

VIX Международная конференция
«Аморфные и микрокристаллические полупроводники»
30 июня–3 июля 2025 г., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург, Россия

Влияние модификации металлоорганических перовскитов углеродными наноструктурами на их фотоэлектрические свойства и временную стабильность

А.Н. Алешин

Г.В. Ненашев, Н.И. Алексеев, М.С. Дунаевский

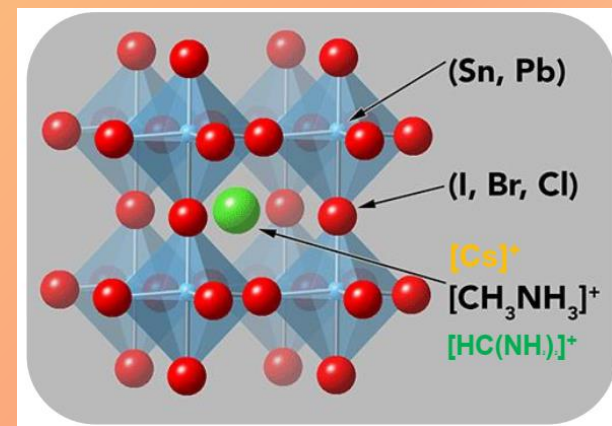
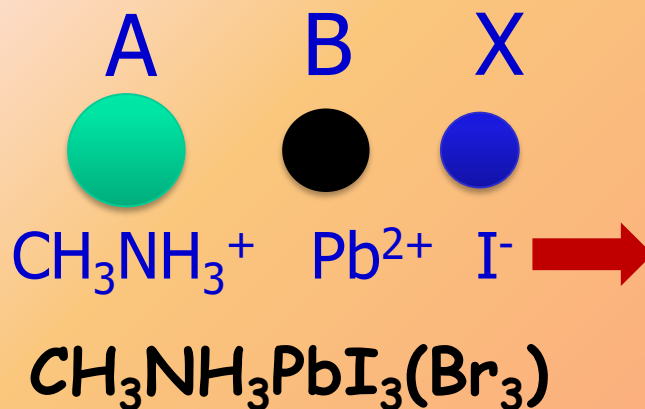
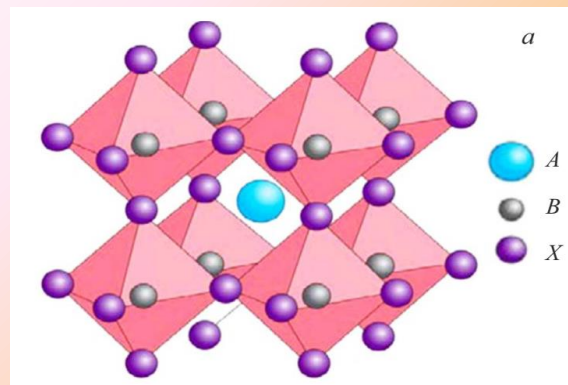


ФТИ им.А.Ф. Иоффе, С-Петербург

Содержание

- **Введение. Металлогалогенидные перовскиты, основные достижения и нерешенные вопросы**
- Пути предотвращения деградации и повышения стабильности перовскитных солнечных элементов
- Модификация активного слоя СЭ - композитная инженерия - один из путей увеличения стабильности
- Модификация плёнок металлогалогенидных перовскитов шихтой детонационных наноалмазов, легированных бором, фосфором и серебром
- Резюме и выводы

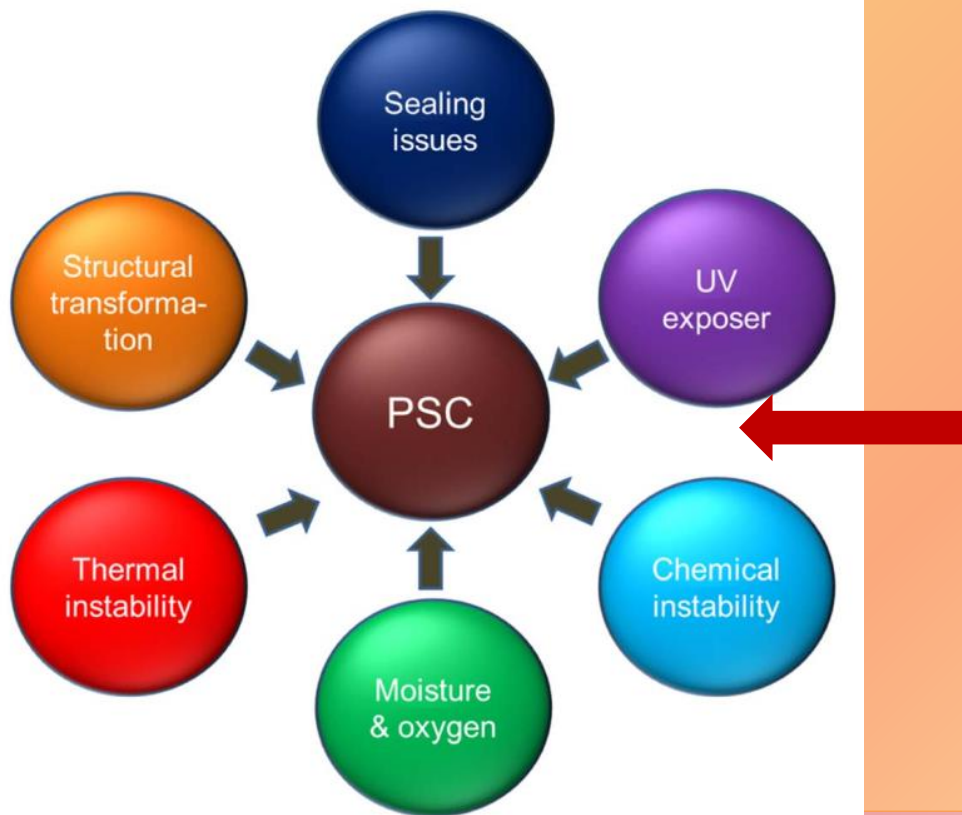
Металлогалогенидные перовскиты



Металлогалогенидные перовскитные солнечные элементы становятся все более конкурентоспособными по сравнению с традиционными фотоэлектрическими технологиями достигнув к.п.д. ~ 27% в 2025 году

Перовскитные солнечные элементы

Однако перовскитные СЭ подвержены процессам деградации при воздействии влажности, кислорода, высоких температур и УФ-излучения, при этом изменяется их структурная и временная стабильность



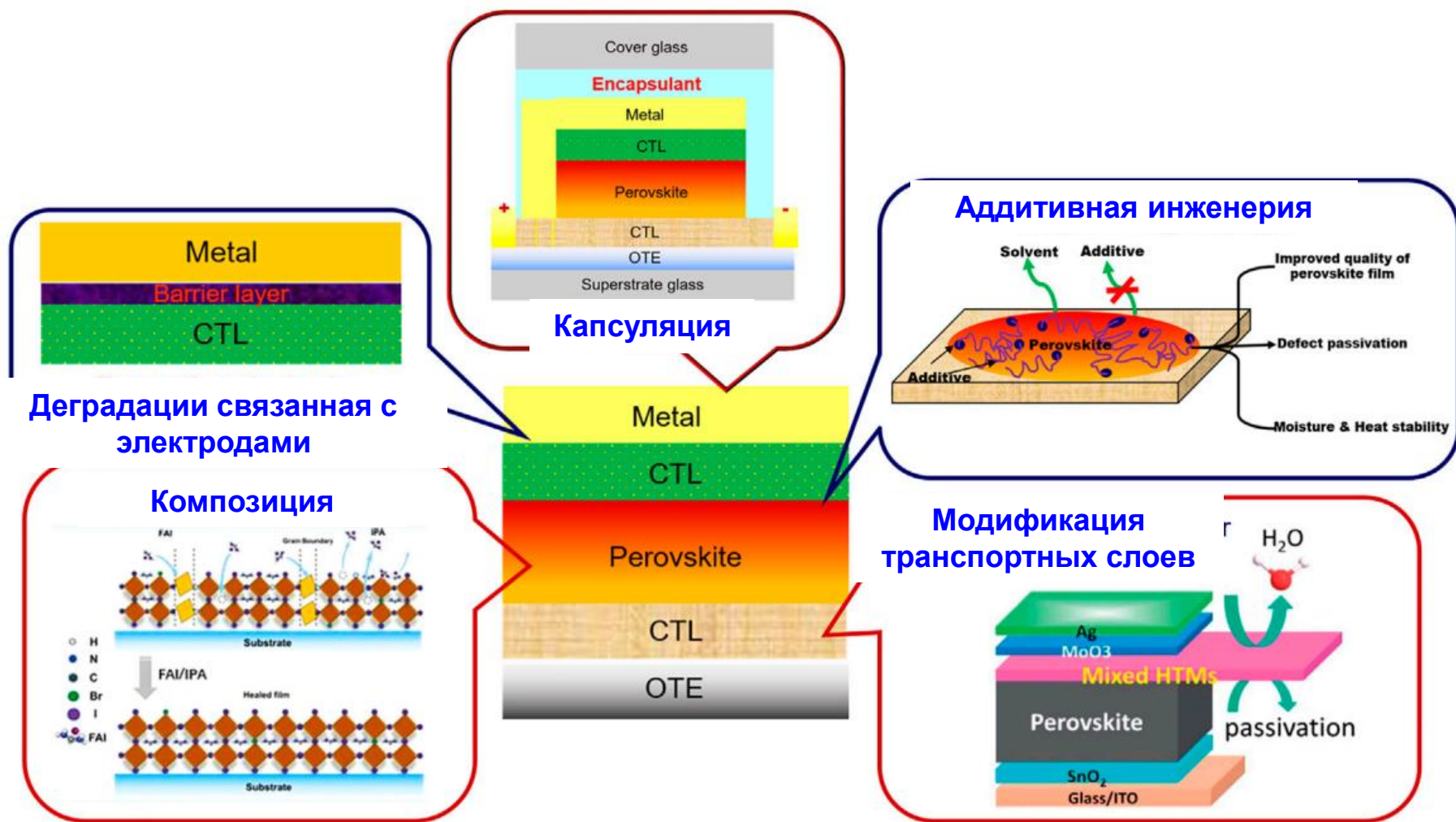
Основные проблемы со стабильностью перовскитных солнечных элементов:

- проблемы с герметизацией
- УФ-облучение
- химическая нестабильность
- структурные трансформации
- термическая нестабильность
- влага и кислород

Содержание

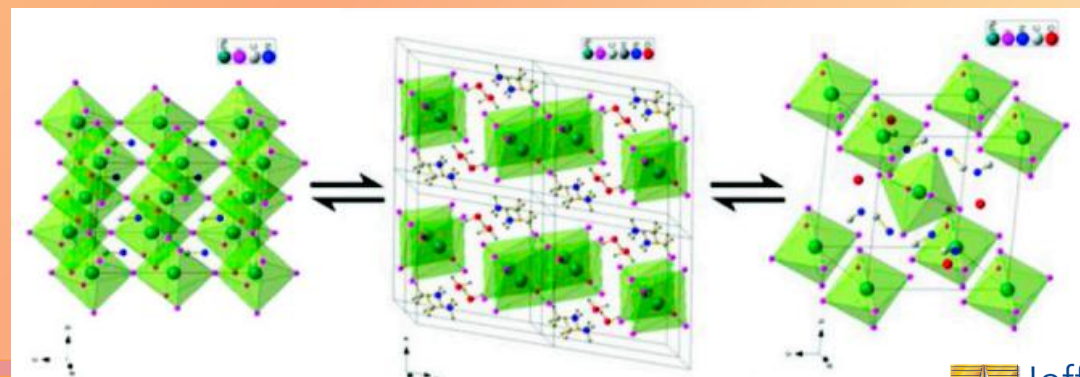
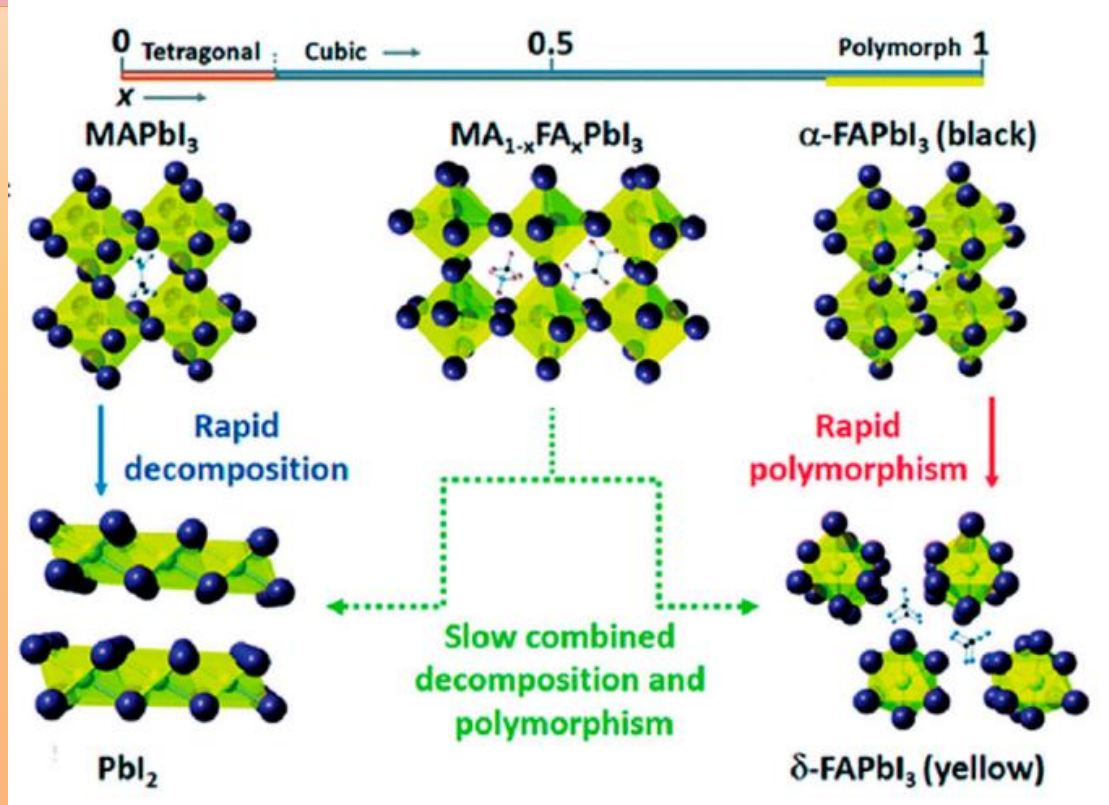
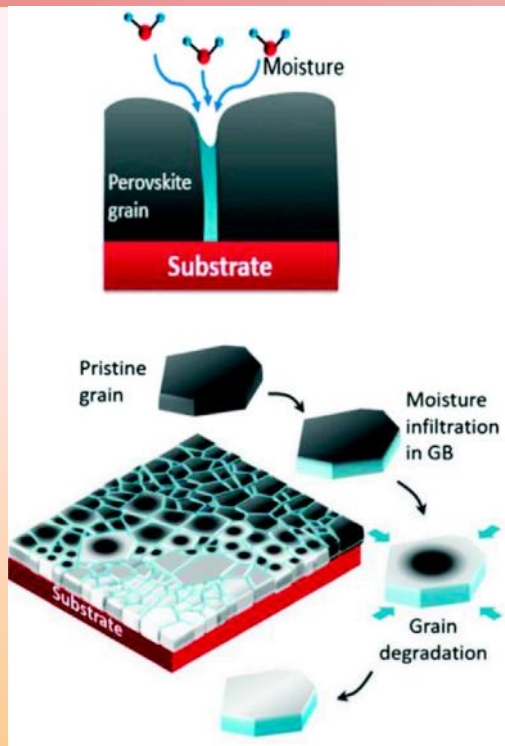
- Введение. Металлогалогенидные перовскиты, основные достижения и нерешенные вопросы
- **Пути предотвращения деградации и повышения стабильности перовскитных солнечных элементов**
- Модификация активного слоя СЭ - композитная инженерия - один из путей увеличения стабильности
- Модификация плёнок металлогалогенидных перовскитов шихтой детонационных наноалмазов, легированных бором, фосфором и серебром
- Резюме и выводы

Пути предотвращения деградации и повышения стабильности перовскитных солнечных элементов



Направления предотвращения деградации и повышения эффективности и стабильности солнечных элементов на основе перовскитов

Внутренняя стабильность перовскитов



Введение углеродных материалов – один из путей повышения стабильности

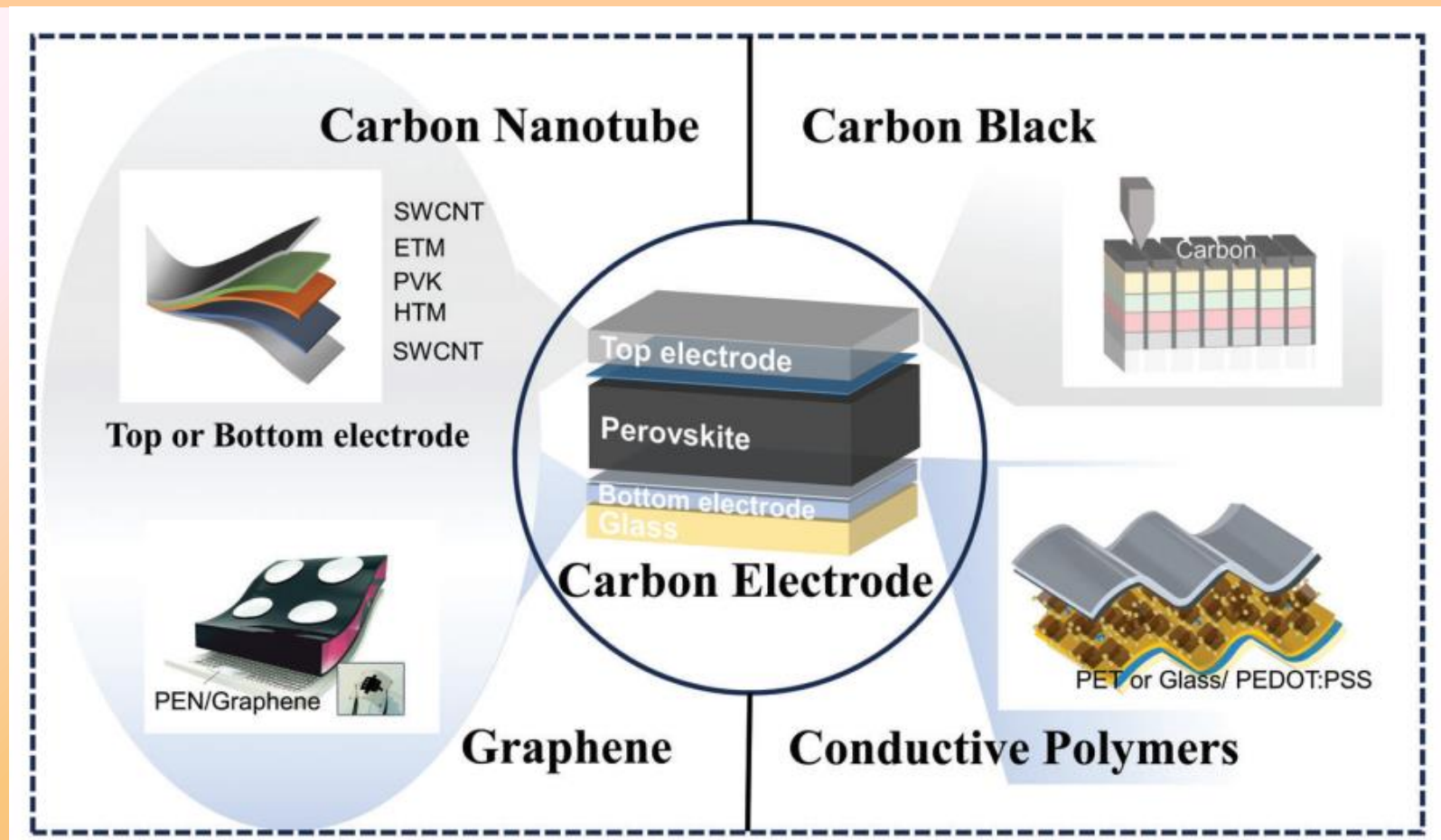
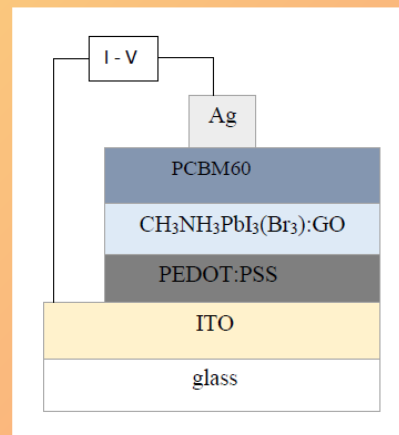
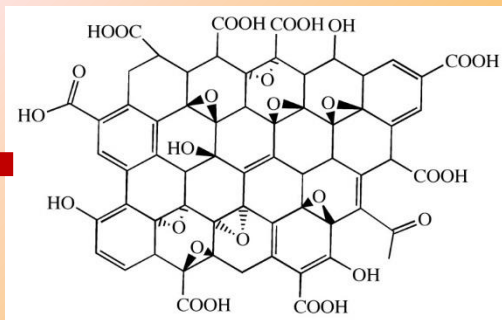
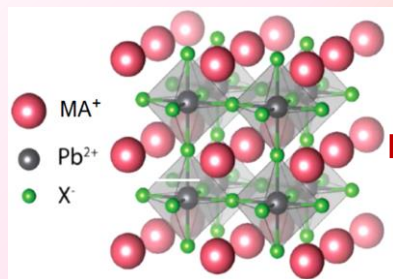


Схема различных электродных материалов на основе углерода, используемых в PSC. Применение углеродных материалов является одним из решений проблемы в силу стабильности этих материалов, низкой стоимости и легкодоступности для промышленного производства

Эффекты переключения в пленках металл-органических перовскитов в частицами GO



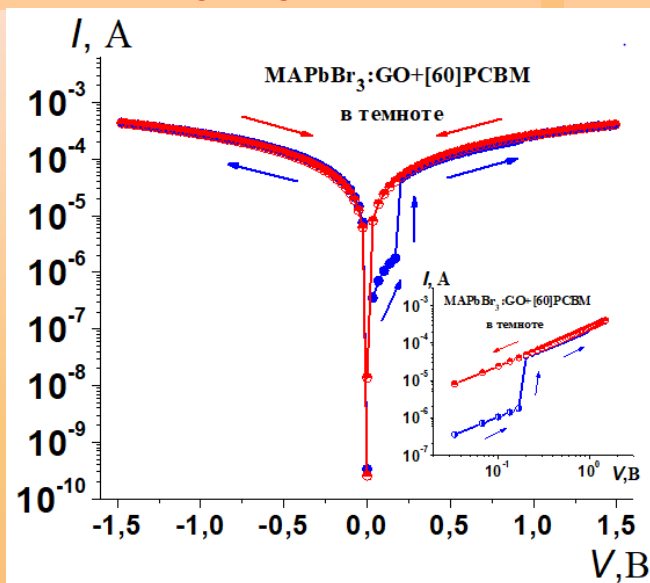
перовскиты - сильно коррелированные оксиды

MA(FA)PbBr(I)₃

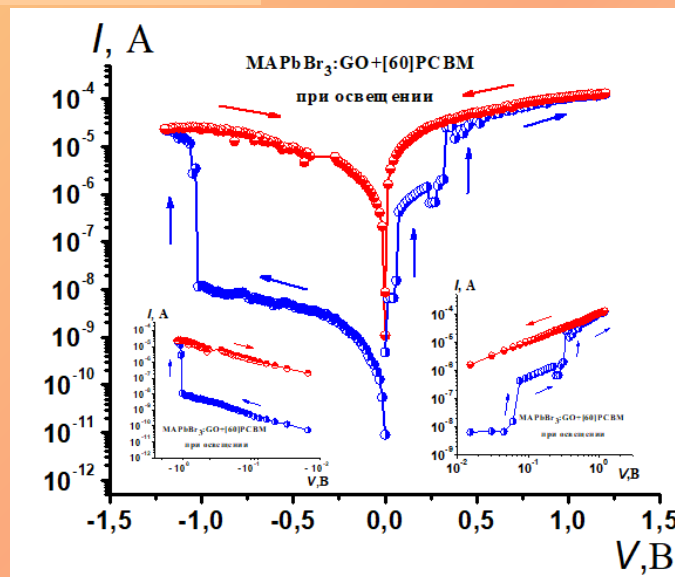
оксид графена (GO)

MA - CH₃NH₃⁺ Pb²⁺ I⁻

FA - CH(NH₂)₂⁺



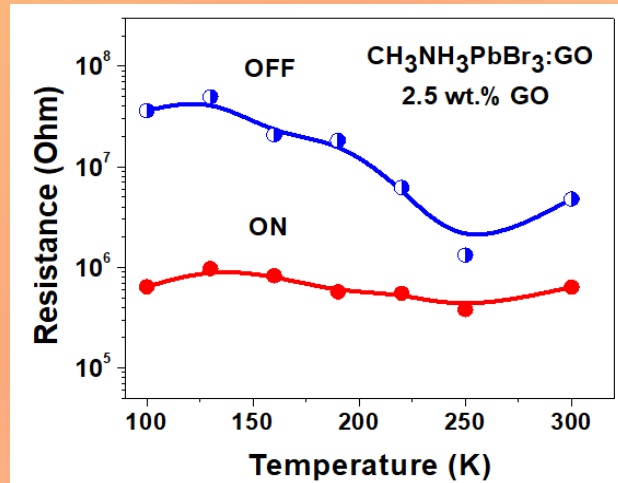
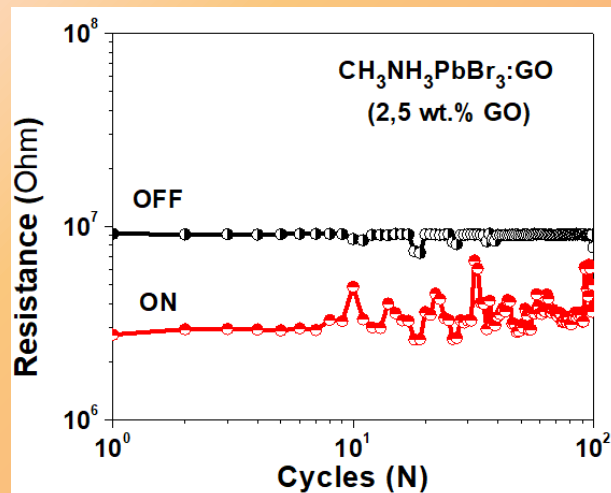
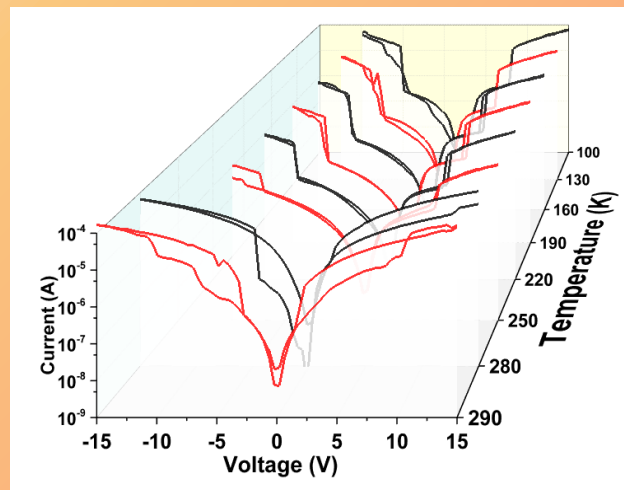
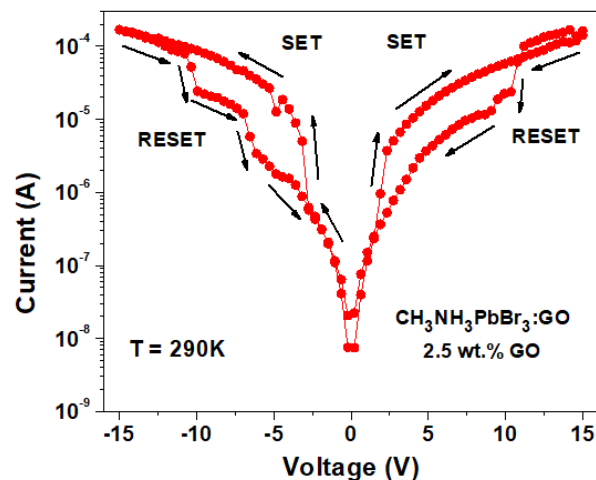
a)



b)

Эффект резистивного переключения в пленках
Ag/[60]PCBM/CH₃NH₃PbBr₃:GO/PEDOT:PSS/ITO/glass в темноте (а) и в
Ag/[60]PCBM/CH₃NH₃PbI₃:GO/PEDOT:PSS/ITO/glass при освещении (б)
WORM - память

Процессы записи – стирания в композитных пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$, биполярное переключение



Endurance test of the memory device based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ (GO ~ 2.5 wt.%)
Количество циклов переключения

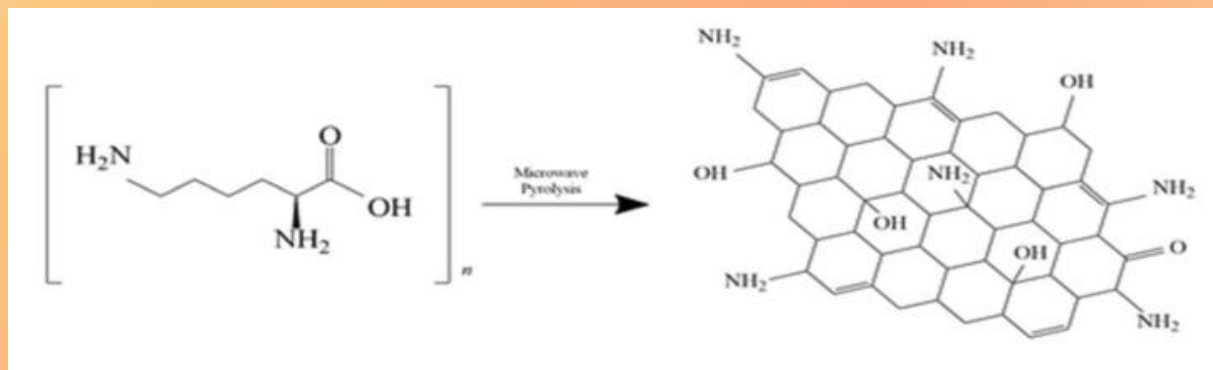
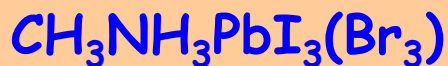
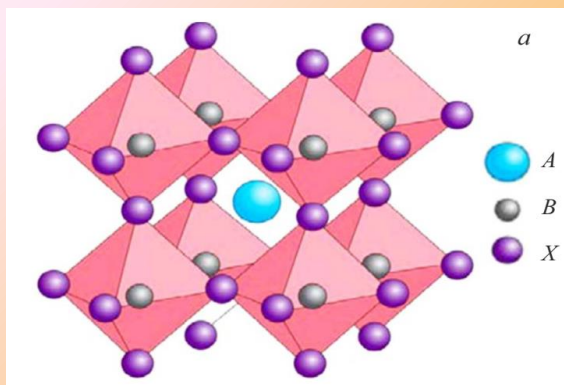
Терезаписываемый двухтерминальный мемристор на основе галогенидного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ (2,5 мас.%) при $T=290-100$ K

Содержание

- Введение. Металлогалогенидные перовскиты, основные достижения и нерешенные вопросы
- Пути предотвращения деградации и повышения стабильности перовскитных солнечных элементов
- **Модификация активного слоя СЭ - композитная инженерия - один из путей увеличения стабильности**
- Модификация плёнок металлогалогенидных перовскитов шихтой детонационных наноалмазов, легированных бором, фосфором и серебром
- Резюме и выводы

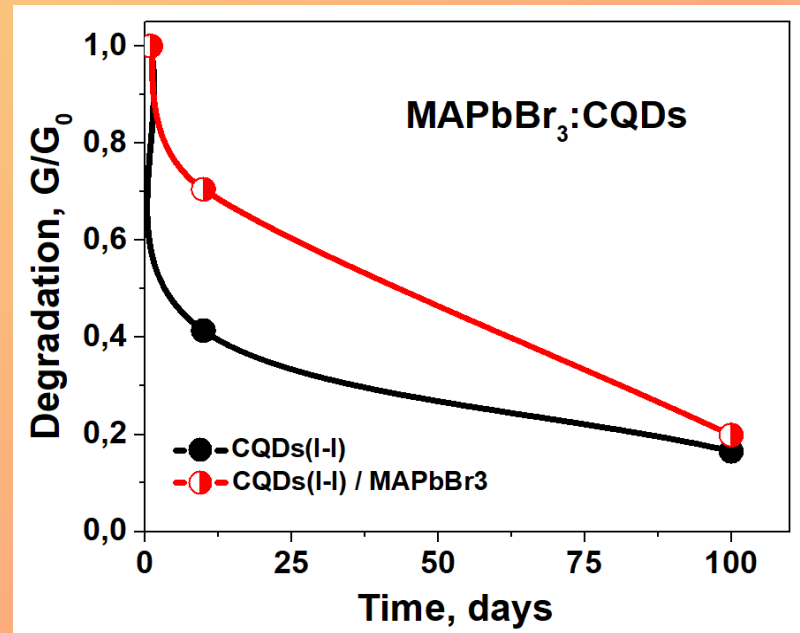
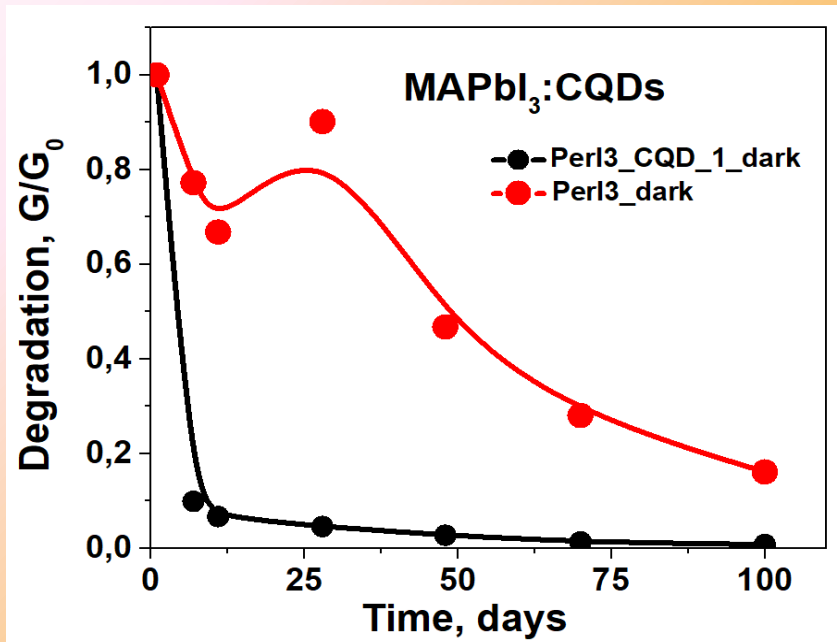
Модификация активного слоя СЭ – композитная инженерия – один из путей увеличения стабильности

Модификации пленок металлоорганических перовскитов углеродными квантовыми точками



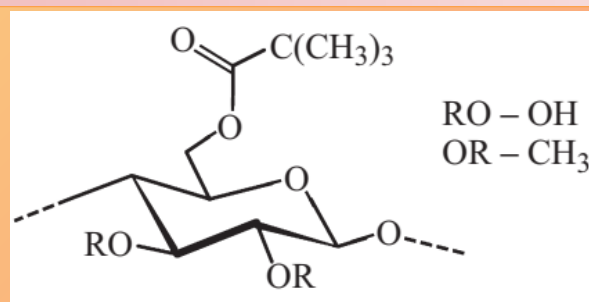
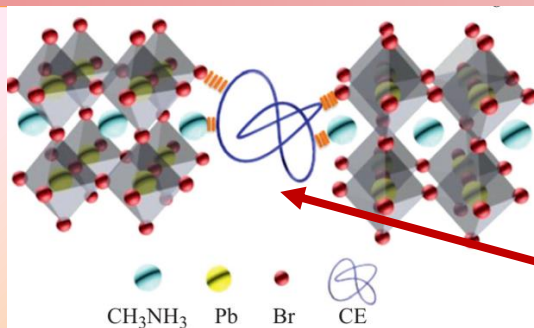
Процесс синтеза углеродных квантовых точек, CQD, из L-лизина во время микроволнового пиролиза

Модификации пленок металлоорганических перовскитов углеродными квантовыми точками

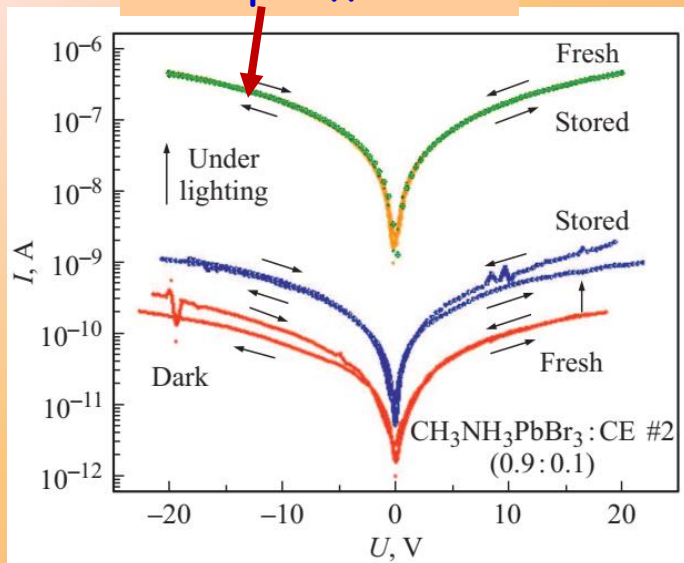


Модификации пленок металлоорганических перовскитов углеродными квантовыми точками не приводит к стабилизации электрических свойств, что выражается в падении отношения кондактанса, G/G_0 , от 1 до 0,2 – 0,1 за 70-100 дней при слабой фоточувствительности соответственно

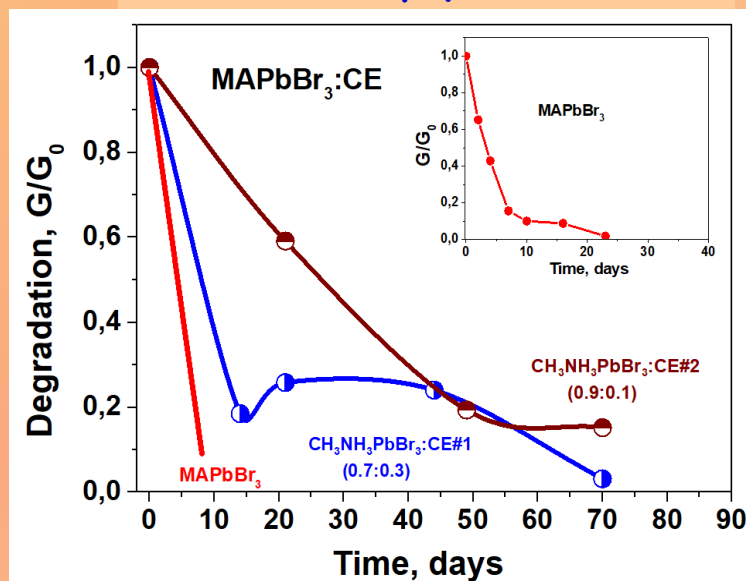
Модификация активного слоя смешанным эфиром целлюлозы



Фотопроводимость



Смешанный эфир целлюлозы



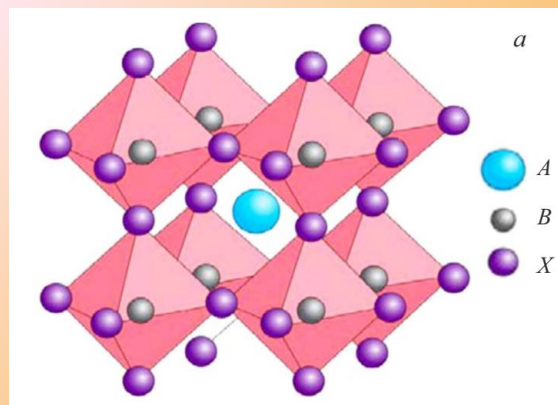
Модификации пленок металлоорганических перовскитов смешанным эфиром целлюлозы снижает скорость их деградации при сохранении фоточувствительности, но не приводит к стабилизации электрических свойств

Содержание

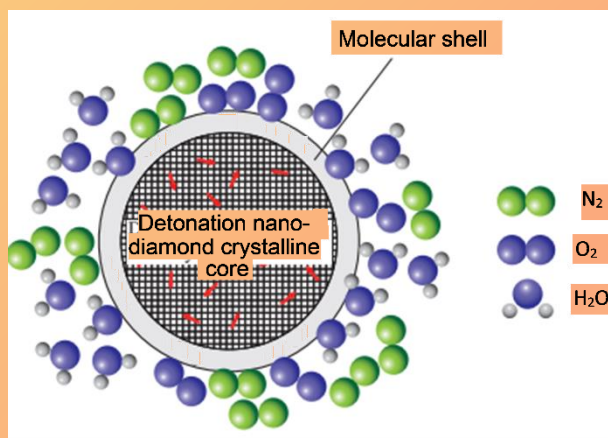
- Введение. Металлогалогенидные перовскиты, основные достижения и нерешенные вопросы
- Пути предотвращения деградации и повышения стабильности перовскитных солнечных элементов
- Модификация активного слоя СЭ - композитная инженерия - один из путей увеличения стабильности
- **Модификация плёнок металлогалогенидных перовскитов шихтой детонационных наноалмазов, легированных бором, фосфором и серебром**
- Резюме и выводы

Модификация плёнок металлогалогенидных перовскитов шихтой детонационных наноалмазов (DND), легированных бором, фосфором и серебром

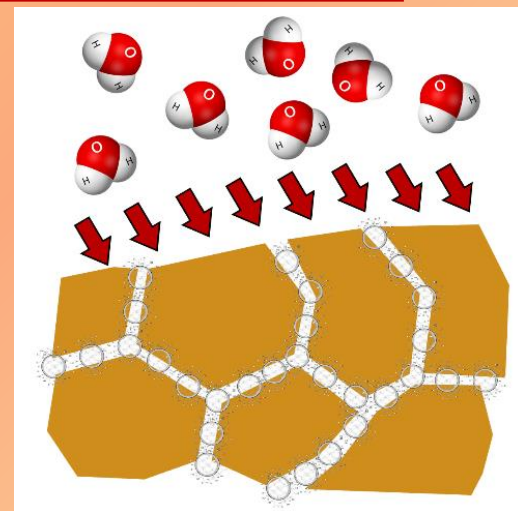
До настоящего времени работ по модификации пленок металлоорганических перовскитов легированными детонационными наноалмазами не проводилось



a)



b)

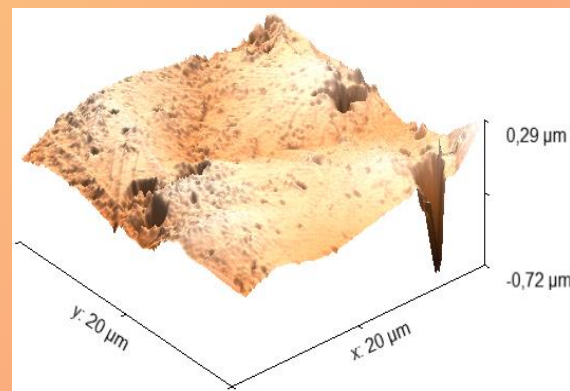
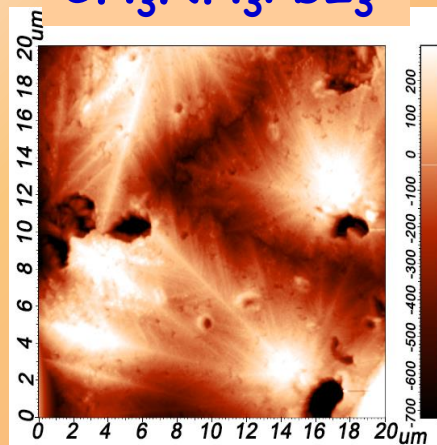
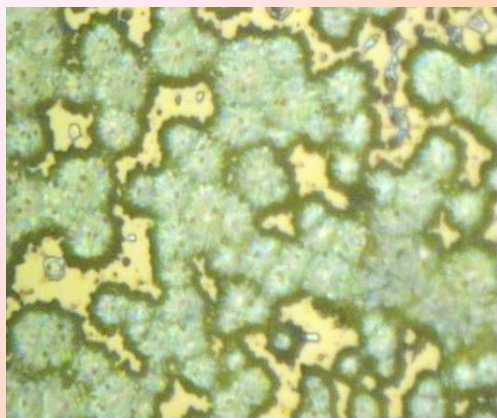


c)

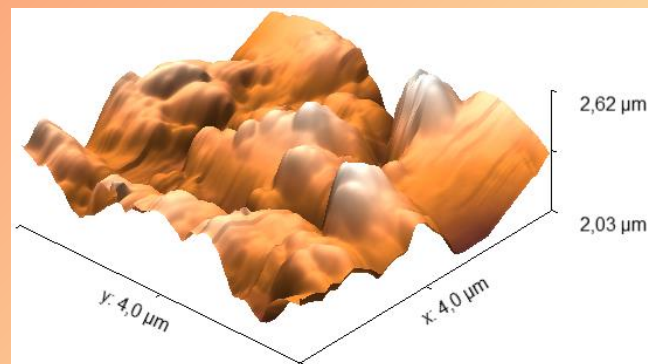
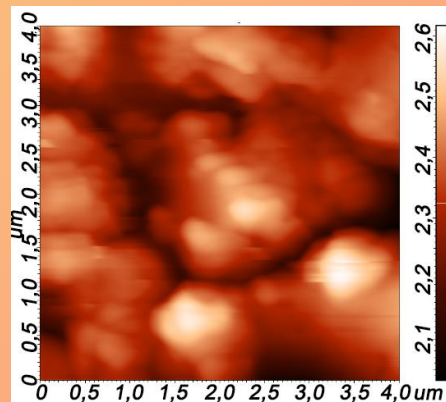
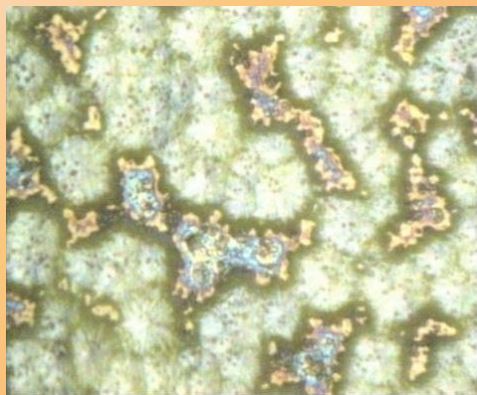
Структура $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (a) и DND (b), и композитной пленки на их основе. Серый слой на рисунке представляет область функциональных групп - OH, COOH, COC, CH_3 ; HOH - молекулы воды (c).

Морфология пленок исходных и модифицированных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (оптическая микроскопия и АСМ)

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$



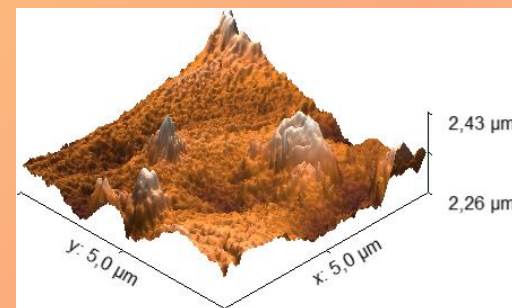
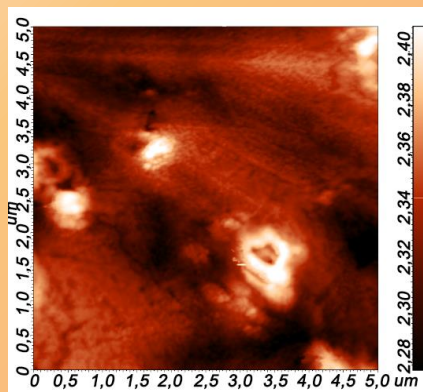
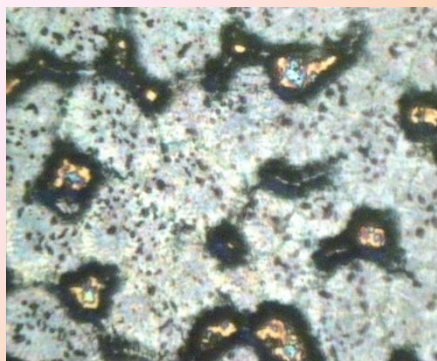
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{DND(P)}$



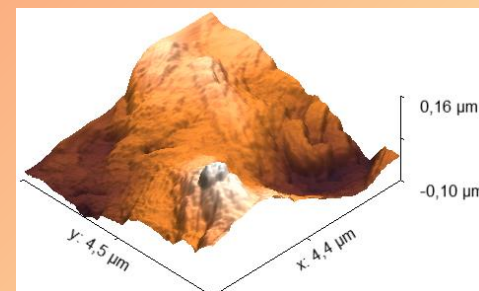
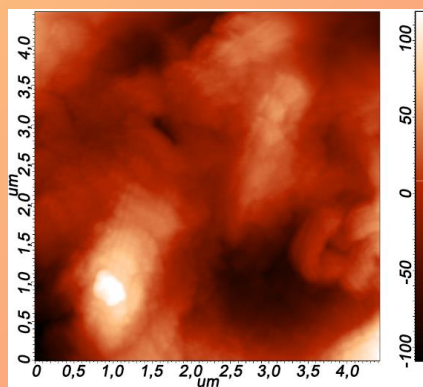
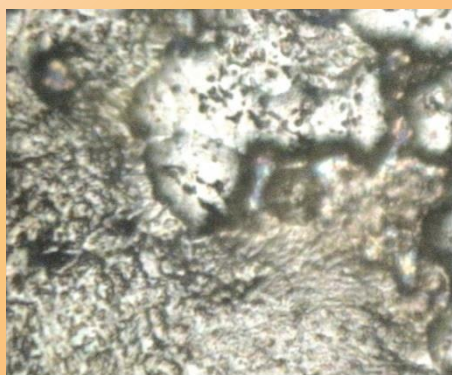
Root Mean Square - RMS для плёнок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{DND(P)}$; - 28, 90 nm, соответственно

Морфология пленок модифицированных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{DND}(\text{B})$

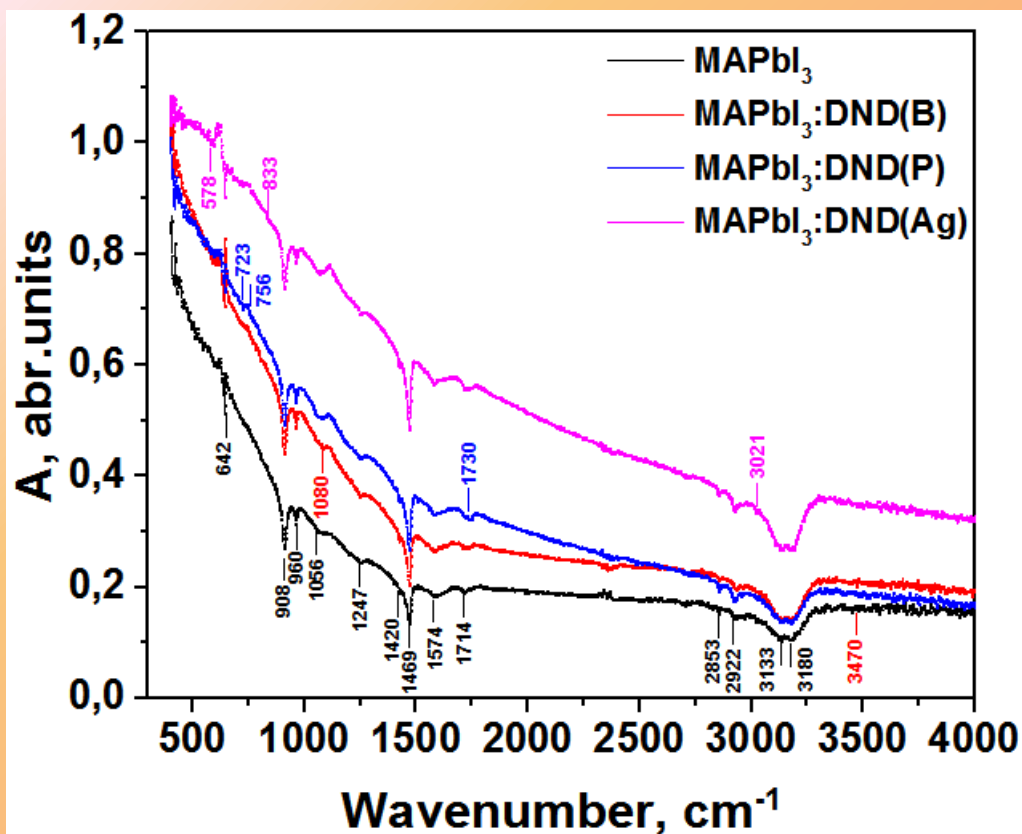


$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{DND}(\text{Ag})$



RMS для плёнок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{DND}(\text{B})$ и $\text{H}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{DND}(\text{Ag})$ - 25, 55 nm, соответственно

FTIR спектры пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{DND}(\text{B})$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{DND}(\text{P})$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{DND}(\text{Ag})$



ИК Фурье-спектры указывают на типичные связи, связанные с органическими группами (например, C-H, N-H), которые характерны для структуры перовскита.

Перовскиты с детонационными наноалмазами легированными B, P, Ag, демонстрируют изменения в спектрах по сравнению с чистым перовскитом, что подтверждает влияние легированных наноалмазов на структуру $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

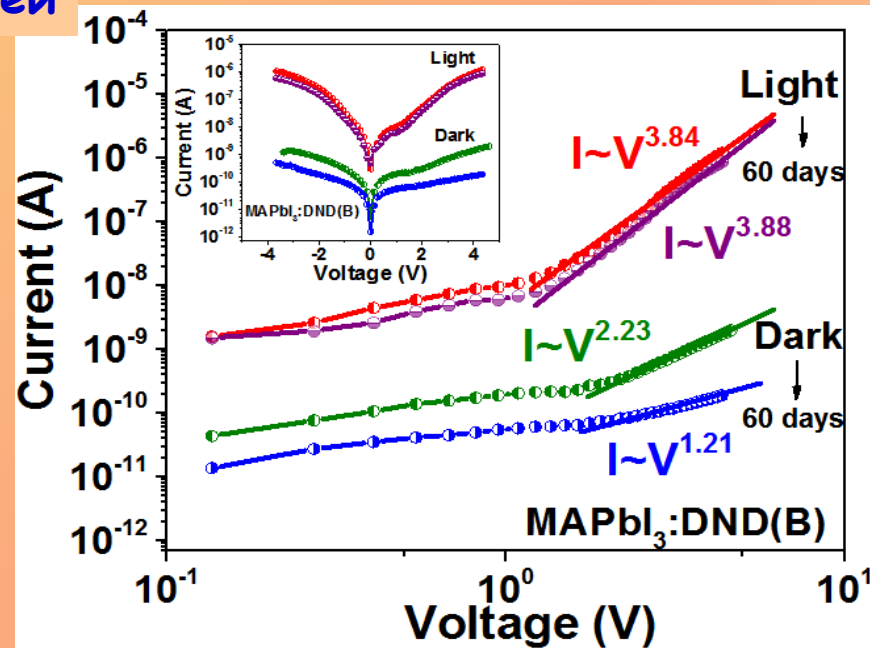
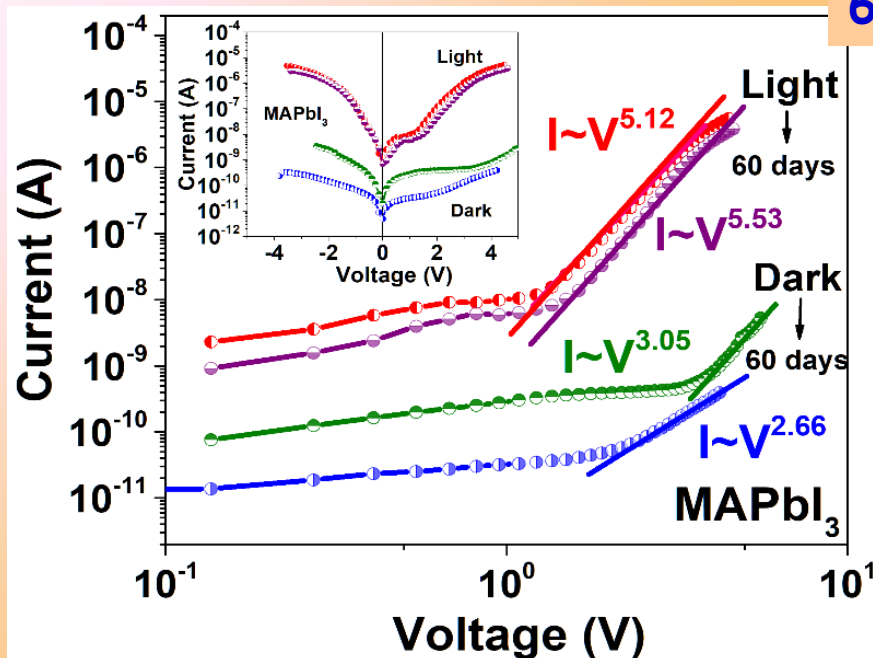
ВАХ свежеприготовленных пленок перовскитов и ВАХ после 60 дней хранения

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

300 K

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{DND(B)}$

60 дней

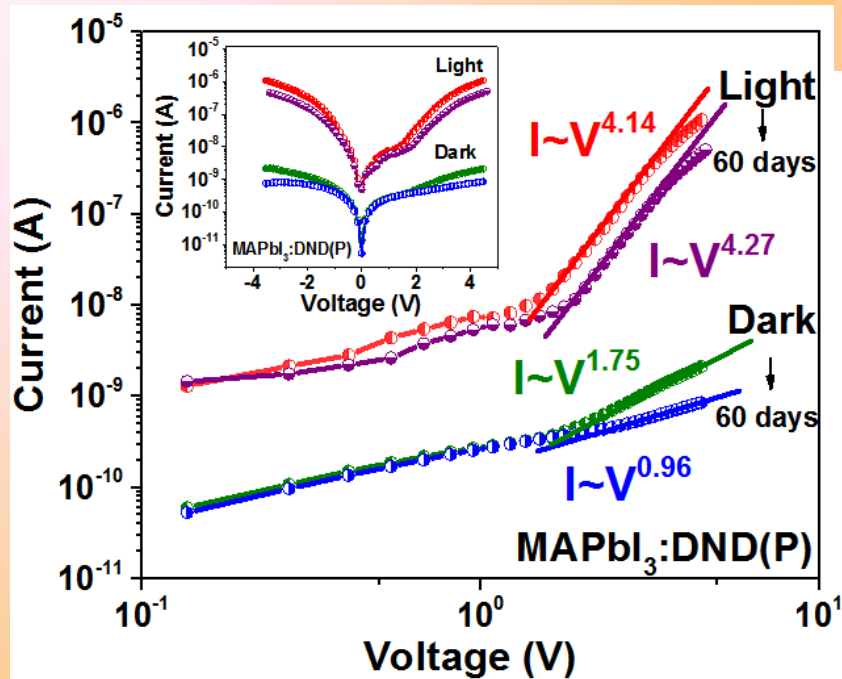


ВАХ свежих образцов следуют зависимостям $I \sim V^m$, характерным для токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПС)

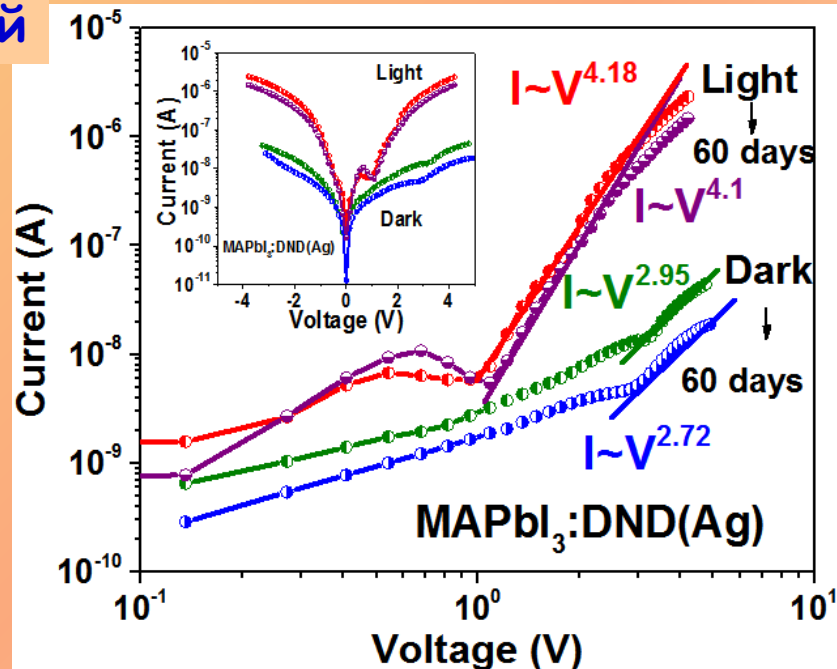
После хранения их фоточувствительность сохраняется !

ВАХ свежеприготовленных пленок перовскитов и ВАХ после 60 дней хранения

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{DND(P)}$

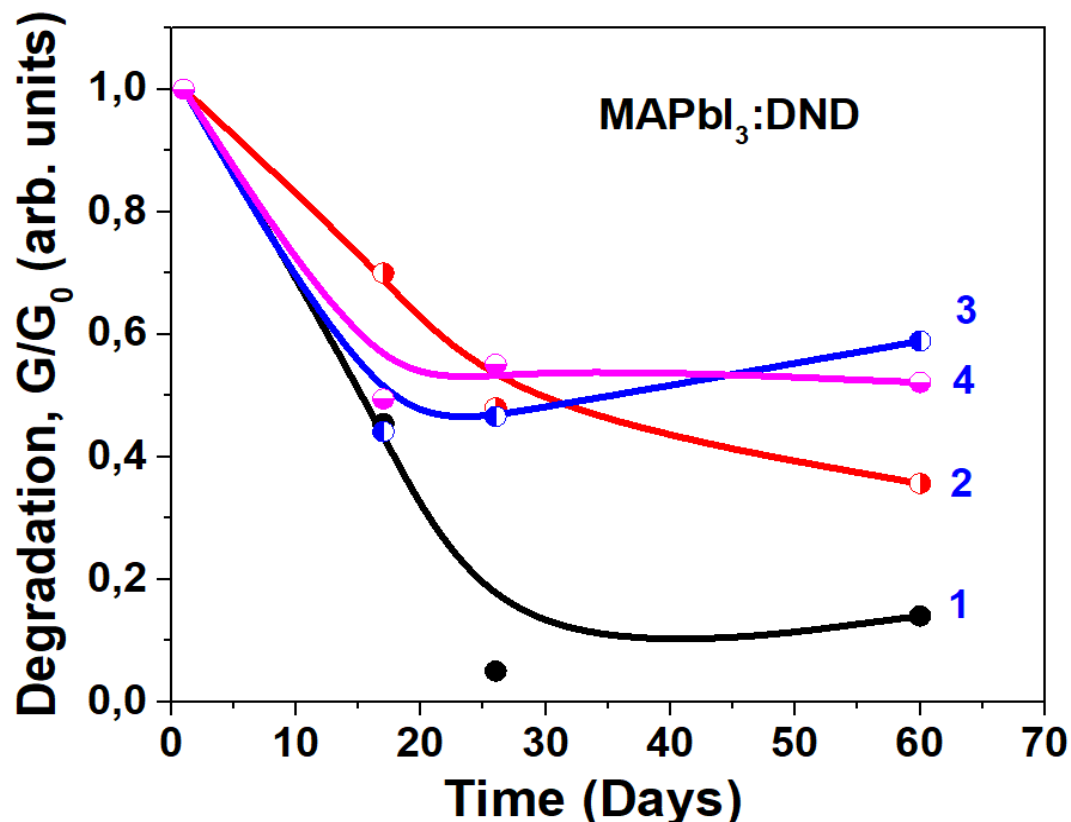


$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{DND(Ag)}$



ВАХ образцов следуют зависимостям $I \sim V^m$, характерным для ТОПС. Добавки детонационных нанодiamondов оказывают влияние на ВАХ как количественно (величина тока), так и качественно (тип проводимости и стабильность).

Зависимость отношения кондактанса, G/G_0 , от времени деградации

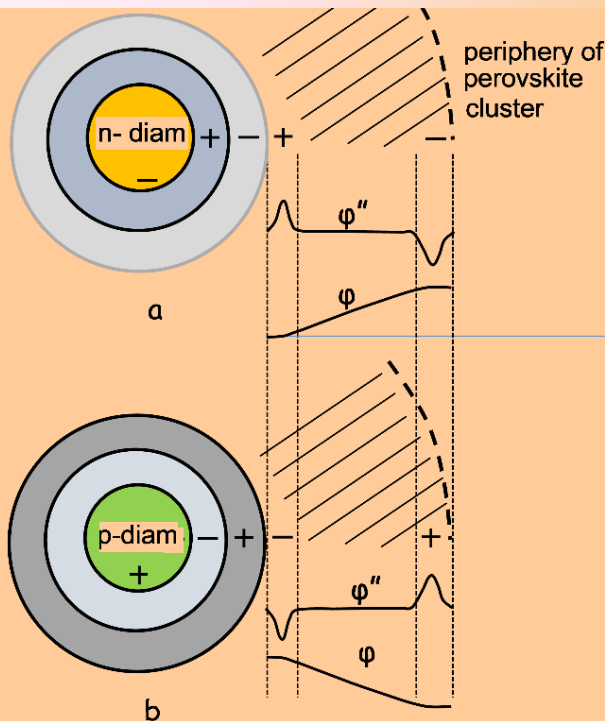


$G, G_0 = 1/R_0$
кондактанс

- 1 - CH₃NH₃PbI₃
- 2 - CH₃NH₃PbI₃:DND(B)
- 3 - CH₃NH₃PbI₃:DND(P)
- 4 - CH₃NH₃PbI₃:DND(Ag)

Образцы, модифицированные детонационными наноалмазами, сохраняют значительно большую часть своей начальной проводимости: значения G/G_0 составляют 0,4–0,6, тогда как эти значения для чистого перовскита 0,05–0,1.

Интерпретация результатов влияния модификации плёнок металлоорганических перовскитов шихтой DND на стабильность



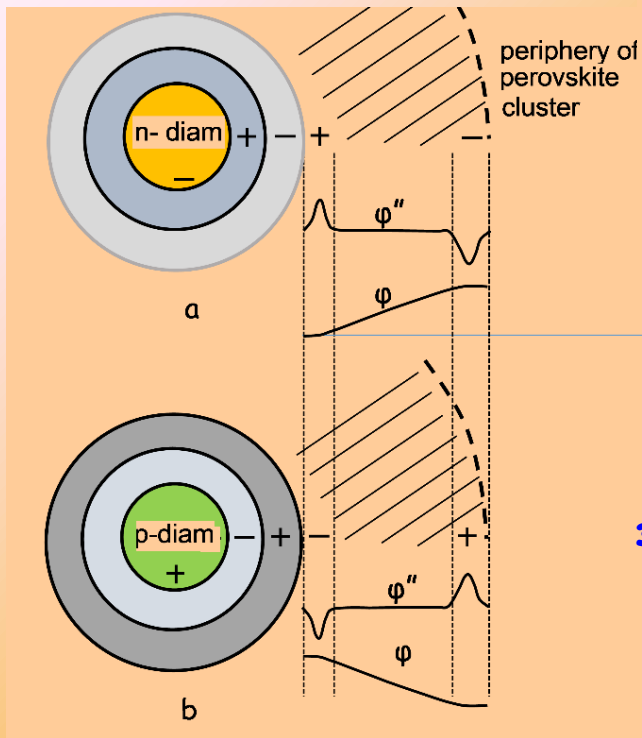
Расположение зарядов вокруг частицы нанодиама

Плёночный композит формируется кристаллизацией перовскитовых зёрен вокруг нанодиамазов из раствора. Структуру можно ассоциировать с размером кластера, возникающего вокруг нанодиамазной частицы.

При массовой концентрации нанодиамазов $\eta=0.01$ почти весь объём, занимаемый зёрнами перовскита, находится в области электрических полей, создаваемых подповерхностными слоями нанодиамазов и функциональными группами.

Расположение зарядов вокруг нанодиамазной частицы (жёлтый при n- легировании (a), и зелёный – при p- легировании – (b). Серый – области доминирования того или иного знака заряда в области функциональных групп (более светлый – отрицательного заряда, более тёмный – положительного). Штрихованная область – перовскитовый слой, поляризованный нанодиамазом

Интерпретация результатов влияния модификации плёнок металлоорганических перовскитов шихтой DND на стабильность



На поверхности n- легированного наноалмаза доминируют положительные группы (амино-) или катионные концы отрицательных групп.

Прилегающая к наноалмазу внутренняя поверхность перовскита поляризована положительно, а внешняя – отрицательно.

Возникает встроенная сферическая потенциальная яма – в условиях сильной электромиграции играет роль резервуара анионов X^- . Это и приводит к восстановлению проводимости перовскитной структуры почти к исходным значениям по прошествии длительного времени.

Н.И. Алексеев и др, ФТТ, послано (2025)

G.V. Nenashev, et al., J.Mater.Sci.-Mater.Electron. (2025) under review

Содержание

- Введение. Металлогалогенидные перовскиты, основные достижения и нерешенные вопросы
- Пути предотвращения деградации и повышения стабильности перовскитных солнечных элементов
- Модификация активного слоя СЭ - композитная инженерия - один из путей увеличения стабильности
- Модификация плёнок металлогалогенидных перовскитов шихтой детонационных наноалмазов, легированных бором, фосфором и серебром
- **Резюме и выводы**

Выводы

1. Модификация плёнок металлогалогенидных перовскитов шихтой детонационных наноалмазов, легированных бором, фосфором и серебром приводит к более стабильным электрическим свойствам таких композитов, по сравнению с плёнками немодифицированных перовскитов, при сохранении их фоточувствительности.
2. Анализ отношения кондактанса, G/G_0 , подтвердил, что добавление детонационных наноалмазов замедляет деградацию металлогалогенидных перовскитов, которое составляет 0,4–0,6 за 60 дней, в то время как для пленки чистого перовскита это отношение падает до 0,05–0,1 за тот же период времени.
3. Модификация $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{DND}(\text{B};\text{P};\text{Ag})$ существенно повышают устойчивость плёнок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ к деградации, сохраняя их функциональные свойства

Авторы благодарны В.Ю. Долматову за предоставление
шихты легированных детонационных наноалмазов.

<http://www.ioffe.ru/LNEPS/research/organic.html>

Благодарю за внимание !

