенное окрашивание растворителя в фиолетово-пурпурный цвет, пленка перовскита при этом постепенно обесцвечивается (Рисунок 9(а)). После полуколичественной оценки доли выделившегося йода из образцов перовскита состава MAPbI_3 и $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$ обнаружено, что йодоплюмбат метиламмония подвергается значительно более интенсивной фотодеградации, чем смешаннокатионный йодоплюмбат формамидиния-

цезия. Данные РСМА также подтверждают наблюдаемую закономерность, демонстрируя снижение содержания галогена в обоих материалах (Рисунок 9(б)).

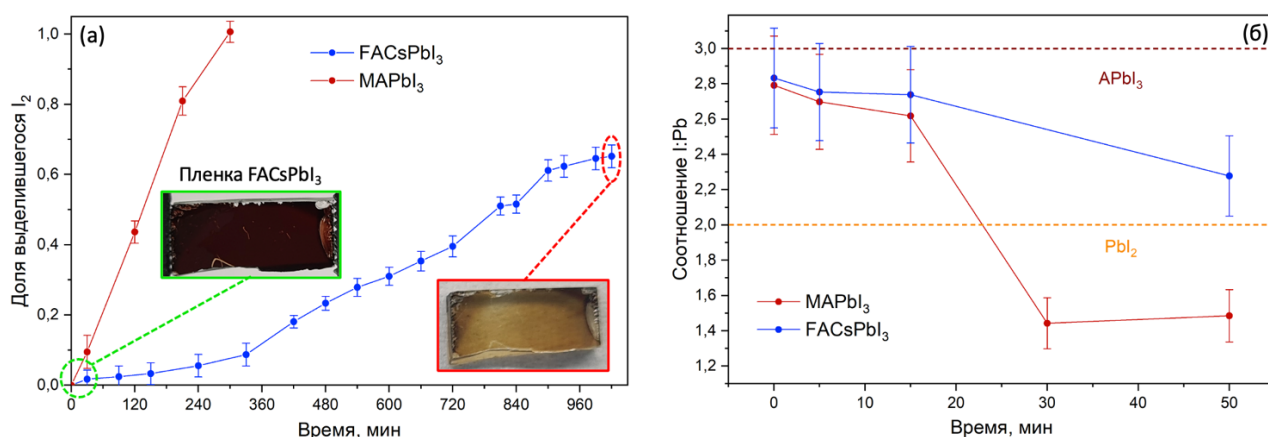


Рисунок 9. Зависимость доли выделившегося йода (а) и соотношения элементов I:Pb (б) от времени облучения пленок MAPbI₃ (красный) и FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃ (синий) в среде декана. На вставке в (а) приведены фотографии пленки FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃ до и после облучения.

Проведен анализ влияния содержания кислорода в окружающей атмосфере (< 10 ppm, ~100 ppm или ~2*10⁵ ppm O₂) на механизм и скорость протекающих процессов фотохимической деградации. Согласно результатам РФА присутствие даже 100 ppm кислорода в атмосфере (0,01% O₂ в аргоне) ведет к образованию фазы PbI₂ в качестве основного продукта фотолиза MAPbI₃ (Рисунок 10(а)), в то время как облучение перовскита в течение 86 ч в атмосфере, содержащей < 10 ppm кислорода, приводит к образованию металлического свинца (Рисунок 10(в)). Данные наблюдения подтверждаются изменением внешнего вида пленок: при облучении в окислительной среде перовскит локально деградирует до фазы PbI₂ желтого цвета; в случае инертной атмосферы окраска пленок практически не меняется (вставки на рисунке 10(в, г)). Фотолюминесцентные свойства гибридных перовскитов также ключевым образом зависят от типа атмосферы: в случае локального образования PbI₂ в окислительной среде интенсивность сигнала ФЛ снижается только в областях фазового перехода, в то время как области пленки исходного темного цвета сохраняют начальный уровень сигнала ФЛ (Рисунок 10(б)). Совсем иначе меняются свойства перовскитов различного катионного состава в условиях облучения в среде с содержанием O₂ < 10 ppm: во всех случаях происходит падение интенсивности ФЛ вплоть до нулевых значений, что вероятнее всего обусловлено образованием кластеров металлического свинца, выступающих в роли центров безызлучательной рекомбинации в материале (Рисунок 10(г)).

При этом важно отметить, что в отличие от результатов фотометрии неполярного растворителя и данных РСМА, спектроскопия ФЛ воспроизводимо в нескольких экспериментах подряд демонстрирует более высокую устойчивость люминесцентных свойств перовскита MAPbI₃ к воздействию видимого света, в то время как смешаннокатионные составы на основе формамидиния (FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃, MA_{0.25}FA_{0.75}PbI₃) показывают сильное снижение ФЛ уже после 24 часов облучения. Присутствие примеси PbI₂ в MA_{0.25}FA_{0.75}PbI₃ не влияет на характер и скорость падения сигнала ФЛ перовскита (Рисунок 10(г)). Иодид свинца является основным продуктом не только окислительного фотолиза, но и термической деградации гибридных йодопломбатов вне зависимости от атмосферы, что позволяет определять истинную

причину деградации перовскита в условиях инертной атмосферы: в случае образования большого количества фазы PbI_2 причиной деградации является термолит, а в случае отсутствия каких-либо примесей или образования металлического свинца основной причиной разрушения перовскита стоит считать фотолиз.

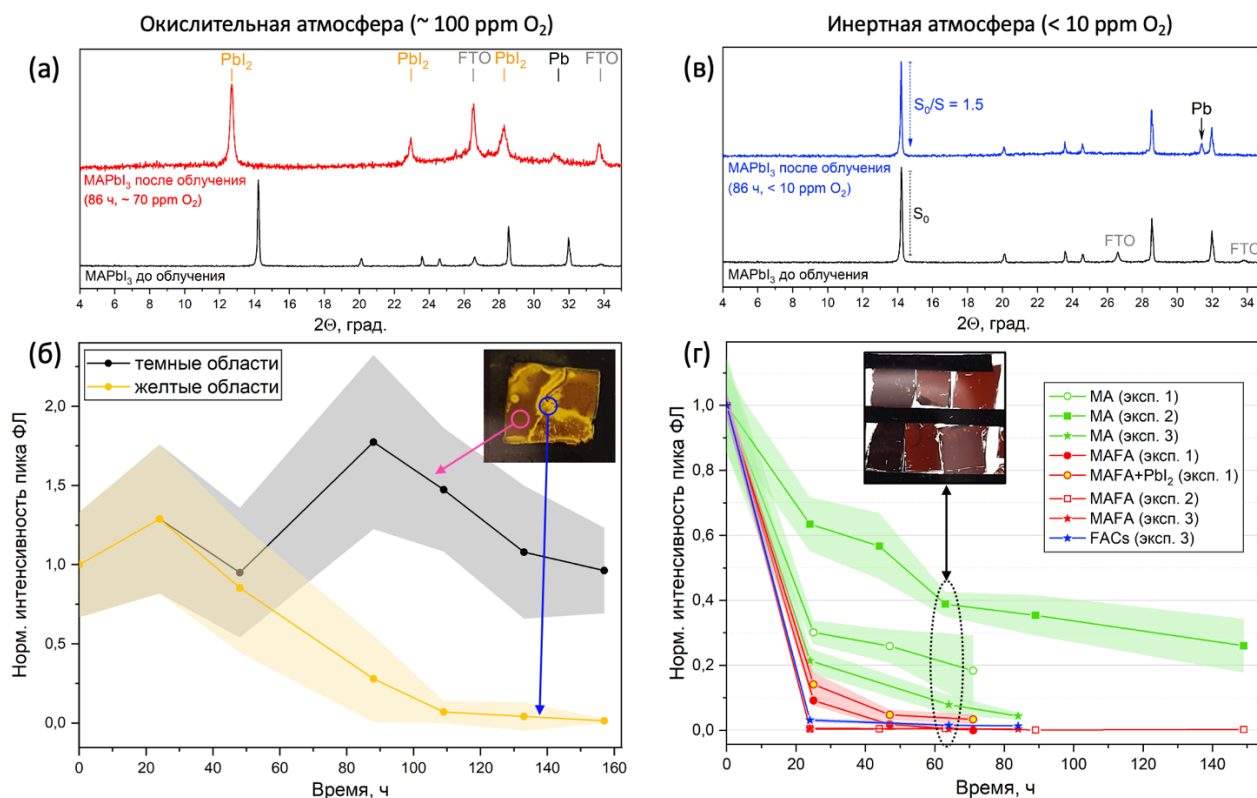


Рисунок 10. (а, в) Дифрактограммы пленок $MAPbI_3$ до и после облучения в атмосфере, содержащей ~100 ppm O_2 (а) и <10 ppm O_2 (в). S_0/S – отношение площадей рефлекса (110) в пленке до (S_0) и после (S) облучения. (б, г) Графики зависимости интенсивности пика ФЛ перовскитов от времени облучения синим светодиодом в окислительной (б) и инертной (г) атмосфере. На вставке в (б) приведена фотография образца $MAPbI_3$ в конце эксперимента с указанием двух типов областей регистрации ФЛ. На вставке в (г) показаны образцы перовскита разного состава спустя 64 ч облучения.

Еще одним немаловажным фактором, впервые обнаруженным в данной работе, является объем доступного пространства, который напрямую влияет на скорость и глубину протекания как фотолиза, так и термической деградации перовскитов. Уменьшение объема атмосферы с «неограниченного» (объем перчаточного бокса) до «нулевого» (герметизированный полимером и стеклом образец) пропорционально замедляет процессы фото- и термодegradации перовскита, что отражается на динамике изменения интенсивности ФЛ (Рисунок 11(а)). Вне зависимости от типа воздействия (облучение светом или нагрев) образцы $MAPbI_3$, не имеющие возможности потери летучих компонентов, демонстрируют практически неизменный уровень сигнала ФЛ в течение минимум 150 часов. Данные РФА согласуются с результатами спектроскопии ФЛ, демонстрируя меньшую глубину деградации при уменьшении объема доступного пространства в ходе эксперимента.

В дополнение к наблюдаемым выше особенностям гибридные йодоплюмбаты также демонстрируют восстановление оптических свойств при выдерживании образцов в темновых условиях на разных стадиях эксперимента по фотостабильности (Рисунок 11(б)), что согласуется с литературными данными о восстановлении КПД

ПСЭ в ночное время. Катионный состав перовскита влияет на глубину протекающих процессов: восстановление интенсивности ФЛ происходит наиболее эффективно в случае MAPbI_3 , в то время как смешаннокатионные составы демонстрируют меньший отклик на внешние условия. В случае FACsPbI_3 наблюдается практически полное отсутствие восстановления ФЛ, а состав MAFAPbI_3 с 25% метиламмония вместо цезия демонстрирует чуть более интенсивный рост ФЛ после выдерживания в темноте, что может указывать на ключевое влияние катиона метиламмония в составе перовскита на способность материала к восстановлению оптических свойств.

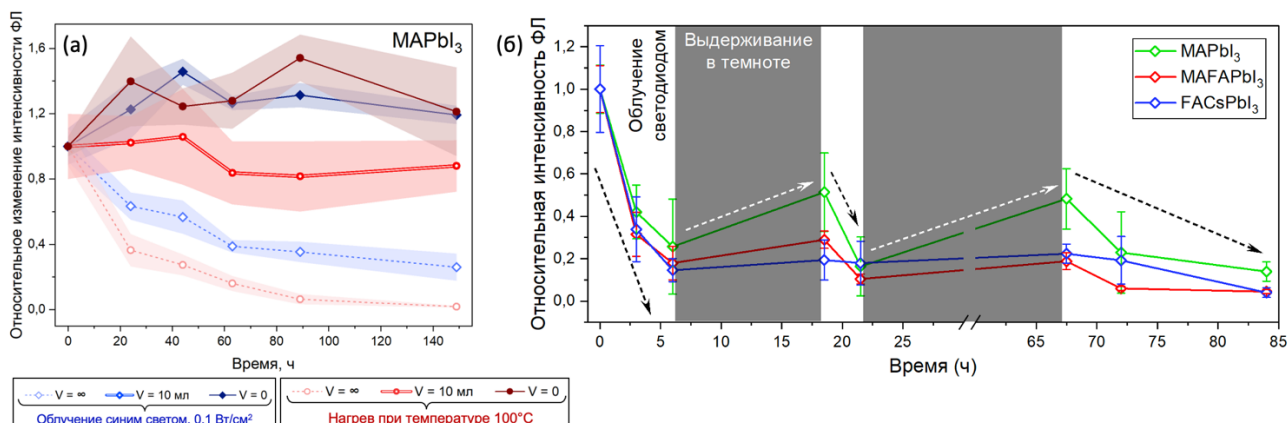
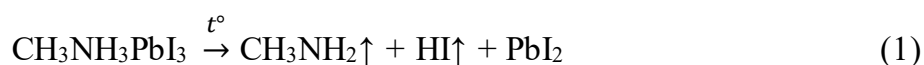


Рисунок 11. (а) Изменение интенсивности ФЛ MAPbI_3 под действием видимого света (синие линии) и нагрева при 100°C (красные линии) в зависимости от объема доступной атмосферы (легенда приведена под графиком). (б) Изменение интенсивности ФЛ перовскитов разного состава в процессе облучения видимым светом (белые области) и выдерживания в темноте (серые области).

Модель фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов

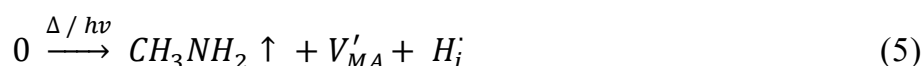
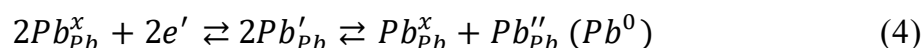
Основываясь на полученных и описанных в предыдущих разделах экспериментальных данных, можно сформулировать основные особенности и стадии фотохимической, а также термической деградации гибридных йодоплюмбатов в зависимости от состава материала, типа окружающей атмосферы и условий внешнего воздействия. Включение в данное рассмотрение механизма термической деградации обусловлено в первую очередь возможностью одновременного протекания процессов фотолиза и термолиза из-за неизбежного нагрева гибридных перовскитов при поглощении видимого света по причине сильного электрон-фононного взаимодействия в данном классе материалов.

Основным твердофазным продуктом термического распада гибридных галогеноплюмбатов различного катионного состава является галогенид свинца, формирование которого сопровождается выделением летучих продуктов, таких как метиламин, аммиак, галогеноводород и др. Согласно полученным данным ТГА-МС в случае термолиза MAPbI_3 происходит выделение метиламина и йодоводорода согласно реакции:



При этом одной из важнейших особенностей гибридных перовскитов является их способность останавливать процесс термической деградации материала в условиях отсутствия потери летучих компонентов, что, возможно, указывает на обратимость реакции (1).

В случае фотохимической деградации гибридных перовскитов процесс можно разделить на три стадии: (i) фотовозбуждение материала и генерация свободных носителей заряда, (ii) накопление дефектов, сопровождающееся тушением фотолуминесценции и (iii) инициирование фотохимических реакций в объеме и на поверхности с вовлечением дефектов кристаллической решетки. В качестве примера возможных процессов можно привести:



Экспериментальные наблюдения в рамках данной работы указывают на протекание целого ряда окислительно-восстановительных процессов с вовлечением фотовозбужденных носителей заряда (e^- и h^+), что позволяет рассматривать гибридные йодоплюмбаты в качестве фотоэлектрохимических систем. Химический состав окружающей атмосферы также влияет на механизм протекающей фотодеградации. Поэтому в таблице 1 приведены возможные окислительно-восстановительные (зеленые ячейки) и сопутствующие (желтые ячейки) реакции для случаев инертной и окислительной атмосферы с указанием предполагаемых областей локализации и лимитирующей стадии данных процессов.

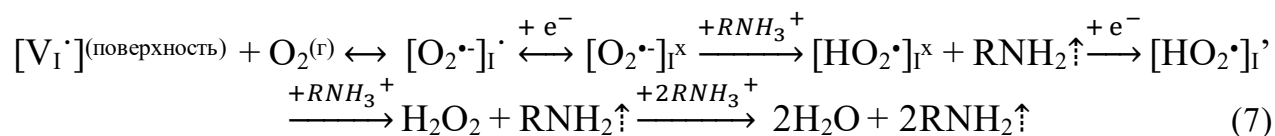
Таблица 1. Возможные окислительно-восстановительные и сопутствующие реакции и их предполагаемая локализация при фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов.

	№	Полуреакция / реакция	Область локализации	Предполагаемая лимитирующая стадия
Инертная атмосфера	1.1	$2I^- + 2h^+ \rightarrow I_2^{(r)}$	поверхность и объем	миграция V_I / I_i
	1.2	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb^0$	граница раздела перовскит/Pb	кластеризация свинца
	1.3	$RNH_3^+ + e^- \rightarrow RNH_2^{(r)} + 1/2H_2^{(r)}$	поверхность	электронный перенос
	1.4	$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$	поверхность	сорбция I_2 на поверхности
	1.5	$RNH_3^+ + I^- \rightarrow RNH_2^{(r)} + HI^{(r)}$	поверхность	перенос протона
Окислительная атмосфера	2.1	$2I^- + 1/2O_2 \rightarrow I_2^{(r)} + O^{2-}$	поверхность и объем	электронный перенос
	2.2	$O_2^{(r)} + 4e^- + 4RNH_3^+ \rightarrow 2H_2O + 4RNH_2^{(r)}$	поверхность	электронный перенос
	2.3	$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2^{(ТВ)}$	поверхность	зародышеобразование
	2.4	$Pb^{2+} + O^{2-} \rightarrow PbO^{(ТВ)}$	поверхность	диффузия кислорода
	2.5	$O^{2-} + 2RNH_3^+ \rightarrow 2RNH_2^{(r)} + H_2O$	поверхность	перенос протона

В случае инертной атмосферы основными окислительно-восстановительными реакциями являются (1.1) и (1.2), поскольку именно атомы йода и свинца в структуре

перовскита переходят в электронно-возбужденное состояние при поглощении фотонов в системе. Реакция (1.3), напротив, маловероятна из-за осложненного электронного переноса между анионной подрешеткой и слабо связанным с ней органическим катионом. Вместо реакции (1.3) гораздо более вероятным процессом является депротонирование катиона аммония галогенид-анионом с образованием летучих HI и RNH₂ (1.5). В дополнение к перечисленным реакциям в системе также может протекать фотоиндуцированное образование полииодидов (1.4), которое, как и в случае реакций (1.1) и (1.2), было экспериментально подтверждено в рамках данной работы. Очаги образования жидких при комнатной и повышенной температуре полииодидных расплавов являются центрами вторичной деградации перовскитов, а также приводят к коррозии других материалов ПСЭ.

Присутствие кислорода в атмосфере приводит к ускорению фотохимической деградации гибридных перовскитов, а также ключевым образом меняет ее механизм. Это отражается в блокировании реакции (1.2) и вовлечении молекул кислорода в целый ряд процессов (Таблица 1). Так, наряду с описанным выше самопроизвольным фотоокислением иодид-аниона (1.1), O₂ может выступать в роли окислителя в данном процессе согласно реакции (2.1). Образующиеся в результате (2.1) оксид-анионы могут формировать оксид свинца (2.4) или воду (2.5) при взаимодействии с Pb²⁺ или органическим катионом соответственно. Однако более агрессивное воздействие молекулярный кислород оказывает в случае реакции (2.2), которая сопровождается формированием активных форм кислорода преимущественно в позиции атомов йода (например, надпероксида [O₂^{•-}]_I[•]) и вовлекает в суммарный процесс до четырех катионов аммония:



Таким образом, фотохимическая деградация гибридных йодоплюмбатов включает в себя целый комплекс процессов. При этом, несмотря на весомый энтропийный вклад в протекание практически всех описанных выше реакций, при определенных условиях (герметизация устройства, непроницаемые инертные слои поверх перовскита и пр.) возможно замедление и даже подавление нежелательных процессов за счет уменьшения количества выделяющихся газообразных продуктов. С этой точки зрения вовлечение молекул кислорода в фотохимическую деградацию перовскитов является критическим фактором, провоцирующим необратимость протекающих реакций с образованием молекул воды, способных параллельно запускать необратимую гидратацию гибридных галогеноплюмбатов.

Поиск подходов к повышению фотостабильности перовскитных светопоглощающих материалов и ПСЭ на их основе

В данном разделе работы предложено несколько подходов к повышению стабильности гибридных перовскитов и ПСЭ на их основе: (1) использование слоистых йодоплюмбатов вместо перовскитов APbI₃, (2) модификация пленок перовскита в объеме материала, (3) поверхностная пассивация дефектов в пленке перовскита.

Использование слоистых йодоплюмбатов основывалось на известном предположении, что данный класс йодоплюмбатов более устойчив к внешним воздействиям, чем перовскиты APbI₃. В качестве объектов исследования выступали фазы (C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)_{n-1}Pb_nI_{3n+1} на основе бутиламмония (BA₂MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}) с

толщиной перовскитоподобного слоя $n = 1, 2, 3$, а также MAPbI_3 , как образец сравнения. Данные РФА, полученные после облучения пленок VA_2PbI_4 ($n1$) и MAPbI_3 видимым светом в трех атмосферах с разным содержанием кислорода, подтверждают критическое влияние кислорода на скорость и механизм фотодеградации как слоистых, так и трехмерных перовскитов. Так, в обоих случаях наблюдается интенсивное разрушение образцов до фазы PbI_2 при содержании всего ~ 100 ppm O_2 в атмосфере (Рисунок 12(а, б)). При этом в случае сухого воздуха с высоким содержанием кислорода скорость и глубина фотодеградации слоистого йодоплюмбата до фазы PbI_2 значительно превышает аналогичный показатель для MAPbI_3 , что указывает на более высокую чувствительность слоистых йодоплюмбатов (с разной толщиной слоев n) к одновременному воздействию света и кислорода, что, вероятнее всего, связано со структурными особенностями данного класса соединений. В свою очередь, при облучении обоих образцов в атмосфере с < 10 ppm O_2 на дифрактограммах отсутствуют заметные количества каких-либо примесей ($\text{PbI}_2, \text{Pb}^0$).

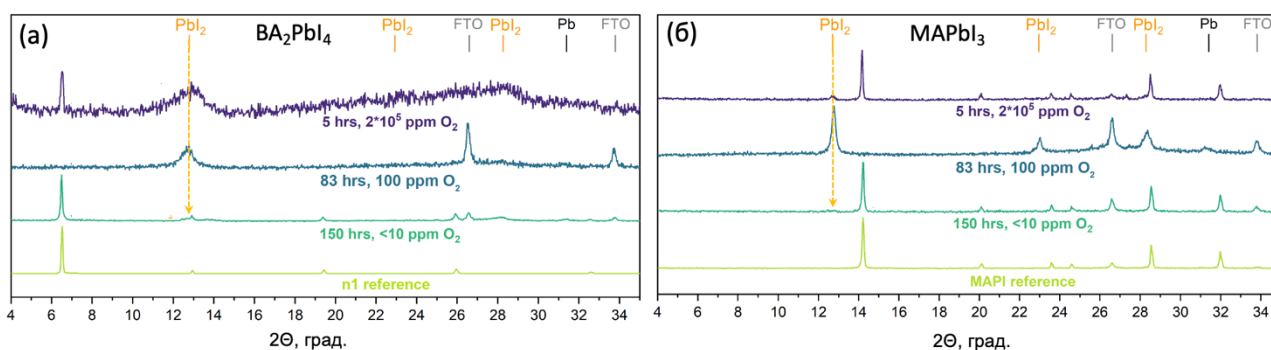


Рисунок 12. Дифрактограммы слоистого йодоплюмбата VA_2PbI_4 (а) и перовскита MAPbI_3 (б) до и после облучения указанное время в трех атмосферах с разным содержанием кислорода.

Сравнительный анализ устойчивости оптических свойств слоистых йодоплюмбатов $n1, n2$ и $n3$ и трехмерного перовскита MAPbI_3 к длительному освещению в инертной атмосфере показал немонотонную зависимость фотохимической стабильности данного класса материалов от n , которая меняется согласно ряду $n1 < n2 \sim \text{MAPbI}_3 < n3$ и имеет максимум для соединений с $n \geq 3$ (Рисунок 13(а)).

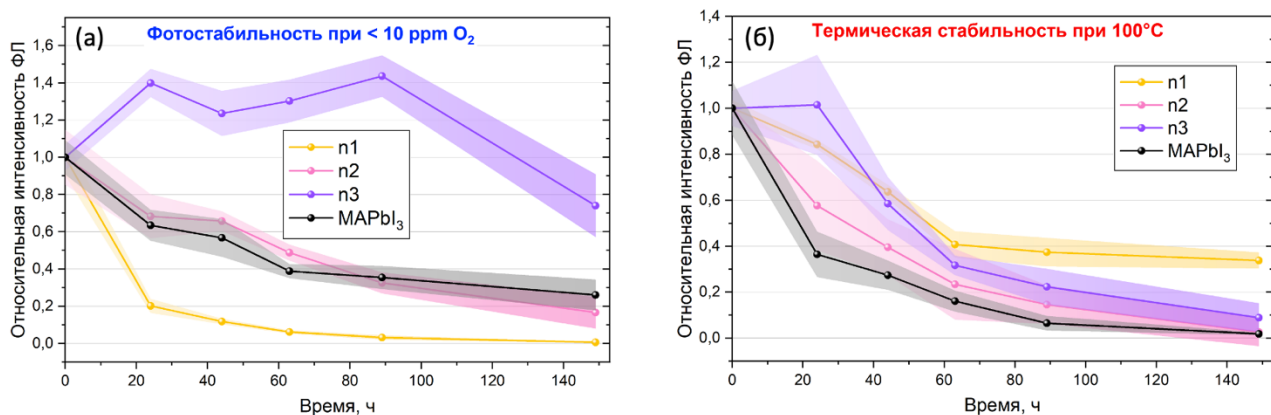


Рисунок 13. Зависимость интенсивности спектров ФЛ образцов $n1, n2, n3$ и MAPbI_3 в процессе воздействия видимого света в атмосфере с < 10 ppm O_2 (а) и в процессе нагрева при 100°C (б).

Можно предположить, что это обусловлено как минимум двумя противонаправленными вкладками, один из которых связан с увеличением энергии фотовозбужденных носителей заряда при увеличении ширины запрещенной зоны материала в ряду $E_g(n1) > E_g(n2) > E_g(n3) > E_g(\text{МАРІ})$ и, как следствие, потенциальным усилением протекающих фотохимических реакций. Другой вклад может быть связан с возрастающей долей более летучего катиона CH_3NH_3^+ в составе йодоплюмбатов при увеличении n . Этот же фактор определяет термическую стабильность гибридных перовскитов, которая увеличивается в ряду $\text{МАРІ} > n2 > n3 \gg n1$ согласно полученным экспериментальным данным (Рисунок 13(б)).

Несмотря на более высокую фотостабильность слоистого йодоплюмбата $\text{BA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ по сравнению с МАРbI_3 , КПД собранных солнечных элементов на основе $\text{BA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ составляет всего 1%, что обусловлено барьерными свойствами органических катионов бутиламмония в межслоевом пространстве, препятствующих эффективному транспорту носителей заряда внутри пленки слоистого перовскита. Поэтому более простым в реализации и перспективным подходом является поверхностная или объемная пассивация трехмерных перовскитов. В данной работе было выбрано два типа модификатора – соли аммония (йодид бутиламмония - BAI и йодид 1,4-бутандиаммония – BDAI_2) и полифункциональные цвиттер-ионы (мельдоний и L-карнитин). Добавки солей аммония важны для пассивации поверхностных вакансий по органическому катиону и галогенид-аниону в пленке перовскита, в то время как цвиттер-ионы на поверхности перовскита могут способствовать пассивации катионных и анионных вакансий, а также «недокоординированных» ионов свинца.

Для изучения влияния добавки соли аммония в объем перовскита были получены пленки МАРbI_3 с 5% сверхстехиометрического количества BAI или BDAI_2 и было обнаружено, что фотостабильность модифицированных перовскитов зависит от типа используемого модификатора. Так, при добавлении 5% BAI устойчивость перовскита к свету существенно снижается, достигая минимальной интенсивности ФЛ уже через 40 часов облучения. В то же время добавление 5% BDAI_2 позволяет сохранить ~ 80% исходного сигнала ФЛ даже спустя 150 ч непрерывного облучения синим светом (Рисунок 14). При этом оба образца перовскита с добавками не содержат каких-либо примесей по данным РФА, а спектры ФЛ всех трех образцов близки по интенсивности, положению и ширине эмиссионной полосы. Тем не менее, в модифицированных образцах наблюдается уширение дифракционных рефлексов, уменьшение среднего размера зерен и размера областей когерентного рассеяния (ОКР) в пленке согласно таблице 2, что свидетельствует о влиянии добавок в объем перовскита на его микроструктуру.

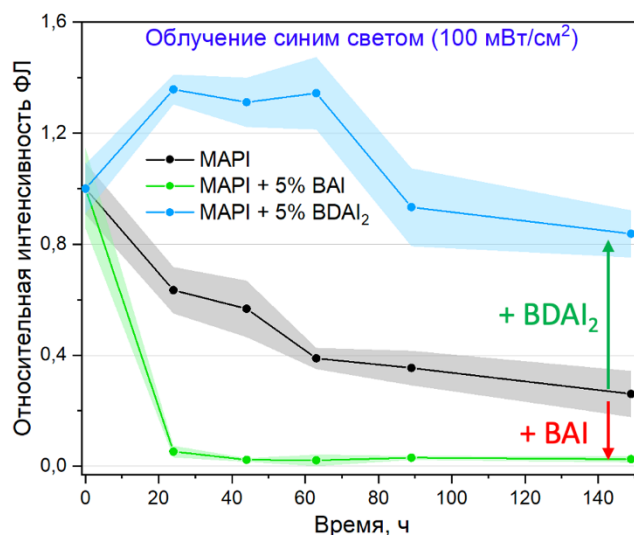


Рисунок 14. Фотостабильность сигнала ФЛ пленок МАРbI_3 без и с 5% добавкой BAI или BDAI_2 в объем перовскита.

Таблица 2. Средние значения размера зерен и размеры ОКР для образцов перовскита.

Состав перовскита	MAPbI ₃	MAPbI ₃ + 5% BAI	MAPbI ₃ + 5% BDAI ₂
Средний размер зерен, нм	144 ± 52	46 ± 15	64 ± 18
Размер ОКР по рефлексу (110), нм	~ 83	~ 25	~ 36

В работе собраны ПСЭ на основе перовскитов с разным содержанием добавки BDAI₂ и BAI (Рисунок 15(a)). Во всех случаях наблюдается снижение КПД устройств при использовании модификатора. Данный эффект усиливается при увеличении количества BDAI₂, а в случае добавки BAI КПД достигает своего минимума в данной серии образцов. Эта закономерность согласуется с результатами времязрешенной фотолюминесценции, согласно которой среднее время жизни носителей заряда в материале снижается на порядок при добавлении 2.5% BDAI₂, что указывает на потенциальное ухудшение электрон-транспортных характеристик перовскитного материала (Рисунок 15(б)). Фотостабильность ПСЭ на основе перовскита с добавкой BDAI₂ также оказалась ниже контрольной серии элементов без добавок, что указывает на недостаточную эффективность данного подхода как в повышении стабильности ПСЭ, так и в сохранении высоких показателей КПД устройств.

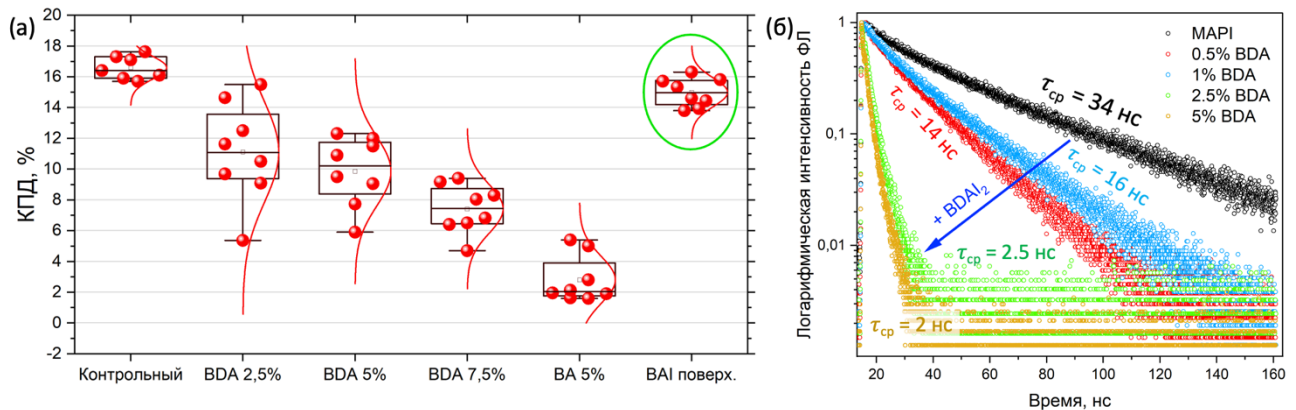


Рисунок 15. (а) Распределение КПД ПСЭ в зависимости от типа и количества модификатора. (б) Кинетики затухания ФЛ пленок MAPbI₃ с разным содержанием добавки BDAI₂ с указанием среднего времени жизни носителей заряда τ_{ср} для каждого образца.

С другой стороны, нанесение BAI на поверхность пленки перовскита позволяет сохранить относительно высокие значения КПД устройств (Рисунок 15(a)), что потенциально делает поверхностную пассивацию пленок перовскита более перспективным подходом. При использовании таких модификаторов, как мельдоний и L-карнитин было обнаружено увеличение интенсивности ФЛ перовскита, что указывает на уменьшение вклада безызлучательной рекомбинации в пассивированных материалах. При этом кристаллическая структура, фазовый состав и средний размер зерен пленки перовскита не претерпевают изменений. При исследовании фотохимической и термической стабильности пленок MAPbI₃, пассивированных мельдонием, методом спектроскопии ФЛ было обнаружено, что во всех случаях стабильность материала возрастает (Рисунок 16(a)).

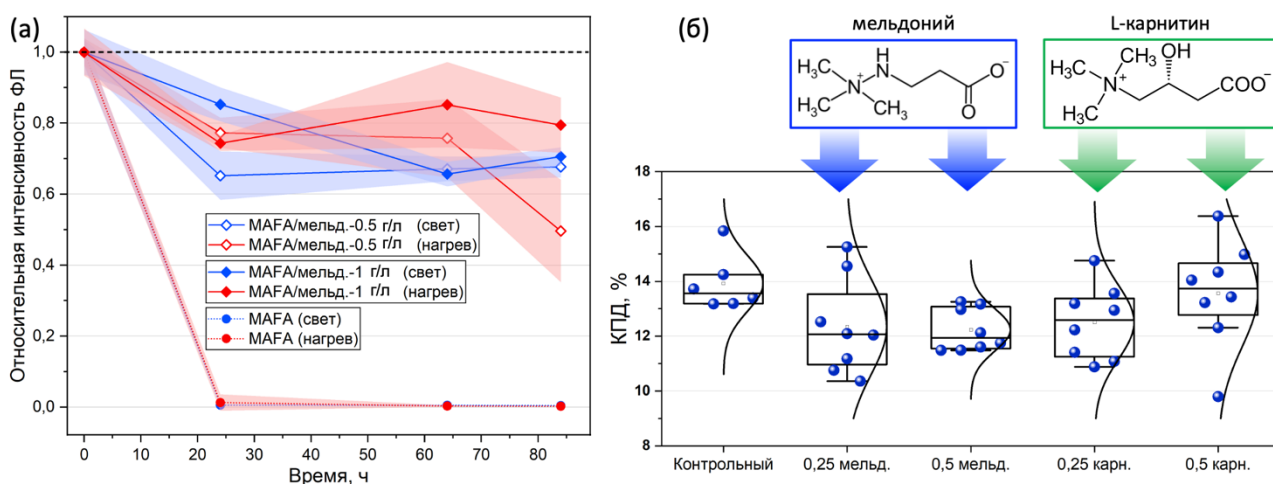


Рисунок 16. Фотохимическая и термическая стабильность пленок $MAFAPbI_3$, пассивированных сверху мельдонием или L-карнитином (а), и КПД солнечных элементов на их основе (б).

В результате тестирования пленок $MAPI$, пассивированных L-карнитином, методом фотометрии неполярного растворителя при облучении видимым светом обнаружено значительное замедление выхода молекулярного йода из пассивированной пленки перовскита, что может быть связано как с низкой проницаемостью пассивирующего покрытия к продуктам распада перовскита, так и с увеличением собственной фотохимической стабильности перовскита благодаря пассивации. В результате КПД солнечных элементов практически не претерпевает изменений при добавлении модификатора (Рисунок 16(б)), а результаты долговременной фотостабильности данных устройств демонстрируют высокую устойчивость КПД всех ПСЭ с пассиватором в течение 500 ч непрерывного облучения, в то время как часть контрольных образцов подверглась деградации уже спустя 50 часов облучения (Рисунок 17).

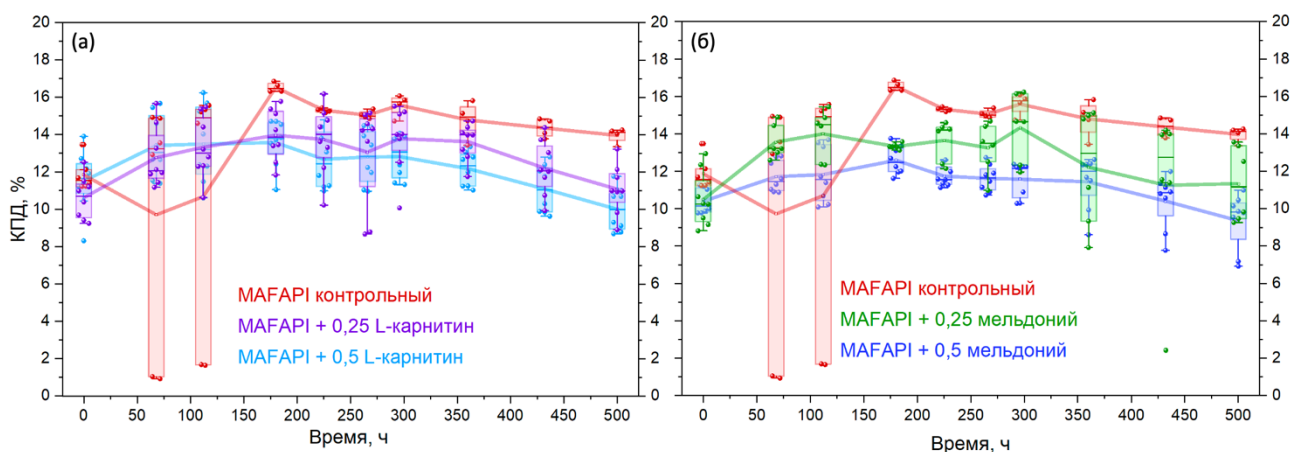


Рисунок 17. Результаты фотостабильности герметизированных ПСЭ на основе перовскита $MAFAPbI_3$, пассивированного L-карнитином (а) или мельдонием (б) в условиях непрерывного воздействия солнечного света и температуры 25°C.

Таким образом, добавление солей алкиламмония в объем перовскита приводит к ухудшению функциональных свойств материала, КПД и стабильности ПСЭ, в то время как использование поверхностной пассивации пленок перовскита цвиттер-ионами позволяет одновременно сохранить высокие значения КПД и повысить стабильность ПСЭ.

ВЫВОДЫ

1. Установлены основные продукты деградации гибридных йодоплюмбатов APbI_3 и $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ при термических и фотохимических воздействиях в инертной и окислительной атмосферах. Показано, что фотолиз в инертной атмосфере приводит к формированию I_2 , полийодидных расплавов алкиламмония RNH_3I_x , металлического свинца Pb^0 и аминов алкиламмония RNH_2 , в то время как при окислительном фотолизе образуются PbI_2 и/или PbO_x , а также RNH_2 . Термическая деградация гибридных йодоплюмбатов приводит к выделению PbI_2 , HI и RNH_2 .

2. Разработана информативная экспресс-методика сравнительного тестирования фотохимической и термической стабильности гибридных галогеноплюмбатов различного состава на основе периодических измерений фотолюминесценции образцов. Показано, что фотохимическая устойчивость в отношении сохранения фазового состава выше для фазы $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$ по сравнению с MAPbI_3 , в то время как оптические характеристики при непрерывном облучении, напротив, стабильнее для фазы MAPbI_3 .

3. Показано, что в ряду слоистых йодоплюмбатов $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ с различной толщиной перовскитоподобных слоев n фотостабильность материала в инертной атмосфере возрастает с увеличением n и достигает максимума при $n \geq 3$, превышая устойчивость фазы MAPbI_3 в аналогичных условиях.

4. Установлено, что вспомогательные материалы в составе ПСЭ, такие как металлические электроды (Au , Cu) и органические электрон- и дырочно-проводящие слои, подвержены существенной химической коррозии в случае контакта с полийодидными продуктами фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов. Для золотого и медного электродов возможно образование фаз гибридных галогенометаллатов метиламмония состава $\text{MA}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ ($I4/mmm$, $a = b = 8.457 \pm 0.009 \text{ \AA}$, $c = 12.42 \pm 0.01 \text{ \AA}$) и $\text{MA}\text{Cu}_2\text{I}_3$ ($P2_1/m$), соответственно.

5. Предложена обобщенная модель фотохимической деградации гибридных йодоплюмбатов, основанная на возбуждении системы при межзонном поглощении света, запускающем каскад взаимосвязанных процессов, включая генерацию и накопление точечных дефектов, ионную миграцию, фотоэлектрохимические окислительно-восстановительные и сопутствующие реакции с участием собственных компонентов системы (I^-/I_2 , $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$) и внешних факторов (O_2/O_2^-).

6. Определено критическое содержание кислорода в атмосфере $> 0.01\%$, инициирующее фотоокисление материалов. Установлено, что минимизация потери летучих продуктов распада гибридных йодоплюмбатов позволяет значительно замедлить процесс фотохимического и термического распада с сохранением функциональных характеристик материала.

7. Установлено, что введение йодидов бутиламмония или бутандиаммония в объем материала приводит к ухудшению его функциональных характеристик (снижение среднего времени жизни носителей заряда с 34 до 2 нс и среднего размера зерен со 144 до 64 нм при 5% добавки BDAI_2) и КПД устройств (с 17 до 10%), что может быть связано с увеличением доли поверхностных дефектных состояний в модифицированном поликристаллическом перовските. В то же время использование поверхностной модификации цвиттер-ионами (мельдонием или L-карнитином) позволяет повысить стабильность гибридных йодоплюмбатов различного состава и ПСЭ на их основе с сохранением КПД.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart. 2021.
2. Song Z., McElvany C.L., et al. // *Energy Environ. Sci.*, 2017. Vol. 10, № 6. P. 1297–1305.
3. Kim N.-K., Min Y.H., Noh S., Cho E., et al. // *Sci. Rep.*, 2017. Vol. 7, № 1. P. 4645.
4. Song Z., Abate A., et al. // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6, № 19. P. 1600846.
5. Aristidou N., Sanchez-Molina I., Chotchuangchutthaval T., et al. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 28. P. 8208–8212.
6. Weerasinghe H.C., Dkhissi Y., et al. // *Nano Energy*, 2015. Vol. 18. P. 118–125.
7. Matteocci F., Cinà L., et al. // *Nano Energy*, 2016. Vol. 30, № July. P. 162–172.
8. Jeon N.J., Noh J.H., Yang W.S., et al. // *Nature*. 2015. Vol. 517, № 7535. P. 476–480.
9. Wang Z., Shi Z., et al. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 5. P. 1190–1212.
10. Smith I.C., Hoke E.T., et al. // *Angew. Chemie*, 2014. Vol. 53, № 42. P. 11232–11235.
11. Ahmad S., Fu P., Yu S., Yang Q., Liu X., et al. // *Joule*, 2019. Vol. 3, № 3. P. 794–806.
12. Li Y., Wu H., Qi W., Zhou X., et al. // *Nano Energy*, 2020. Vol. 77, № July. P. 105237.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах, опубликованных в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus:

1. **Udalova N.N.**, Tutantsev A.S., Chen Q., Kraskov A., Goodilin E.A., Tarasov A.B. New Features of Photochemical Decomposition of Hybrid Lead Halide Perovskites by Laser Irradiation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020. Vol. 12, № 11. P. 12755–12762, IF = 9.23.
2. **Natalia N. Shlenskaya (Natalia N. Udalova)**, Nikolai A. Belich, Michael Grätzel, Eugene A. Goodilin, Alexey B. Tarasov. Light-induced reactivity of gold and hybrid perovskite as a new possible degradation mechanism in perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, № 4, 1780–1786, IF=10.73.
3. Tutantsev A.S., **Udalova N.N.**, Fateev S.A., Petrov A.A., Chengyuan W., Maksimov E.G., Goodilin E.A., et al. New Pigeonholing Approach for Selection of Solvents Relevant to Lead Halide Perovskites Processing // *J. Phys. Chem. C*, 2020. Vol. 124, № 20. P. 11117–11123, IF=4.19.
4. **Udalova, N. N.**; Nemygina, E. M.; Zharenova, E. A.; Tutantsev, A. S.; Sudakov, A. A.; Grishko, A. Y.; Belich, N. A.; Goodilin, E. A.; Tarasov, A. B. New Aspects of Copper Electrode Metamorphosis in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124 (45), 24601–24607, IF=4.19.

БЛАГОДАРНОСТИ

Я выражаю глубокую признательность своим научным руководителям Гудилину Евгению Алексеевичу и Тарасову Алексею Борисовичу за предоставленную возможность выполнения данной работы, внимание, обсуждение результатов и всестороннюю поддержку. Я также благодарна Васильеву Роману Борисовичу за неоценимую помощь и знания, полученные в период работы в лаборатории физики и химии полупроводниковых и сенсорных материалов.

Я признательна С.А. Фатееву, А.С. Тутанцеву, Н.А. Беличу, П.А. Ивлеву, Е.М. Немыгиной, Е.Г. Максимову, А.К. Москаленко, А.Ю. Гришко и А.А. Пустоваловой за помощь в проведении ряда экспериментов и обсуждение результатов.

Искреннюю благодарность выражаю коллективу лабораторий новых материалов для солнечной энергетики за неоценимую поддержку и дружескую атмосферу в течение всего времени выполнения диссертационной работы, коллективу лаборатории физики и химии полупроводниковых и сенсорных материалов за многолетнюю помощь в проведении научных исследований, а также сотрудникам кафедры неорганической химии химического факультета и преподавателям факультета наук о материалах за ценные знания, полученные в ходе обучения в МГУ им. М.В. Ломоносова.

Отдельно хочу поблагодарить своих родных и близких, которые всегда верили в меня и поддерживали на этом нелегком пути.