СВОЙСТВА И ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БЕССВИНЦОВЫХ ПЕРОВСКИТОВ

Волынец М.А.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники Минск, Республика Беларусь

Позняк А.А. – канд. физ.-мат. наук, доцент

В данной статье кратко рассмотрены основные свойства бессвинцовых перовскитов, их преимущества над перовскитами, содержащими свинец, перспективы применения бессвинцовых перовскитов в солнечных элементах, светодиодах, детекторах рентгеновского излучения, лазерах и транзисторах.

Перовскиты — группа минералов с общей формулой ABX₃, где A и B — катионы, a X — анион, их строение показано на рисунке 1. Перовскиты, содержащие свинец, токсичны, тогда как бессвинцовые перовскиты экологичны и имеют широкую запрещённую зону, что делает их перспективными для фотоэлектроники и фотовольтаики. Хотя некоторые бессвинцовые галогениды металлов с присущей им широкополосной эмиссией демонстрируют множество преимуществ для использования в люминофорно-конвертирующих светодиодах, таких как большой стоксовский сдвиг, снижающий самопоглощение фотонов, высокая чистота цвета (*high color purity*), широкий цветовой охват (*wide color gamut*), их квантовый выход фотолюминесценции (*PLQY*) все ещё низок относительно перовскитов на основе свинца [2]. Что касается светоизлучения свинецсодержащих, перовскитов, то они обладают узкой полной шириной при половинном максимуме, высоким значением *PLQY* и широкой цветовой гаммой. Замена Pb²⁺ на другие ионы приводит как к деформации наноразмерной структуры, так и изменению свойств из-за различий в валентности и размерах ионов [3].

Трёхвалентные ионы, такие как Bi³⁺, рассматриваются в качестве альтернатив для бессвинцовых перовскитных солнечных элементов (*LFPSCs*). Как правило, Bi³⁺ может образовывать производное, подобное перовскиту A₃B₂X₉, с 0*D* или 2*D* кристаллической структурой [4], как показано на рисунке 2.



Первоначальные исследования были начаты Ленером и его коллегами в 2015 году. Они обнаружили, что атомы A и X плотно упакованы, в то время как атомы B занимают 2/3 пустот октаэдра X₆, а кристаллические структуры A₃B₂X₉ можно разделить на два типа: кубическая плотная упаковка и гексагональная плотная упаковка атомов A и X. Варьирование однозарядного катиона приводит к значительным различиям в структурных конфигурациях и свойствах. В частности, монокристалл Cs₃Bi₂I₉ имеет тенденцию формировать 0*D*-конфигурацию, обусловленную изолированными структурами [Bi₂X₉], которые образуются в результате разделения граней октаэдра [BiX₆]. Напротив, K₃Bi₂I₉ и Rb₃Bi₂I₉ имеют тенденцию образовывать слоистые двумерные структуры. Другим популярным трёхвалентным ионом в составе перовскитов является Sb³⁺. Макколл и его коллеги [4] впервые наблюдали видимое лазерное излучение Cs₃Sb₂I₉. Монокристаллы Cs₃Bi₂I₉ и Cs₃Sb₂I₉ также показали отклик на облучение α-частицами; продемонстрировав тем самым превосходный потенциал для обнаружения ионизирующего излучения [3].

Замена Pb на олово (Sn) может быть потенциальным решением проблемы токсичности перовскитов, содержащих свинец. Тем не менее, ещё более низкая стабильность перовскитов на основе Sn по сравнению с перовскитами на основе Pb представляет собой большую проблему даже для определения характеристик материалов и изготовления устройств. Кислород и влага являются основными причинами, приводящими к деградации материала. Решения проблем стабильности перовскитных материалов подразумевает различные стратегии. Инкапсуляция имеет решающее значение для всех электронных и оптоэлектронных устройств, независимо от материалов. Однако

конструктивные особенности большинства устройств на основе перовскитного материала препятствуют подавлению боковой диффузии кислорода и воды в активном слое даже при хорошо спроектированной инкапсуляции на поверхности, что приводит к быстрой деградация устройства [5].

Солнечные элементы. С тех пор как Кодзима и др. [6] впервые применили перовскитные материалы в солнечных батареях с показателем эффективности преобразования энергии 3,81% в 2009 г., перовскитные солнечные элементы, как ожидается, станут альтернативой для решения насущных проблем нехватки энергии и загрязнения окружающей среды. Однопереходные перовскитные солнечные элементы достигли эффективности преобразования энергии (*PCE*) в 25,5%. Несмотря на многочисленные достижения в области высокоэффективных перовскитных солнечных элементов на основе свинца, их низкая стабильность и высокая токсичность являются серьёзной проблемой. Для бессвинцовых перовскитов токсичность снижается за счёт замены свинца, а отсутствие чувствительных к влаге границ зёрен приводит к стабильности, а также к дополнительным свойствам, таких как низкая плотность ловушек, плотная структура, и низкая миграция ионов [6].

Хе и др. [7] изготовили устройство, используя синтезированные монокристаллы формамидиния (*FA*) трийодида олова *FA*Snl₃ в качестве прекурсоров, которые обладали высокой чистотой, низкой плотностью дефектов и превосходной стабильностью на воздухе. Было показано, что повторное растворение монокристаллов, эффективно предотвращают окисление Sn²⁺ за счет уменьшения примесей и влаги. Плёнки на основе монокристаллических прекурсоров имели гладкую морфологию и более крупные и однородные зерна, чем обычные плёнки. Эффективность преобразования энергии устройства составил 8,9 % и 5,5 % для солнечных элементов с покрытием, нанесённым методом центрифугирования и крупномасштабных печатных элементов, соответственно. Кроме того, устройства на основе монокристаллических прекурсоров *FA*Snl₃ сохранили больший процент первоначальной эффективности преобразования энергии, чем обычные устройства. Точное управление процессом кристаллизации для получения близкой к монокристаллической плёнке также является возможным подходом для достижения более высоких характеристик [7].

Например, Ли и др. [8] предложили отжиг *FASn*I₃ в присутствии хлорида фенилэтиламмония, что позволило сформировать чистофазные упорядоченные двумерные кристаллы перовскита с отличной вертикальной ориентацией, а изготовленные солнечные элементы продемонстрировали лучшую эффективность преобразования энергии 9,1% после 1500 ч хранения в темноте, с плотностью тока короткого замыкания 22,06 мА·см⁻², напряжением разомкнутой цепи 0,59 В и коэффициентом заполнения (*FF*) 69 %.

Светодиоды. Характеристики бессвинцовых перовскитов придают им значительный потенциал в области использования светодиодов. Классическая структура перовскитного светодиода состоит из дырочного транспортного слоя *p*-типа (*HTL*), перовскитного активного эмиссионного слоя (*EML*) и электронно-транспортного слоя *n*-типа (*ETL*). Под действием управляющего напряжения электроны и дырки, соответственно, инжектируются в *ETL* и *HTL* и рекомбинируют в промежуточном перовскитном слое, испуская фотоны.

Белые светоизлучающие диоды с оптической накачкой, высоколюминесцентные металлгалоидные нанокристаллы бессвинцовых перовскитов с перестраиваемой эмиссией являются перспективным излучателем света для твёрдотельного освещения и дисплеев [9].

Свойства бессвинцовых перовскитов, включая перестраиваемую запрещённую зону, большое время жизни носителей, большой коэффициент поглощения делают их весьма перспективными материалами для развития современных технологий. Дальнейшие исследования и разработки в этой области могут привести к созданию еще более эффективных и экологически безопасных материалов.

Список использованных источников:.

1 Sani, F. Advancement on Lead-Free Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: A Review / F. Sani, S. Shafie, H. N. Lim, A. O. Musa // Materials. — 2018. — Vol. 11, № 6. — P. 1008. — DOI: 10.3390/ma11061008.

2 Ma, Z. Emerging new-generation white light-emitting diodes based on luminescent lead-free halide perovskites and perovskite derivatives / Z. Ma, X. Ji, M. Wang, X. Chen, D. Wu, X. Li, C. Shan, Z. Shi // Nano Select. — 2022. — Vol. 3. — P. 280–297. — DOI: 10.1002/nano.202100059.

3 Zhou, X. Lead-Free Perovskite Single Crystals: A Brief Review / X. Zhou, Y. Wang, C. Ge, B. Tang, H. Lin, X. Zhang, Y. Huang, Q. Zhu, H. Hu // Crystals. — 2021. — Vol. 11, № 11. — P. 1329-1–1329-14. — DOI: 10.3390/cryst11111329.

4 Петров, А. А. Кристаллизация гибридных перовскитов APbX₃ (A = CH₃NH₃⁺, HC(NH₂)²⁺; X = F, Br) из апротонных растворителей: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21 / А. А. Петров. — Москва, 2021. — 203 л.

5 Waleed, A. Lead-Free Perovskite Nanowire Array Photodetectors with Drastically Improved Stability in Nanoengineering Templates / A. Waleed, M. M. Tavakoli, L. Gu, Z. Wang, D. Zhang, A. Manikandan, Q. Zhang, R. Zhang, Y.-L. Chueh, Z. Fan // Nano Letters. — 2017. — № 17. — Р. 523–530. — DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04587.

6 Kojima, A. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells / A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka // Journal of the American Chemical Society. — 2009. — Vol. 131, № 17. — P. 6050–6051. — DOI: 10.1021/ja809598r. 7 He, L Efficient anti-solvent-free spin-coated and printed Sn-perovskite solar cells with crystal-based precursor solutions / L. He,

7 He, L Efficient anti-solvent-free spin-coated and printed Sn-perovskite solar cells with crystal-based precursor solutions / L. He, H. Gu, X. Liu, P. Li, Y. Dang, C. Liang, L. K. Ono; Y. Qi, X. Tao // Matter. — 2020. — Vol. 2. — P. 167–180. — DOI: 10.1016/j.matt.2019.10.006.

8 Li, M. Tin halide perovskite films made of highly oriented 2D crystals enable more efficient and stable lead-free perovskite solar cells / M. Li, W.-W. Zuo, Y.-G. Yang, M. H. Aldamasy, Q. Wang, S. H. T Cruz, S.-L. Feng, M. Saliba, Z.-K. Wang, A. Abate // ACS Energy Letters. — 2020. — Vol. 5. — P. 1923–1929. — DOI: 10.1021/acsenergylett.0c00782.

9 Zhang, F. Recent Advances and Opportunities of Lead-Free Perovskite Nanocrystal for Optoelectronic Application / F. Zhang, Z. Ma, Z. Shi, X. Chen, D. Wu, X. Li, C. Shan // Energy Material Advances. — 2021. — Vol. 2021. — DOI: 10.34133/2021/5198145.