

03,12

Влияние введения катиона моноэтаноламмония в пленки гибридных галогенидных перовскитов на характер их низкотемпературной проводимости

© М.К. Овезов¹, А.А. Рябко¹, П.А. Алешин¹, А.Н. Лодыгин¹, И.А. Врублевский²,
В.А. Мошников³, А.Н. Алешин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: strontiumx94@gmail.com

Поступила в Редакцию 2 июля 2025 г.

В окончательной редакции 2 июля 2025 г.

Принята к публикации 3 июля 2025 г.

Гибридные органо-неорганические галогенидные перовскиты являются перспективным материалом для оптоэлектронных устройств. В настоящей работе было показано, что введение катиона моноэтаноламмония MEA в гибридный перовскит MAPbI₃ приводит к изменению характерных пиков поглощения ИК-Фурье спектроскопии, указывающих на химическое взаимодействие катиона моноэтаноламмония с гибридным перовскитом. Увеличение доли катиона моноэтаноламмония в составе гибридного перовскита приводит к увеличению энергии края поглощения перовскита и существенному изменению формы спектров, а также к изменению зонной диаграммы. Низкотемпературная проводимость (в интервале 100–200 К) характеризуется подавлением ионной составляющей, что также сопровождается существенным снижением гистерезиса вольт-амперных характеристик пленок. Результаты измерения температурной зависимости вольт-амперных характеристик показали, что использование катиона моноэтаноламмония в составе гибридного перовскита приводит к увеличению энергии активации ионной проводимости и снижению гистерезиса, что способствует снижению деградации устройств на основе гибридных перовскитов.

Ключевые слова: гибридные галогенидные перовскиты, катионы моноэтаноламмония; солнечные элементы; низкотемпературная проводимость, гистерезис, вольт-амперные характеристики.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61311.174-25

1. Введение

Гибридные галогенидные перовскиты рассматриваются сегодня как наиболее перспективные материалы для использования в солнечных элементах нового поколения [1–3]. Это обусловлено высоким коэффициентом поглощения света, большой длиной свободного пробега носителей заряда, настраиваемой шириной запрещенной зоны [4]. Такие материалы представляют интерес также для использования в фотодетекторах и детекторах рентгеновского излучения, а также в мемристорных структурах [5–7].

В состав гибридных галогенидных перовскитов APbX₃ для применения в солнечных элементах, на сегодняшний день, как правило, входят органические катионы (А) метиламмония (MA⁺) и формамидиния (FA⁺) с добавлением небольшой доли неорганических катионов Cs⁺, Rb⁺, а в качестве анионов (Х) ионы I[–] с добавлением ионов Br[–] или Cl[–]. Широко исследуются перовскиты с замещением атомов металла Pb на Sn [8]. Использование разных катионов и анионов одновременно обусловлено не только настройкой ширины запрещенной зоны и

положения энергетической уровней, но и повышением химической стабильности, увеличением энергии активации миграции ионов для снижения деградации устройств в рабочем режиме [8–11]. Для снижения миграции ионов используют также молекулярную пассивацию на границах зерен, дополнительно используют 2D-слоистые гибридные перовскиты [12,13], которые характеризуются сниженной ионной миграцией и большей химической стабильностью, но большим удельным сопротивлением и большей шириной запрещенной зоны [14]. Таким образом, использование широкого класса аминов для молекулярной пассивации границ зерен поликристаллических слоев или для формирования 2D-слоистых перовскитов для включения их в фотовольтаическую структуру является одним из основных направлений в области исследования гибридных перовскитов для увеличения стабильности их параметров и сохранения высокого КПД солнечных перовскитных элементов.

В данной работе исследовались гибридные галогенидные перовскиты с добавлением катиона моноэтаноламмония (HOCH₂CH₂NH₃⁺, MEA⁺), а именно перовскиты

с использованием катиона метиламмония и моноэтаноламмония $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$. Особенностью катиона MEA^+ является наличие ОН-групп. В работе [15], где с использованием катиона моноэтаноламмония был синтезирован 2D перовскит $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$ отмечалось, что наличие ОН-групп приводит к образованию межмолекулярных водородных связей с $\text{NH}_3^+ \cdots \text{OH}$. Индуцированные гидроксильной группой диполи приводят к увеличению относительной диэлектрической проницаемости, что уменьшает энергию связи экситона и повышают эффективность разделения заряда [16]. Предполагается, что использование катиона MEA^+ в составе объемного (3D) перовскита приводит к формированию каналов в кристаллической структуре [17,18]. В целом, данные рентгенофазового анализа указывают на увеличение межплоскостных расстояний кристаллической решетки тетрагональной фазы перовскита с увеличением доли MEA^+ , что также коррелирует с увеличением ширины запрещенной зоны [17,19]. Увеличение доли MEA^+ и ширины запрещенной зоны $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ делает его перспективным для применения в tandemных солнечных элементах с кремниевыми структурами [19,20]. Небольшая доля MEA^+ в составе гибридного перовскита может повысить стабильность его параметров. Так в работе [21] солнечный элемент на основе гибридного перовскита MAPbI_3 с добавлением MEA^+ демонстрировал повышенную стабильность в рабочем режиме. Таким образом, гибридные перовскиты $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ представляют значительный интерес, однако остаются малоизученными.

Целью этой работы являлось исследование влияния доли MEA в гибридном перовските $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ на температурные зависимости вольт-амперных характеристик и удельного сопротивления в диапазоне температур 300–100 К. Зависимость вольт-амперных характеристик от температуры позволяет зарегистрировать снижение гистерезиса, обусловленного ионной составляющей проводимости, определить энергию активации ионной проводимости в поликристаллическом слое гибридного перовскита. Ввиду корреляции между ионной составляющей проводимости (подвижными дефектами) в гибридных перовскитах с производительностью устройств (солнечных элементов и фоторезисторов), а именно с деградацией их характеристик в рабочем режиме, определение энергии активации ионной проводимости является одной из важнейших характеристик материала на основе гибридного перовскита [22].

2. Материалы и методы

Моноэтаноламмония йодид (MEAI , $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$) получали с помощью нейтрализации моноэтаноламина ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, АО „ЛенРеактив“, Санкт-Петербург, Россия) йодистоводородной кислотой (HI, АО „ЛенРеактив“, Санкт-Петербург, Россия) до достижения $\text{pH} = 6.5$. После этого раствор выпаривали

при 90 °С на водяной бане, и образовавшийся осадок фильтровали в вакууме. MEAI и йодид свинца (PbI_2 , Xi'an Yuri Solar Co., Ltd., Сиань, Китай) отдельно растворяли в диметилформамиде (ДМФА, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, АО „ЛенРеактив“, Санкт-Петербург, Россия). Полученные два раствора смешивали в молярном соотношении 1:1, поддерживая постоянную температуру 60 °С в течение процесса. Аналогично, метиламмоний йодид (MAI , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, Xi'an Yuri Solar Co., Ltd., Сиань, Китай) и PbI_2 , растворенные в ДМФА смешивали в молярном соотношении 1:1 при 60 °С (для получения MAPbI_3 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).

Смешивая полученные растворы MAI - PbI_2 и MEAI - PbI_2 в соотношениях 1:1, 3:1 и 1:3, были приготовлены исходные растворы для получения гибридных перовскитов с общей формулой $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ($\text{MA}_{0.75}\text{MEA}_{0.25}\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ и $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$). Получение поликристаллических пленок обеспечивается путем кристаллизации перовскитной фазы при нагреве растворов, сопровождающейся испарением органических растворителей. Поликристаллические слои $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ были получены методом центрифугирования из раствора ДМФА и диметилсульфоксида (ДМСО, $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$, АО „ЛенРеактив“, Санкт-Петербург, Россия) в объемном соотношении 4:1. Концентрация $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ в растворе ДМФА с ДМСО составляла 400 mg/ml. Процесс включал в себя этап предварительного центрифугирования со скоростью 1000 rpm (в течение 10 секунд) и центрифугирования со скоростью 3000 rpm (в течение 30 секунд) для получения тонкой пленки раствора. Затем образцы перемещались на нагревательную плитку с функцией контроля и стабилизации температуры (WiseTherm HP-20D) с температурой 110 °С для процесса кристаллизации с формированием сплошных поликристаллических слоев $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ в течение 10 минут. Для измерения спектров поглощения (спектрофотометр СПЕКС ССП-715, АО „СПЕКС“, Москва, Россия) поликристаллические слои наносились на стеклянные подложки. Также перовскитные пленки исследовались методом ИК-Фурье спектроскопии с помощью спектрометра ФСМ 2201 (ООО „Инфраспек“, Санкт-Петербург, Россия). Для этого слои наносились на пластины из монокристаллического кремния, выращенного методом зонной плавки. Для измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) пленки $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ наносились на керамические подложки с встречно-штыревыми золотыми электродами (Sensor Platform, Tesla Blatna, a.s., Blatna, Чешская Республика). Ширина Au-полос встречно-штыревых электродов и расстояние между ними составляли 25 μm , а общая площадь области с электродами 4.2 × 4.2 mm. ВАХ пленок, помещенных на держателе оптического проточного азотного криостата со стабилизацией температуры OPTCRYO198 (АО „РТИ“, Москва, Россия), измерялись в атмосфере азота в темноте при температуре 100–300 К с использованием автоматизированной

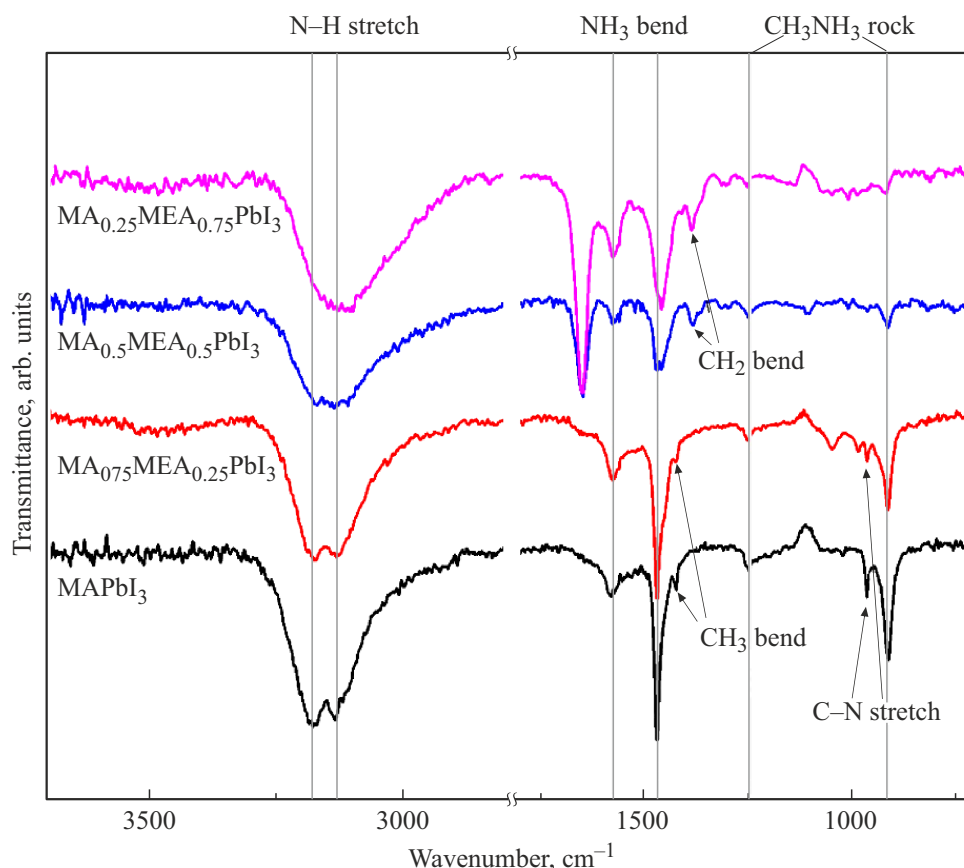


Рис. 1. ИК-Фурье спектроскопия гибридных перовскитов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$.

измерительной установки на основе пикоамперметра Keithley 6487 (Keithley Instruments, Solon, USA).

3. Результаты и обсуждение

Результаты ИК-Фурье спектроскопии пропускания в диапазоне $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ пленок $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ представлены на рис. 1, где линиями выделены наиболее интенсивные полосы поглощения MAPbI_3 . Анализ спектра для MAPbI_3 проводился на основе работы [23], в которой представлены результаты моделирования колебательных мод для гибридного перовскита MAPbI_3 в диапазоне от 0 до 3100 cm^{-1} для инфракрасной и Рамановской спектроскопии, а также сравнение теоретических результатов и экспериментальных результатов ИК-спектроскопии при температуре 295 и 10 K.

Как видно из рис. 1, в ИК-Фурье спектре MAPbI_3 на частотах 3177 и 3132 cm^{-1} наблюдаются валентные (stretching) N-H колебания ($\nu\text{N-H}$), обусловленные NH_3^+ группами, которые также определяют деформационные (bending) колебания на частотах 1580 и 1470 cm^{-1} (δNH_3). Увеличение доли катиона моноэтаноламмония в $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ приводит к небольшому смещению частоты $\nu\text{N-H}$ колебаний, что может быть связано не только с изменением параметров кристаллической

решетки в $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$, но также с образованием водородных связей $\text{NH}_3^+ \cdots \text{OH}$. Для гибридных перовскитов $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ и $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$ отдельные колебания $\nu\text{N-H}$ становятся неразличимы. Заметного смещения частоты для δNH_3 колебаний при этом не наблюдается, однако можно заметить небольшое изменение интенсивности δNH_3 на частоте 1470 cm^{-1} относительно полосы на частоте 1580 cm^{-1} . Валентные колебания $\nu\text{C-N}$ наблюдаются для MAPbI_3 и $\text{MA}_{0.75}\text{MEA}_{0.25}\text{PbI}_3$, но уже не регистрируются для $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ и $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$.

В целом спектры MAPbI_3 и $\text{MA}_{0.75}\text{MEA}_{0.25}\text{PbI}_3$ отличаются незначительно. На спектрах для MAPbI_3 и $\text{MA}_{0.75}\text{MEA}_{0.25}\text{PbI}_3$ наблюдаются полосы поглощения, связанные с деформационными маятниковыми (rocking) колебаниями $\delta\text{CH}_3\text{NH}_3$, а также незначительные полосы поглощения, связанные с колебаниями δCH_3 , которые не регистрируются для составов $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ и $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$ кроме наиболее интенсивной полосы поглощения $\delta\text{CH}_3\text{NH}_3$ на частоте 910 cm^{-1} . В спектрах $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ и $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$, не наблюдается характерных полос поглощения чистого моноэтаноламина, что также подтверждает встраивание катионов MEA^+ в кристаллическую решетку гибридного перовскита [24]. При увеличении доли MEA^+ (в спектрах $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ и $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$) вместо по-

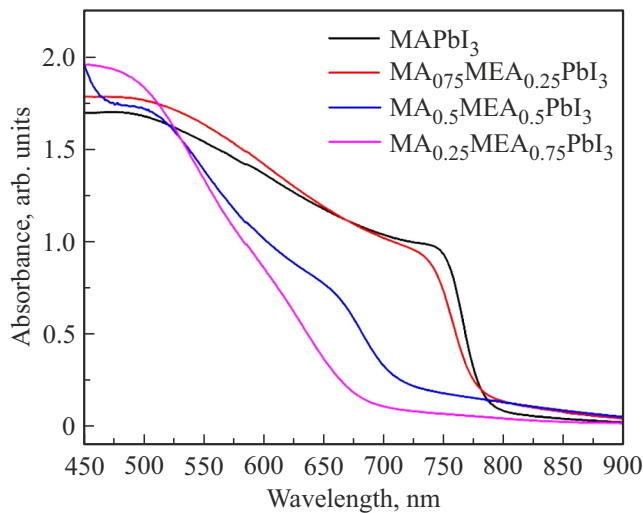


Рис. 2. Спектры оптической плотности пленок гибридного перовскита $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$, сформированных методом центрифугирования на стеклянных подложках.

лосы поглощения δCH_3 наблюдается полоса поглощения на частоте $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$, которая может быть связана с колебаниями δCH_2 . Наконец, в спектрах пропускания $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ и $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$ наблюдается полоса интенсивного поглощения на частоте $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$, которая может быть обусловлена колебаниями водородных связей $\text{NH}_3^+ \cdots \text{OH}$ [26].

Увеличение доли катиона моноэтаноламмония в гибридном перовските $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ приводит как к смещению края поглощения, так и изменению формы спектра поглощения (рис. 2). Когда доля MEA^+ составляет 25 %, смещение края поглощения, и соответственно увеличение оптической ширины запрещенной зоны является незначительным. Кроме того, наблюдаются аналогичные точки перегиба, характерные для гибридного перовскита MAPbI_3 . Согласно работе [27] в данном диапазоне энергий спектр поглощения MAPbI_3 в основном определяется межзонными переходами между потолком валентной зоны (высшая по энергии валентная зона VB_1) и дном зоны проводимости (низшая по энергии зона проводимости CB_1). Подробнее, начиная с энергии $\sim 1.6\text{ eV}$ поглощение обусловлено межзонными переходами $\text{VB}_1\text{-CB}_1$ в точке симметрии R в первой зоне Бриллюэна, а с энергии $\sim 2.5\text{ eV}$ $\text{VB}_1\text{-CB}_1$ в точке симметрии M с незначительным вкладом $\text{VB}_1\text{-CB}_2$ (второй по энергии зоны проводимости) в точке R.

Сохранение формы спектра для $\text{MA}_{0.75}\text{MEA}_{0.25}\text{PbI}_3$ указывает на незначительное изменение зонной диаграммы. В спектре поглощения $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ в данном диапазоне энергий наблюдаются аналогичные точки перегиба, вероятно, связанные с двумя видами межзонных переходов $\text{VB}_1\text{-CB}_1$ в точках симметрии R и M, а также смещение края поглощения. Однако первый пик, обусловленный переходами $\text{VB}_1\text{-CB}_1$ в точке симметрии R несколько сглажен. Наконец для

$\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$ пик, обусловленный $\text{VB}_1\text{-CB}_1$ в точке R, становится незначительным, что нехарактерно для спектров поглощения гибридных перовскитов, включая более широкозонные. В модели кристаллической структуры перовскитов с каналами, где увеличение ширины запрещенной зоны обусловлено нарушением связности октаэдров PbI_6 , как описано в работе [17], можно предположить, что изменение формы спектров поглощения может быть связано с некоторой дисперсией количества связанных октаэдров, приводящем к „размытию“ пика.

Все поликристаллические пленки $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$, нанесенные на керамические подложки с встречно-штыревыми Au электродами, демонстрируют значительный фотоотклик при облучении имитатором солнечного излучения (рис. 3), обеспечивающим удельную мощность излучения 1 kW/m^2 .

Толщина пленок на керамических подложках может различаться из-за разной смачиваемости растворами, условий испарения растворителя и процесса кристаллизации при изменении доли MEAI. Тем не менее, можно видеть, что с увеличением доли MEA^+ сопротивление образцов существенно увеличивается. Облучение пленок имитатором солнечного излучения приводит к увеличению фототока приблизительно на 2 порядка.

Для пленок гибридных перовскитов характерно наличие ионной миграции при комнатной температуре, которая приводит к деградации фотовольтаических элементов даже в условиях инертной атмосферы и при капсулировании устройств. В темновых условиях, при комнатной температуре ионная проводимость является доминирующей [28]. Расчеты с помощью метода функционала плотности показывают, что собственные дефекты для MAPbI_3 (V_I^+ , MA_I^+ , V_MA^- , I_I^-) имеют низкие барьеры диффузии, однако V_I^+ имеет значительно более низкую энергию образования и определяет основной вклад в

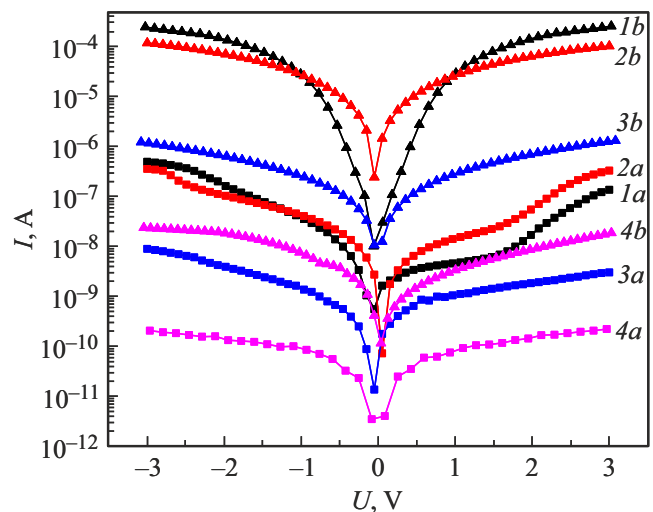


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики пленок гибридных перовскитов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ в темноте (a) и при облучении (b). 1 — $x = 0$; 2 — $x = 0.25$; 3 — $x = 0.5$; 4 — $x = 0.75$.

ионную проводимость [29]. В работе [30] сообщается о преобладающей миграции ионов йода с помощью вакансий йода (связанная с вакансиями миграция ионов йода). Ионная миграция и вызванные ей гистерезис ВАХ, сниженное напряжение холостого хода, время жизни носителей заряда будут зависеть от структурных дефектов [28,31,32]. Так при варьировании состава катионов в $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ энергия активации ионной проводимости и эффективность устройств коррелировала с плотностью и структурой дефектов внутри зерен [31]. Для пленок гибридного перовскита MAPbI_3 было показано, что увеличение размера зерен поликристаллических пленок приводит к увеличению энергии активации ионной проводимости, а наибольшая энергия активации была достигнута в случае монокристалла [32]. Снижение ионной миграции обеспечивается, как правило, использованием пассивирующих молекул кросс-линкеров, что приводит к увеличению энергии активации ионной проводимости, уменьшению гистерезиса и увеличению долговечности устройств [28,33]. Пассивация границ зерен, вероятно, приводит не только к снижению концентрации исходных активных дефектов на границе зерен, но также снижает подвижность ионов.

Для пленок $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ из омических участков ВАХ измеренных в темноте при различных температурах, показанных на рис. 3, были рассчитаны температурные зависимости удельного сопротивления, $\rho(T)$, которые изображены на рис. 4. Как следует из рис. 4, зависимости $\rho(T)$ для исследованных образцов имеют сложный активационный характер и состоят из двух участков, которые могут быть описаны выражением:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где E_a — энергия активации, T — температура, k_B — постоянная Больцмана. Энергии активации вычислялись из температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ по формуле:

$$E_a \text{ (meV)} = \frac{200 \Delta \lg(\rho)}{1000/T}, \quad (2)$$

где ρ — удельное сопротивление пленки; T — температура, 200 — численный коэффициент (значение $1/k_B$ в meV умноженное на коэффициент при переходе в соответствующие координаты $\lg \rho = f(1000/T)$).

Как видно из рис. 4, энергия активации проводимости имеет два характерных участка, которые связывают с электронной проводимостью при низких температурах и ионной проводимостью при повышении температуры. Энергия активации электронной проводимости составляет $\sim 10\text{--}20$ meV, что является характерными значениями для пленок гибридных перовскитов [31]. С увеличением доли MEA^+ энергия активации ионной проводимости увеличивается (от 175 meV для MAPbI_3 до 283 meV $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$). Пороговая температура, при которой ионная проводимость начинает доминировать также

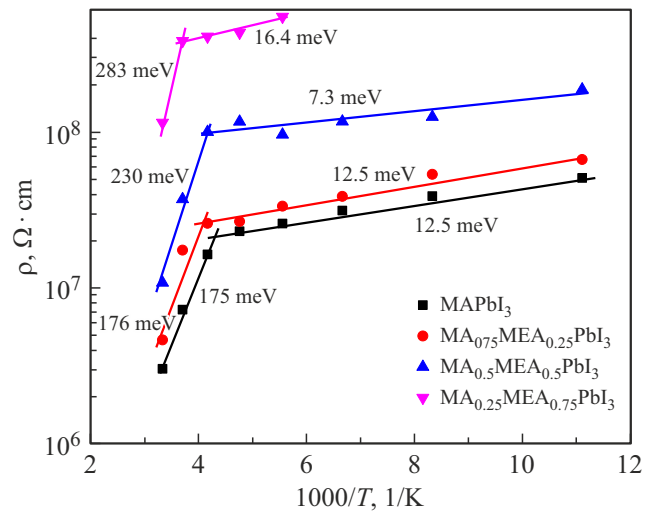


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления пленок $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$.

смещается с 260 до 240 К. Увеличение энергии активации ионной проводимости коррелирует с уменьшением гистерезиса ВАХ, представленных на рис. 5.

Для пленок MAPbI_3 наблюдается наибольший гистерезис ВАХ при комнатной температуре, который снижается по мере увеличения MEA^+ и для $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$ гистерезис, обусловленный ионной миграцией уже не наблюдается. Как видно из ВАХ при температуре 180 К, которая ниже температуры, где ионная проводимость является доминирующей, гистерезис ВАХ не наблюдается, кроме незначительного гистерезиса для MAPbI_3 . Важно отметить, что гибридный перовскит $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ привлекателен для использования в tandemных солнечных элементах с c-Si не только из-за подходящей ширины запрещенной зоны, но также сниженной ионной миграции без дополнительной пассивации границ зерен.

Как было упомянуто выше, энергия активации ионной проводимости зависит от размеров зерен, т.е. плотности дефектов на границе зерен, обеспечивающей увеличение ионной миграции. В наших предыдущих исследованиях было обнаружено, что при данных условиях формирования поликристаллических пленок $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ увеличение доли MEA^+ в растворе приводит к уменьшению размеров зерен. Таким образом, снижение гистерезиса и увеличение энергии активации ионной проводимости связаны, скорее, не с морфологическими особенностями пленок, а с кристаллической структурой $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$. При этом области нарушения периодичности октаэдров PbI_6 (в модели с каналами кристаллической структуры) с включением MEA^+ затрудняют миграцию ионов или увеличивают энергию их образования, аналогично использованию кросс-линкеров. Другим механизмом уменьшения миграции ионов (в случае встраивания MEA^+ в кристаллическую структуру без образования каналов) может являться взаимодействие

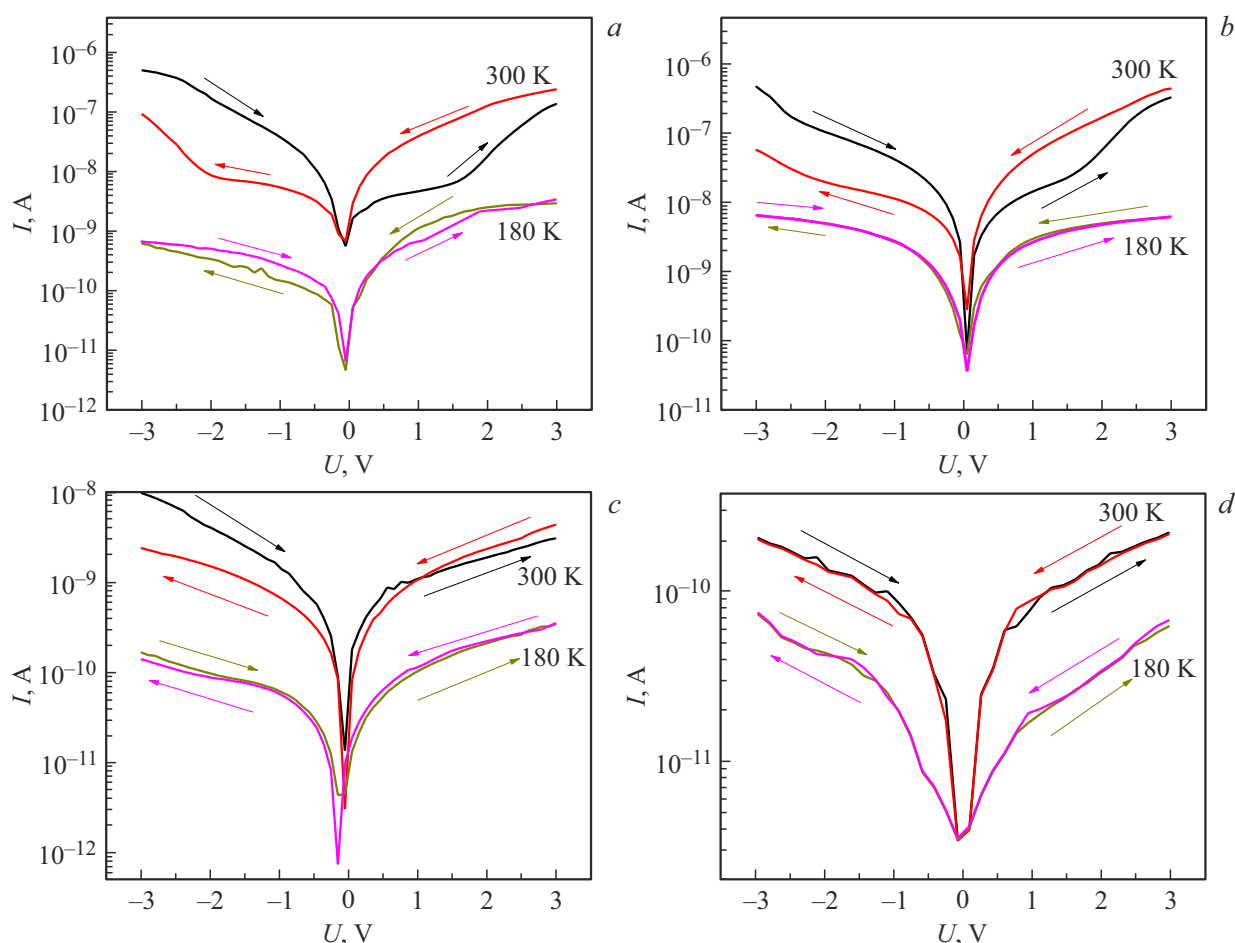


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики пленок $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ при температурах 300 и 180 К. *a* — $x = 0$; *b* — $x = 0.25$; *c* — $x = 0.5$; *d* — $x = 0.75$.

собственных дефектов V_I^+ и I_i^- с дипольными моментами, индуцированными ОН-группами.

4. Заключение

В работе изучалось влияние введения катионов моноэтаноламиния в состав гибридного перовскита MAPbI_3 на температурные зависимости ВАХ, и энергии активации ионной проводимости. Было обнаружено, что увеличение доли катиона моноэтаноламиния в $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ приводит к увеличению энергии активации, что сопровождается также снижением гистерезиса ВАХ при комнатной температуре. ИК-Фурье спектроскопия показала появление нового интенсивного пика при существенном увеличении доли МЕА, что может быть ассоциировано с ОН-группами и формированием водородных связей. Увеличение доли МЕА также приводило к смещению полосы валентных N-H колебаний, уменьшению пиков деформационных CH_3 и маятниковых CH_3NH_3 колебаний, характерных для чистого MAPbI_3 , а также появлению небольшого пика поглощения, ассоциированного с деформационными

CH_2 колебаниями, что указывает на химическое взаимодействие МЕА в составе $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$. Показано, что увеличение доли МЕА приводит к увеличению энергии края поглощения перовскита и существенному изменению формы спектров, а также к изменению зонной диаграммы. Все пленки гибридных перовскитов демонстрируют фотоотклик на облучение в видимой области спектра, что перспективно для использования в оптоэлектронных устройствах. В частности, гибридные перовскиты с увеличенной шириной запрещенной зоны перспективны для применения в tandemных солнечных элементах. При этом обнаруженное увеличение энергии активации ионной проводимости и снижение гистерезиса ВАХ при комнатной температуре способствует снижению деградации перовскитных пленок в составе оптоэлектронных устройств.

Благодарности

В части синтеза металлоорганических перовскитов работа выполнена при поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований

№ Ф23РНФ-160 и Российского научного фонда № 23-42-10029 (<https://rscf.ru/project/23-42-10029/>) от 20.12.2022.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Khatoon, V. Chakravorty, J. Singh, R.B. Singh, M.S. Hasnain, S.M.M. Hasnain. *Materials Science for Energy Technologies*, **6**, 437–459 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.mset.2023.04.007>.
- [2] F. Khan, B.D. Rezgui, M.T. Khan, F.A. Al-Sulaiman. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **165**, 112553 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112553>.
- [3] X. Zhang, M.E. Turiansky, J.-X. Shen, C.G.V. d. Walle. *Journal of Applied Physics*, **131**, 9 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0083686>.
- [4] B.G. Krishna, D.S. Ghosh, S. Tiwari. *Solar Energy*, **224**, 1369–1395 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.07.002>.
- [5] M. Ahmadi, T. Wu, B. Hu. *Advanced Materials*, **29**, 41 (2017). <https://doi.org/10.1002/adma.201605242>.
- [6] Y. C. Kim, K.H. Kim, D.-Y. Son, D.-N. Jeong, J.-Y. Seo, Y.S. Choi, I.T. Han, S.Y. Lee, N.-G. Park. *Nature*, **550**, 7674, 87–91 (2017). <https://doi.org/10.1038/nature24032>.
- [7] X. Zhao, H. Xu, Z. Wang, Y. Lin, Y. Liu. *InfoMat*, **1**, 2, 183–210 (2019). <https://doi.org/10.1002/inf2.12012>.
- [8] X. Fan. *Materials Today Sustainability*, **24**, 100603 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100603>.
- [9] B. Zhang, Y.-j. Liao, L. Tong, Y. Yang, X. Wang. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **22**, 15, 7778–7786 (2020). <https://doi.org/10.1039/d0cp00866d>.
- [10] T. Zhu, M.-X. Li, C. Zhang, Y. Dong, F. Sun, D. Li, F. You, Z. He, C. Liang. *Materials Today Chemistry*, **39**, 102167 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102167>.
- [11] Z. Shen, Q. Han, X. Luo, Y. Shen, Y. Wang, Y. Yuan, Y. Zhang, Y. Yang, L. Han. *Nature Photonics*, **18**, 5, 450–457 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41566-024-01383-5>.
- [12] W. Feng, Y. Tan, M. Yang, Y. Jiang, B.-X. Lei, L.P. Wang, W.-Q. Wu. *Chem*, **8**, 351–383 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.11.010>.
- [13] R. Azmi, E. Ugur, A. Seitkhan, F. Aljamaan, A.S. Subbiah, J. Liu, G.T. Harrison, M.I. Nugraha, M.K. Eswaran, M. Babics et al. *Science*, **376**, 73–77 (2022). <https://doi.org/10.1126/science.abm5784>.
- [14] T.L. Leung, I. Ahmad, A.A. Syed, A.M.C. Ng, J. Popović, W. Chen. *Communications Materials*, **3**, 63 (2022). <https://doi.org/10.1038/s43246-022-00285-9>.
- [15] N. Mercier, S. Poiroux, A. Riou, P. Batail. *Inorganic Chemistry*, **43**, 26, 8361–8366 (2004). <https://doi.org/10.1021/ic048814u>.
- [16] B. Cheng, T.-Y. Li, P. Maity, P.-C. Wei, D. Nordlund, K.-T. Ho, D.-H. Lien, C.-H. Lin, R.-Z. Liang, X. Miao, O.F. Mohammed, J.-H. He. *Communications Physics*, **1**, 1 (2018). <https://doi.org/10.1038/s42005-018-0082-8>.
- [17] A. Leblanc, N. Mercier, M. Allain, J. Dittmer, V. Fernandez, T. Pauporté. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 50, 16067–16072 (2017). <https://doi.org/10.1002/anie.201710021>.
- [18] C.C. Tsai, Y.-P. Lin, M.K. Pola, S. Narra, E. Jokar, Y.-W. Yang, E.W.-G. Diau. *ACS Energy Letters*, **3**, 2077–2085 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b01046>.
- [19] A. Ryabko, M. Ovezov, A. Tuchkovsky, O. Korepanov, A. Maximov, A. Komolov, E. Lazneva, E. Muratova, I. Vrublevsky, A. Aleshin et al. *Nanomaterials*, **15**, 494 (2025). <https://doi.org/10.3390/nano15070494>.
- [20] A. Rajagopal, K. Yao, A.K.-Y. Jen. *Advanced Materials*, **30**, 1800455 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201800455>.
- [21] G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F.D. Angelis, M. Grätzel et al. *Nature Communications*, **8**, 15684 (2017). <https://doi.org/10.1038/ncomms15684>.
- [22] M. García-Batlle, S. Deumel, J.E. Huerdler, S.F. Tedde, O. Almora, G. García-Belmonte. *Advanced Photonics Research*, **3**, 12 (2022). <https://doi.org/10.1002/adpr.202200136>.
- [23] M.A. Pérez-Osorio, R.L. Milot, M.R. Filip, J.B. Patel, L.M. Herz, M.B. Johnston, F. Giustino. *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 46, 25703–25718 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07432>.
- [24] J. Sun, B. An, K. Zhang, M. Xu, Z. Wu, C. Ma, W. Li, S. Liu. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 43, 24650–24660 (2021). <https://doi.org/10.1039/d1ta07498a>.
- [25] P. Jackson, K. Robinson, G. Puxty, M.I. Attalla. *Energy Procedia*, **1**, 1, 985–994 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.131>.
- [26] S.A. Legkov, G.N. Bondarenko, J.V. Kostina, E.G. Novitsky, S.D. Bazhenov, A.V. Volkov, V.V. Volkov. *Molecules*, **28**, 403 (2023). <https://doi.org/10.3390/molecules28010403>.
- [27] A.M.A. Leguy, P. Azarhoosh, M.I. Alonso, M. Campoy-Quiles, O.J. Weber, J. Yao, D. Bryant, M.T. Weller, J. Nelson, A. Walsh, M.V. Schilfgaarde, P.R.F. Barnes. *Nanoscale*, **8**, 6317–6327 (2016). <https://doi.org/10.1039/c5nr05435d>.
- [28] X. Li, W. Zhang, Y.-C. Wang, W. Zhang, H.-Q. Wang, J. Fang. *Nature Communications*, **9**, 1 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06204-2>.
- [29] D. Yang, W. Ming, H. Shi, L. Zhang, M.-H. Du. *Chemistry of Materials*, **28**, 12, 4349–4357 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01348>.
- [30] C. Eames, J.M. Frost, P.R.F. Barnes, B.C. O'Regan, A. Walsh, M.S. Islam. *Nature Communications*, **6**, 1 (2015). <https://doi.org/10.1038/ncomms8497>.
- [31] W. Li, M.U. Rothmann, Y. Zhu, W. Chen, C. Yang, Y. Yuan, Y.Y. Choo, X. Wen, Y.-B. Cheng, U. Bach. *Nature Energy*, **6**, 6, 624–632 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00830-9>.
- [32] J. Xing, Q. Wang, Q. Dong, Y. Yuan, Y. Fang, J. Huang. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 44, 30484–30490 (2016). <https://doi.org/10.1039/c6cp06496e>.
- [33] B. Han, S. Yuan, B. Cai, J. Song, W. Liu, F. Zhang, T. Fang, C. Wei, H. Zeng. *Advanced Functional Materials*, **31**, 26 (2021). <https://doi.org/10.1002/adfm.202011003>.

Редактор В.В. Емцев