

**Особенности структуры и
низкотемпературной проводимости
пленок гибридных
галогенидных перовскитов с
добавлением катиона
моноэтаноламмония**

Овезов М.К.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С-Петербург

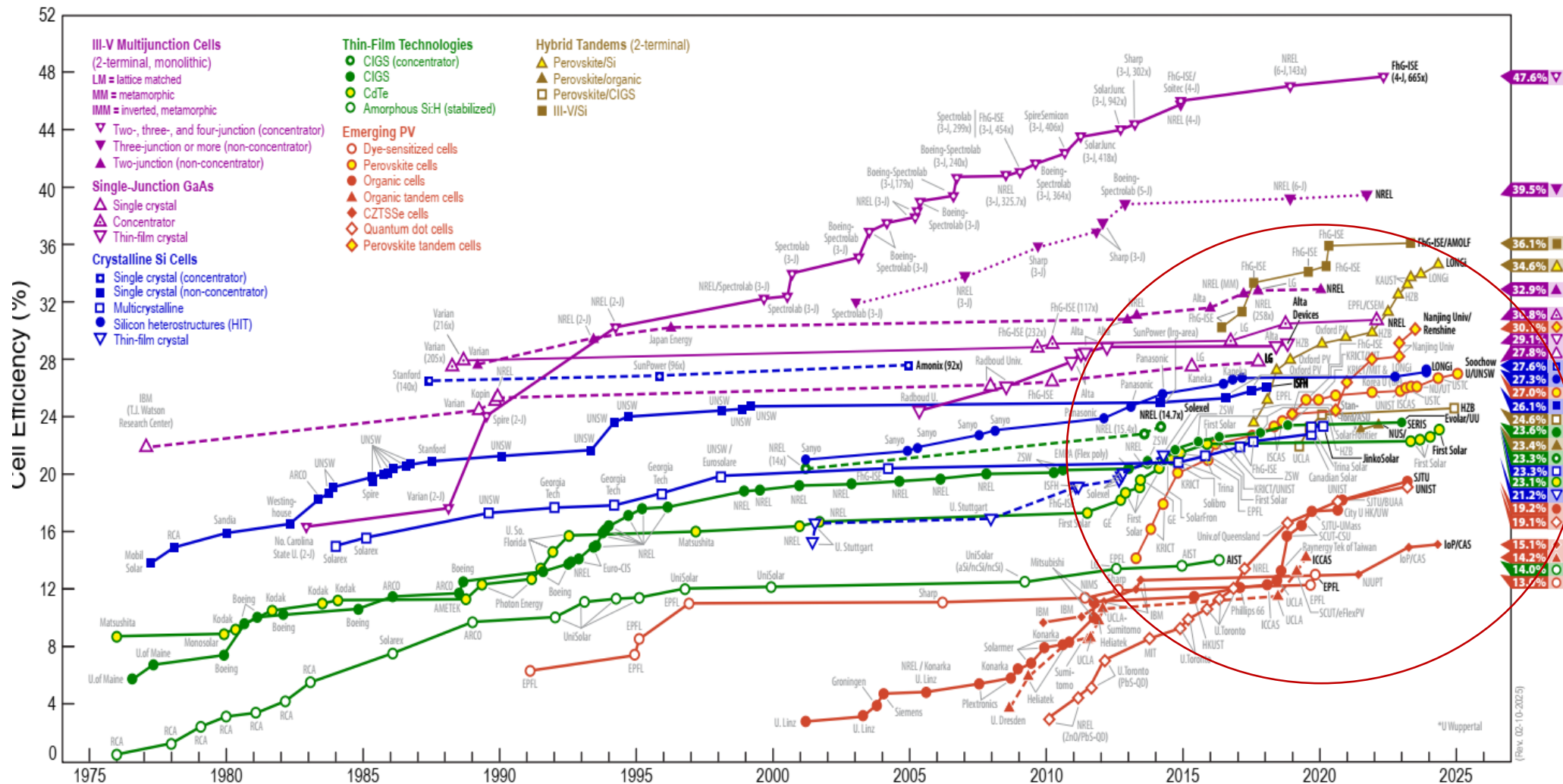
Содержание

- 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

Сравнение темпов роста перовскитной и традиционной фотовольтаики

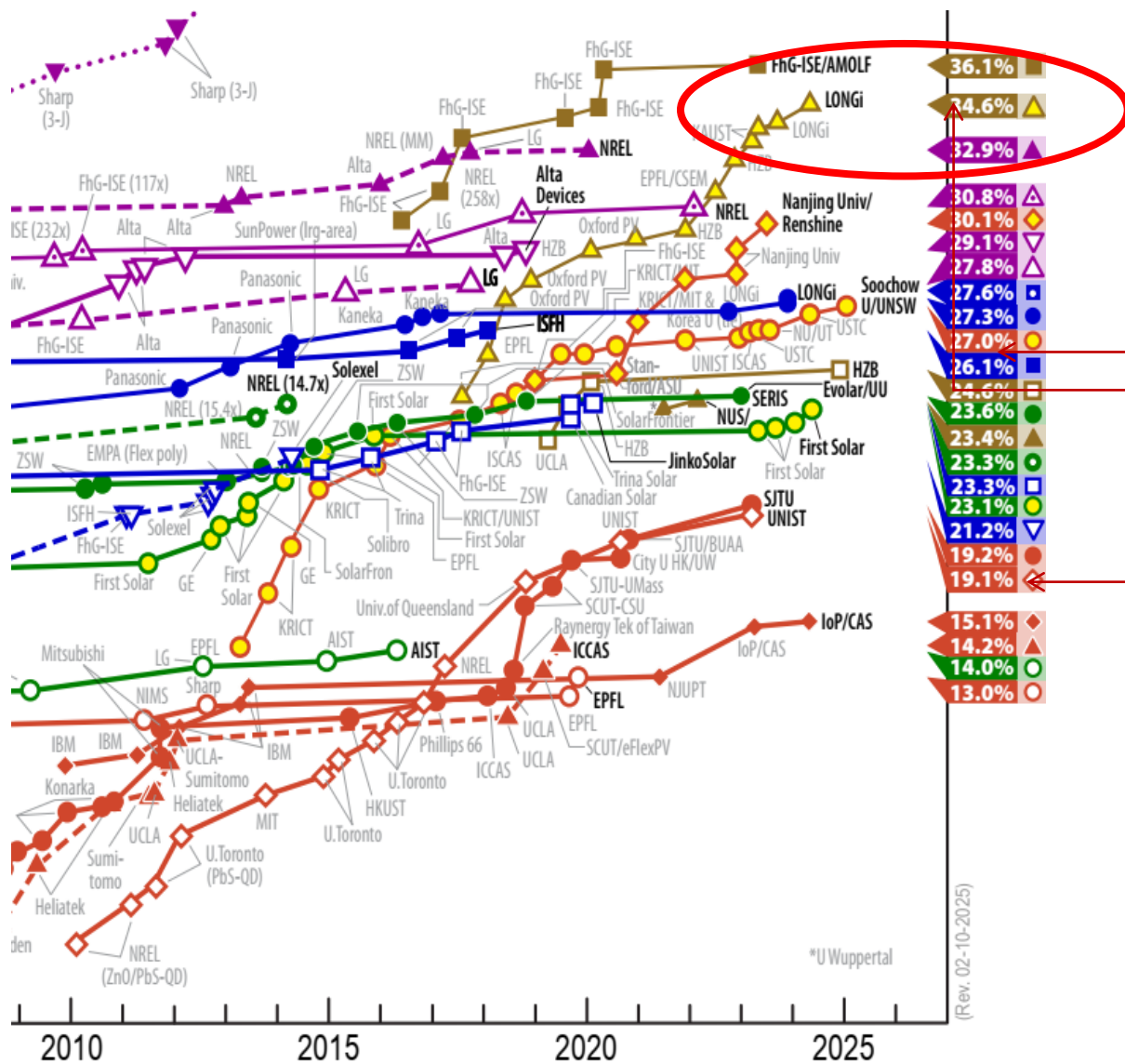
Best Research-Cell Efficiencies

NREL



NREL - The National Renewable Energy Laboratory, USA

Эффективность перовскитных и кремниевых солнечных элементов



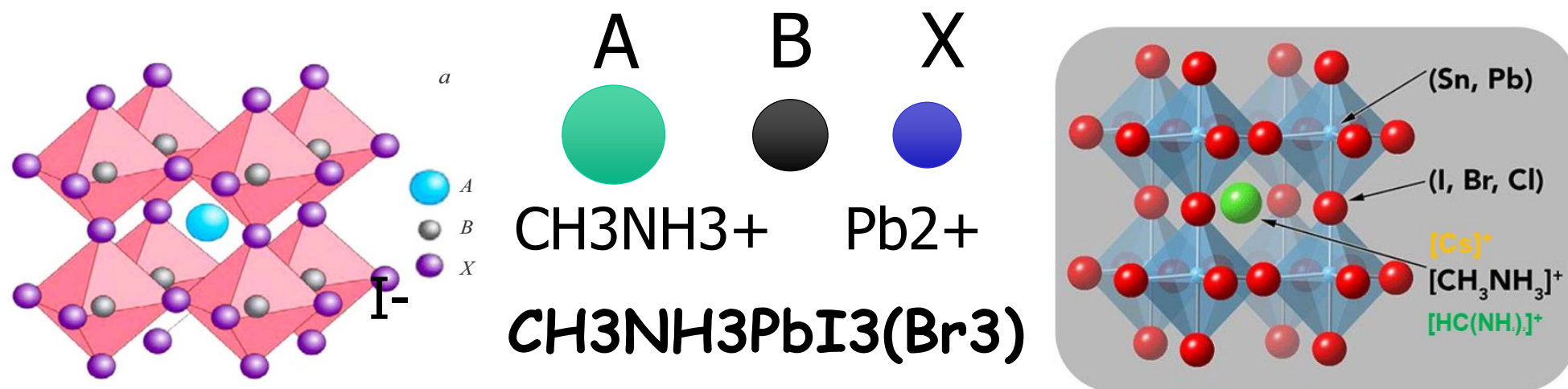
Crystalline Si Cells

- Single crystal (concentrator)
- Single crystal (non-concentrator)
- Multicrystalline
- Silicon heterostructures (HIT)
- ▽ Thin-film crystal

- Dye-sensitized cells
- Perovskite cells
- Organic cells
- ▲ Organic tandem cells
- ◆ CZTSSe cells
- ◇ Quantum dot cells
- ◆ Perovskite tandem cells

Per SC - 27% в 2025 !
Per/Si SC - 33,9% в 2025 !

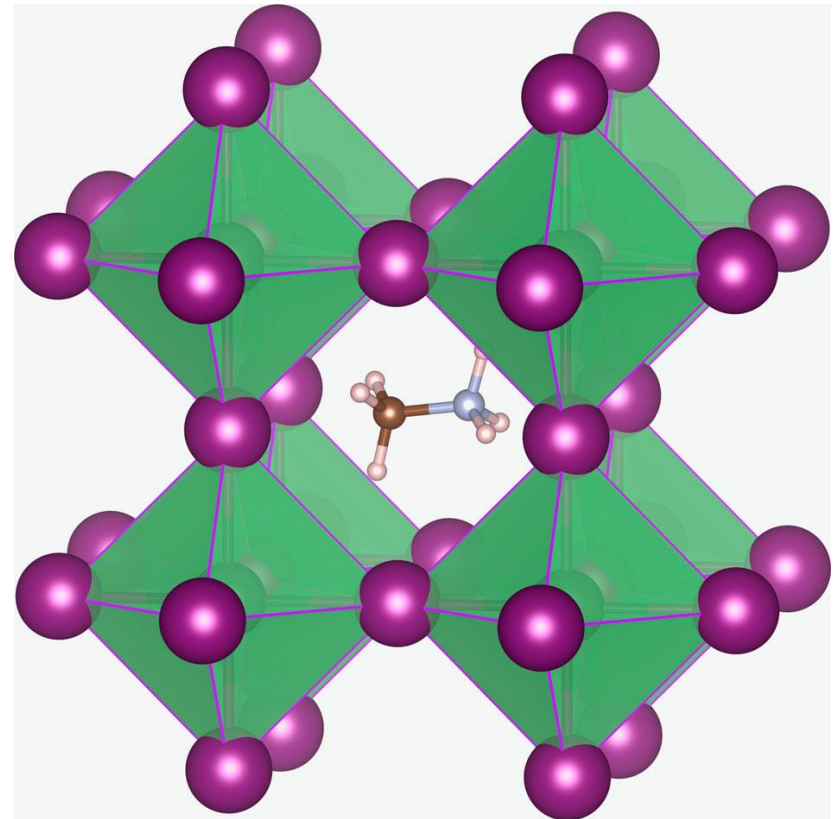
Металлогалогенидные перовскиты



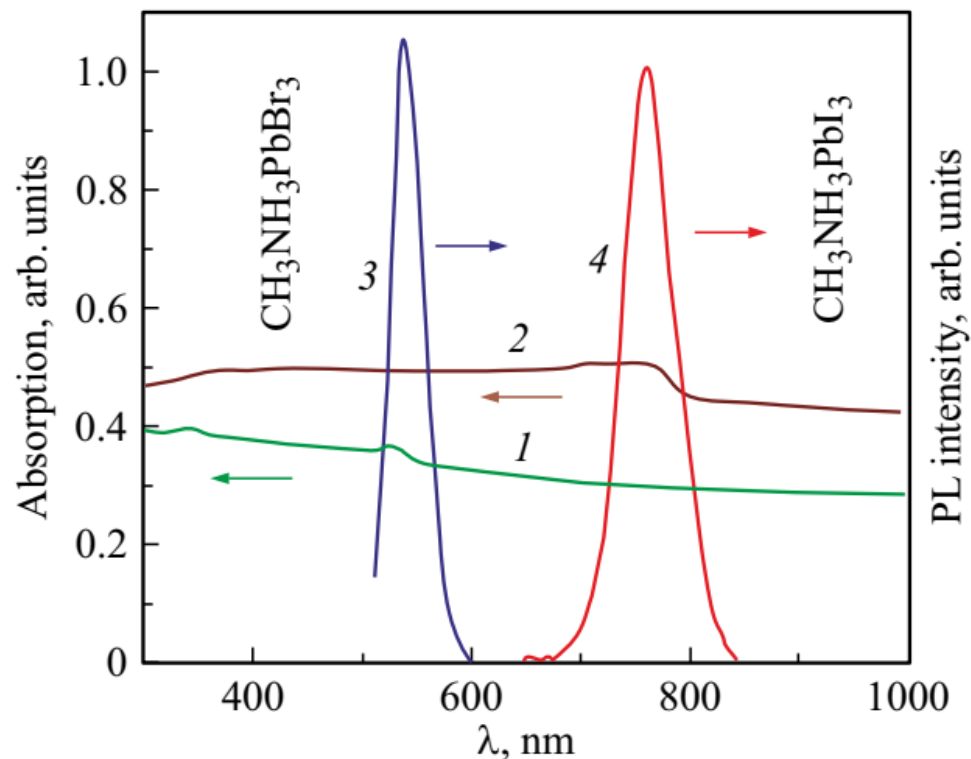
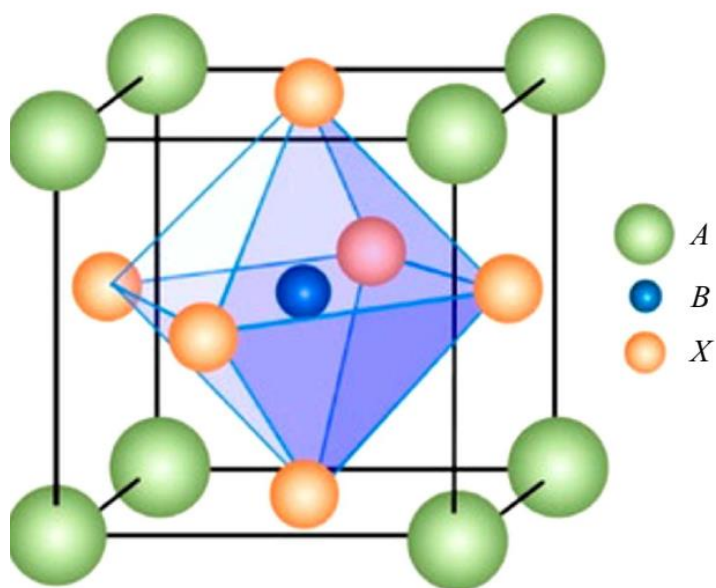
Металлогалогенидные перовскитные солнечные элементы становятся все более конкурентоспособными по сравнению с традиционными фотоэлектрическими технологиями достигнув к.п.д. ~ 27% в 2025 году

Гибридные галогенидные перовскиты

- Структура $APbX_3$
- Высокий коэффициент поглощения света
- Большая длина свободного пробега носителей заряда
- Настраиваемая ширина запрещенной зоны



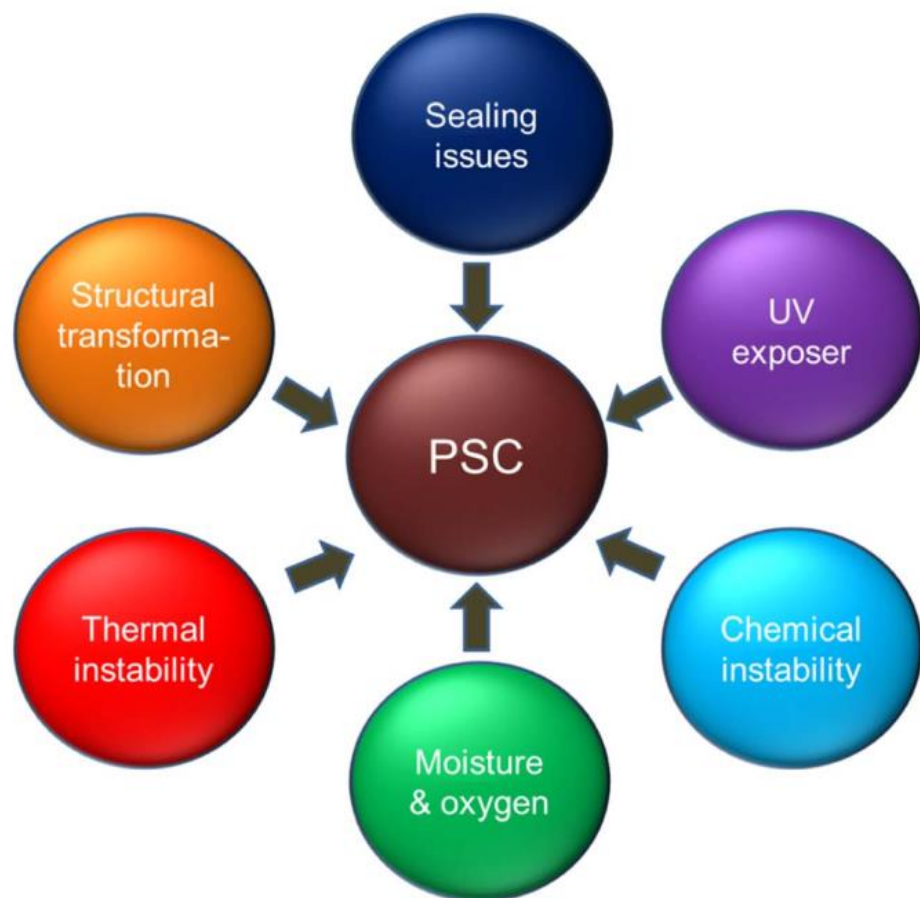
Гибридные галогенидные перовскиты



Спектры поглощения и
фотолюминисценции $APbX_3$

Перовскитные солнечные элементы

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

Тандемные солнечные элементы

Значения КПД:

- КПД СЭ на основе кремниевых гетероструктур или чистого перовскита достигает 26,9%
- КПД тандемных СЭ «кремний-перовскит» достигает 34,8%

Ключевые вызовы:

- Стабильность: перовскитные СЭ деградируют под воздействием влаги, кислорода, тепла и УФ-излучения
- Масштаб: сложности при напылении однородных, высококачественных слоев перовскита на большие площади
- Экологичность: самые эффективные перовскиты содержат свинец

Тандемные солнечные элементы

Значения КПД:

КПД СЭ на основе кремниевых гетероструктур или чистого перовскита достигает 26,9%

КПД тандемных СЭ «кремний-перовскит» достигает 34,8%

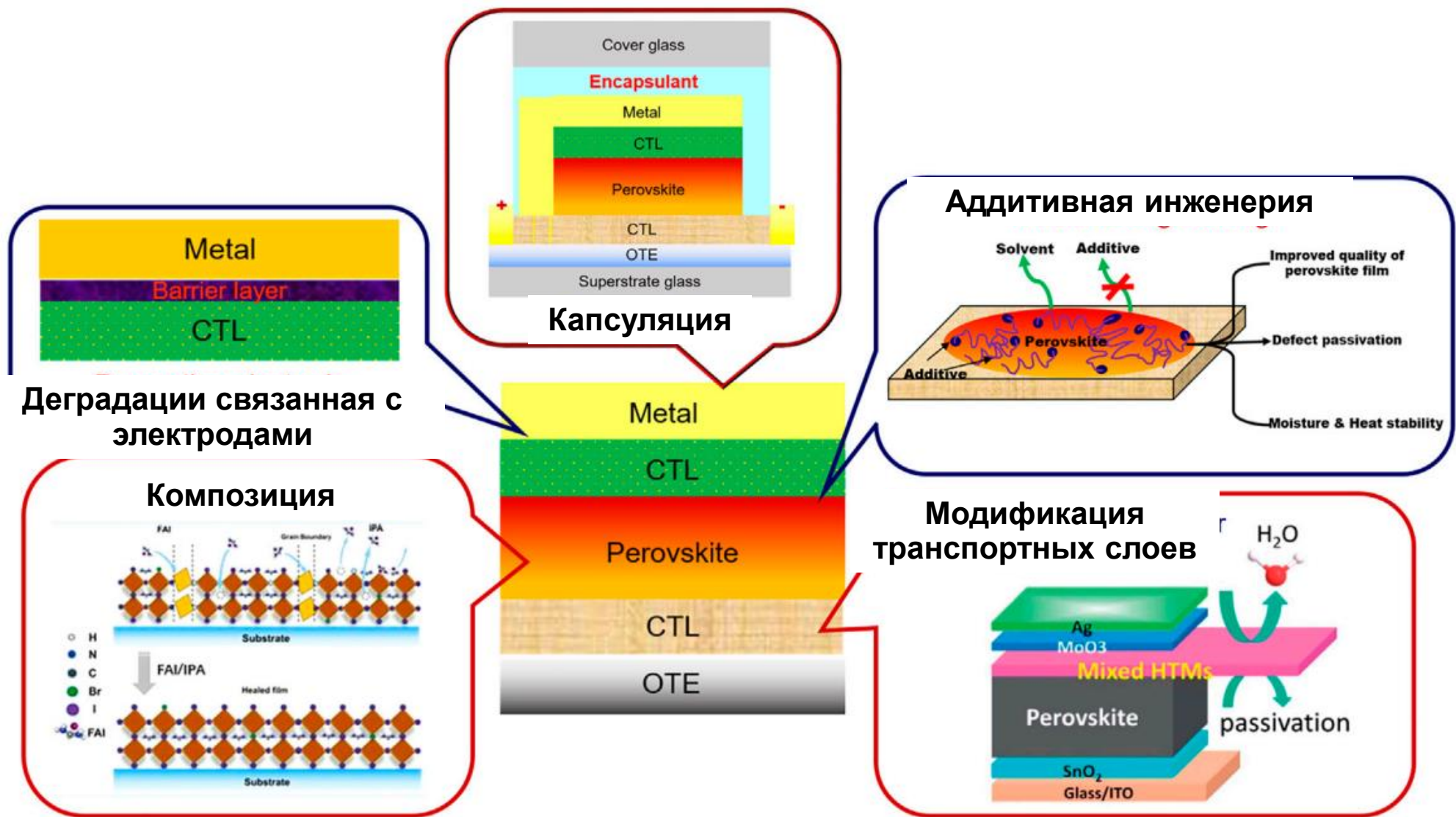
Ключевые вызовы:

Стабильность: перовскитные СЭ деградируют под воздействием влаги, кислорода, тепла и УФ-излучения

Масштаб: сложности при напылении однородных, высококачественных слоев перовскита на большие площади

Экологичность: самые эффективные перовскиты содержат свинец

Пути предотвращения деградации и повышения стабильности перовскитных солнечных элементов



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

Перовскиты $\text{MA}_{1-x}\text{MEA}_x\text{PbI}_3$

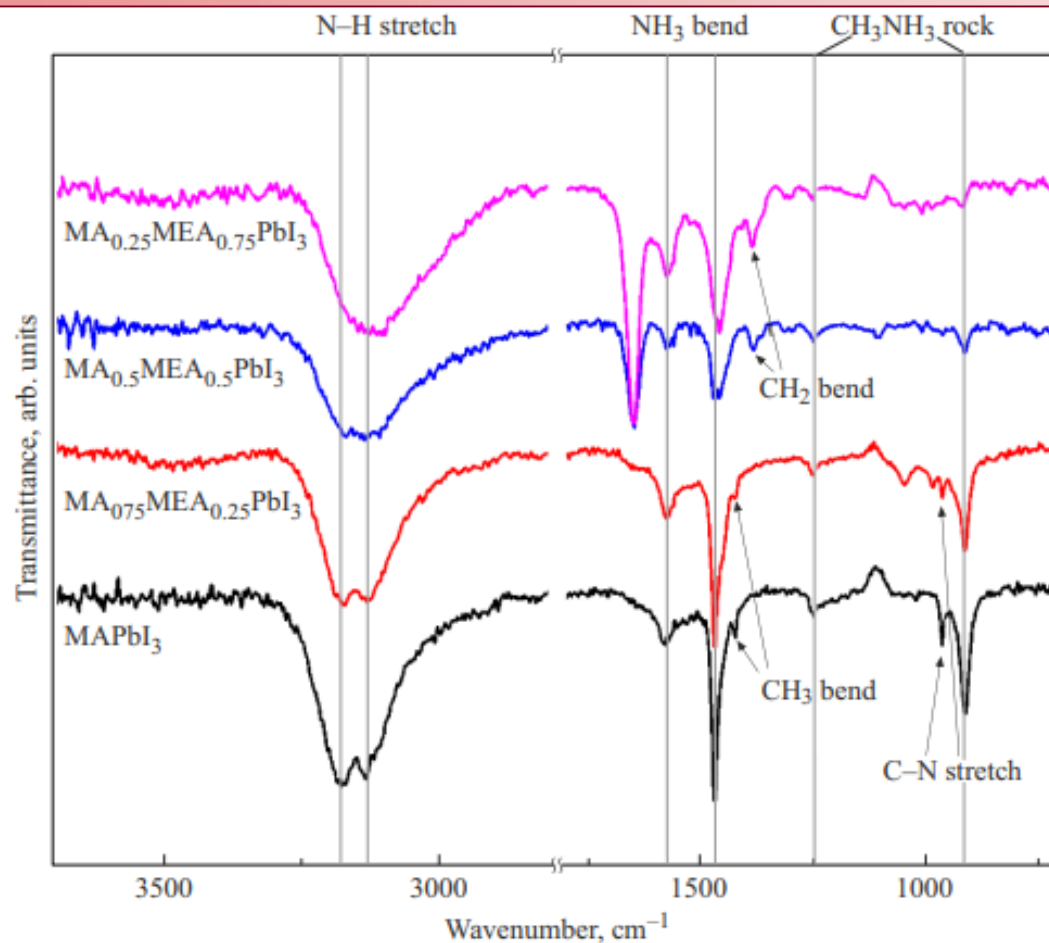
- Используется катион MEA^+ с наличием OH -групп
- Увеличенная относительная диэлектрическая проницаемость
- Уменьшенная энергия связи экситона
- Предположительно способствует формированию каналов в кристаллической структуре 3D-перовскита
- Увеличенная ширина запрещенной зоны
- Повышенная стабильность в рабочем режиме
- Перспективный материал, в первую очередь, для применения в тандемных солнечных элементах (СЭ)

Цели исследований

Выявление влияния доли моноэтаноламмония в гибридном перовските на:

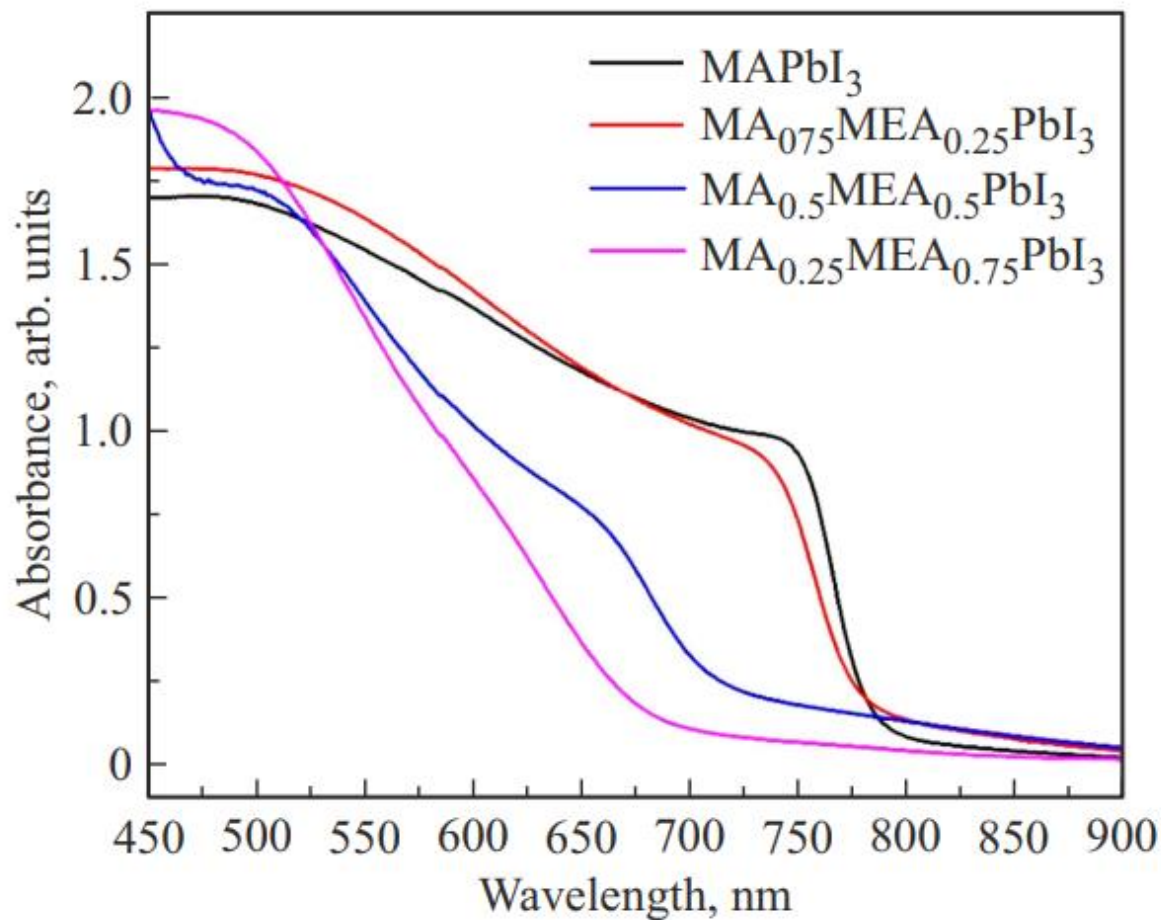
- **кристаллизацию, оптические свойства и морфологию поликристаллических пленок;**
- **температурные зависимости вольт-амперных характеристик и удельного сопротивления в диапазоне температур 300–100 К.**

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



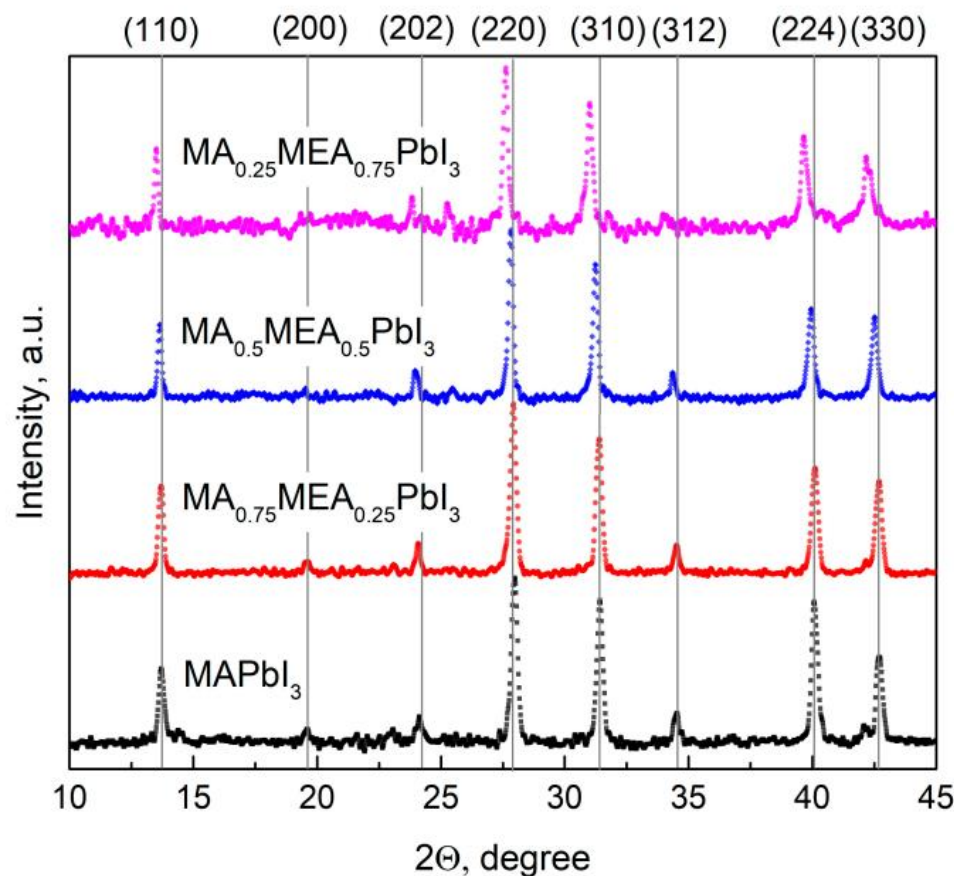
Спектры MAPbI_3 и $\text{MA}_{0.75}\text{MEA}_{0.25}\text{PbI}_3$ отличаются незначительно. В спектрах $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ и $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$ не наблюдается характерных полос поглощения чистого моноэтаноламина.

Спектры оптической плотности пленок гибридного перовскита $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$,

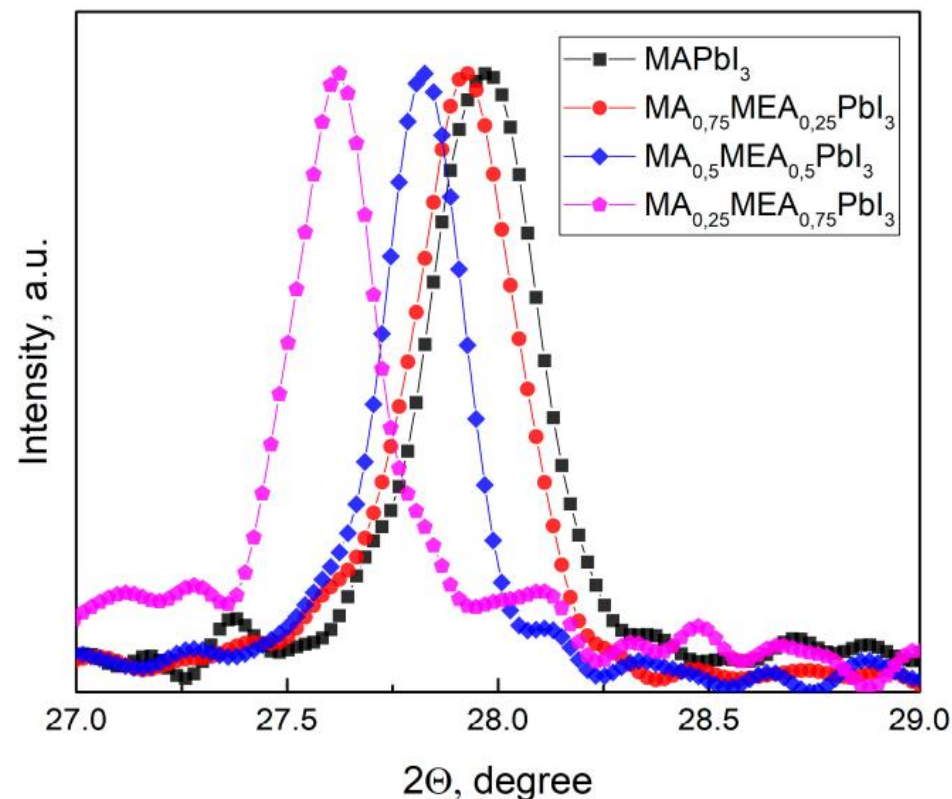


Увеличение доли катиона моноэтаноламмония в гибридном перовските приводит как к смещению края поглощения, так и изменению формы спектра поглощения.

Рентгеноструктурный анализ образцов (XRD)



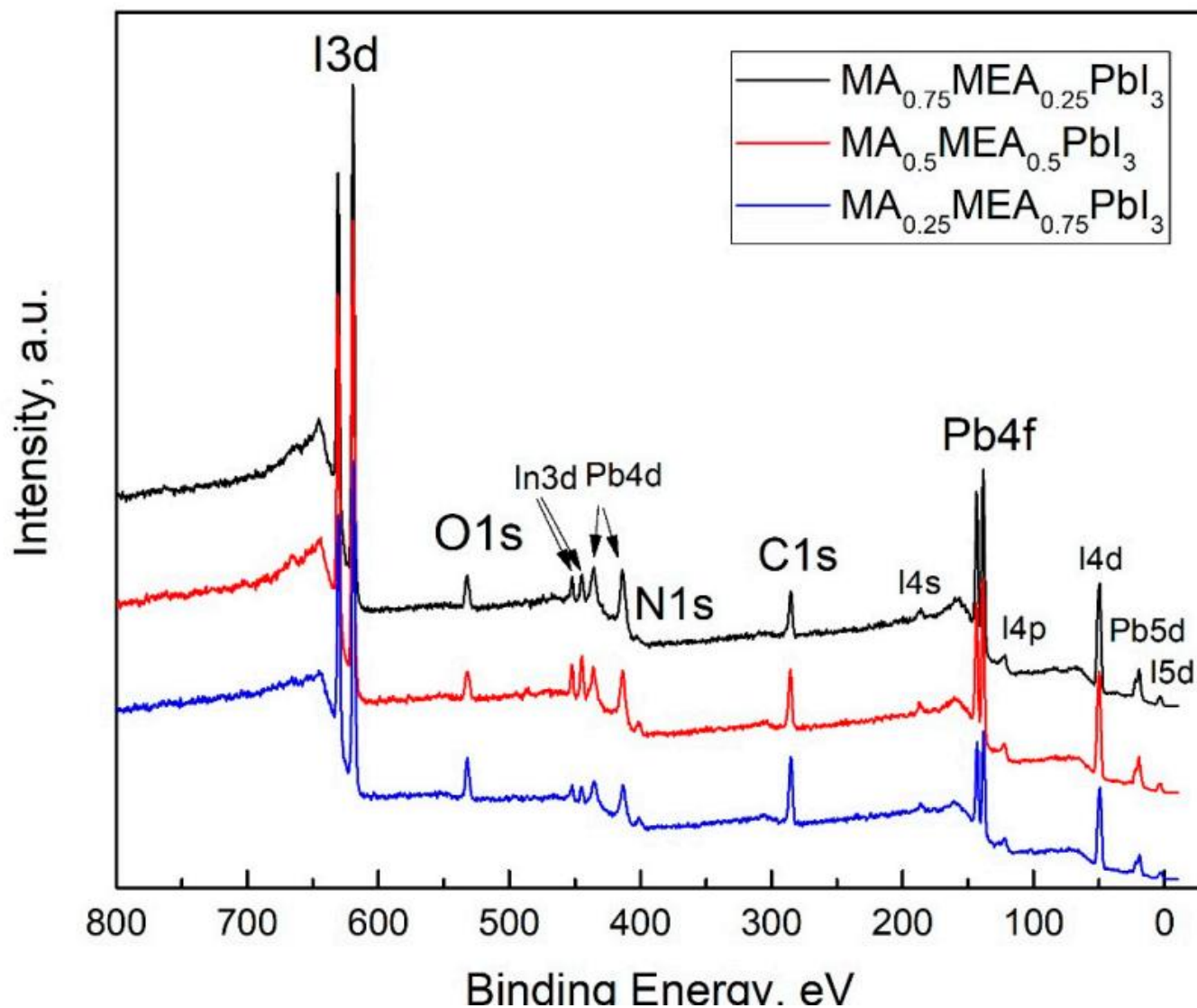
(a)



(b)

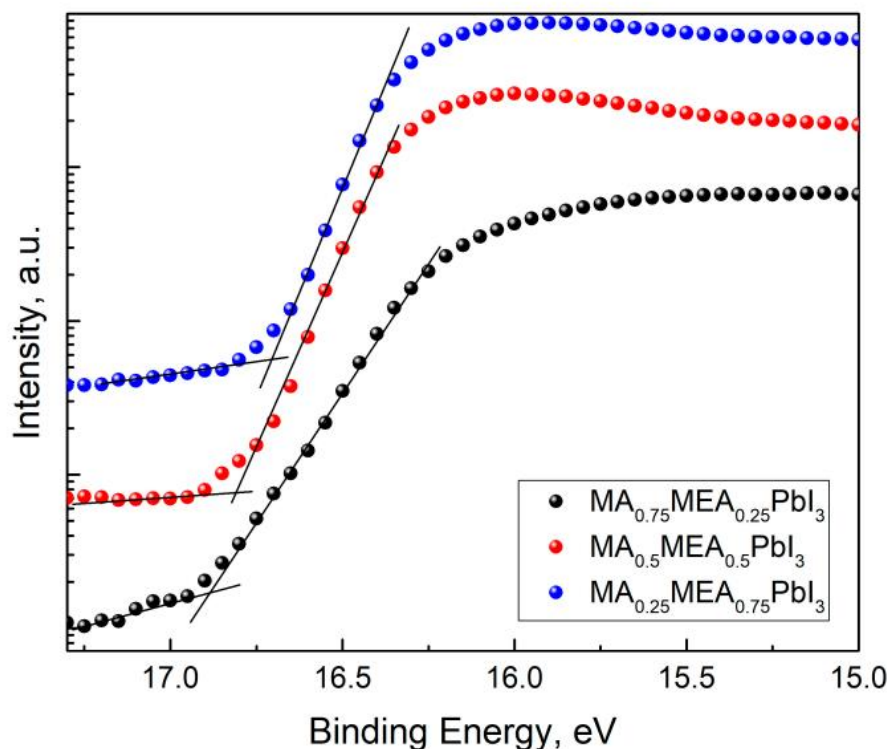
Результаты РСА образцов, полученные в (a) пределах 10-45°; (b) пределах 27-29° (плоск. (220))

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)

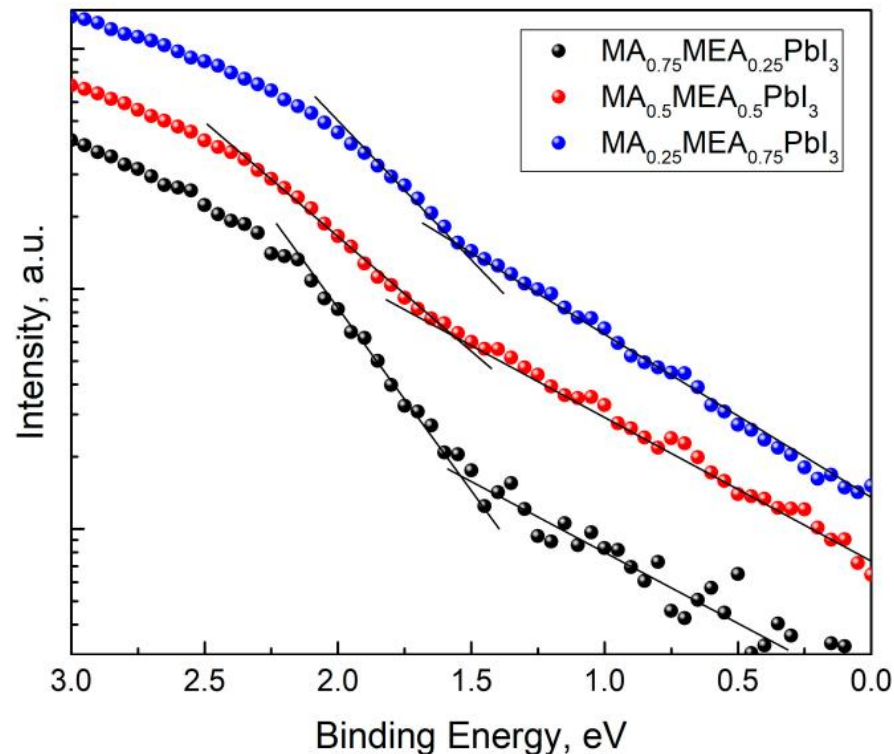


XPS-спектры пленок $\text{MA}_{0.75}\text{MEA}_{0.25}\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ и $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$

Спектры УФ фотоэлектронной спектроскопии



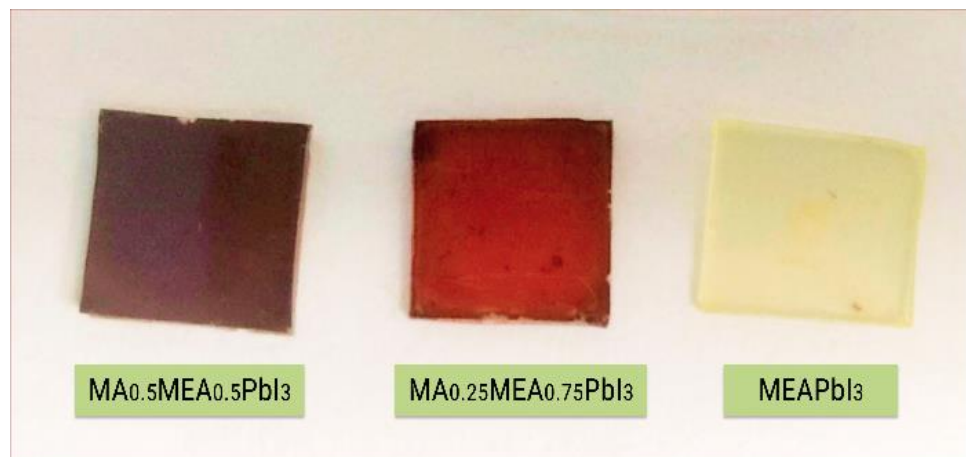
(a)



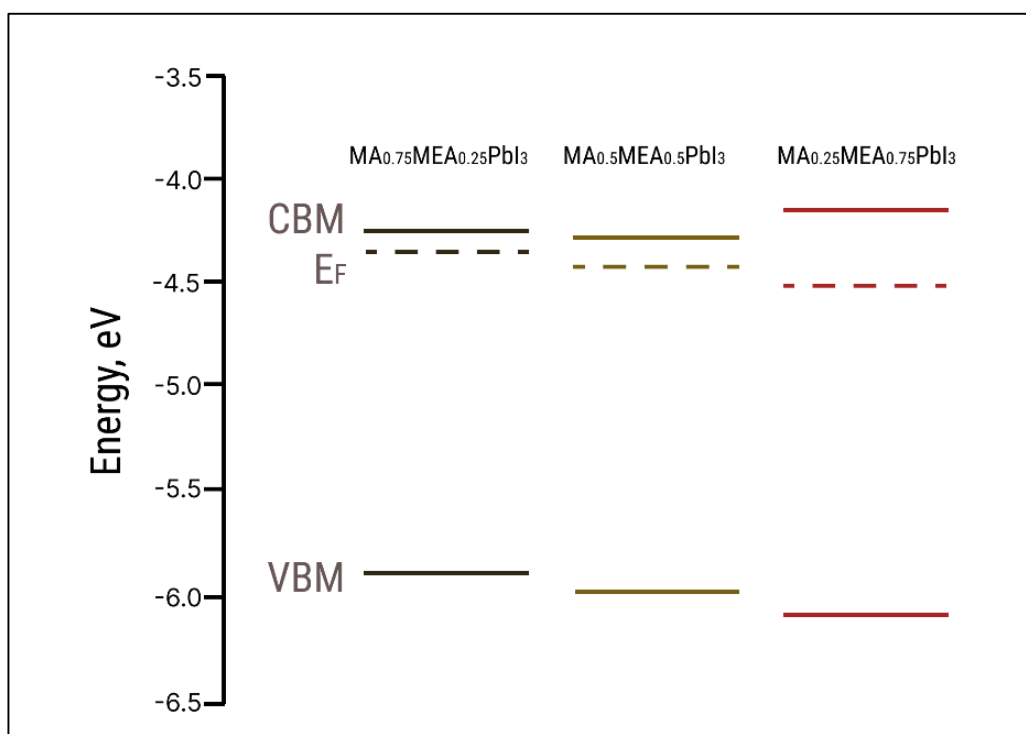
(b)

УФЭС спектры для $\text{MA}_{0.75}\text{MEA}_{0.25}\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$: (a) область энергии отсечки; (b) край поглощения

Фотографии и энергетические диаграммы пленок $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$



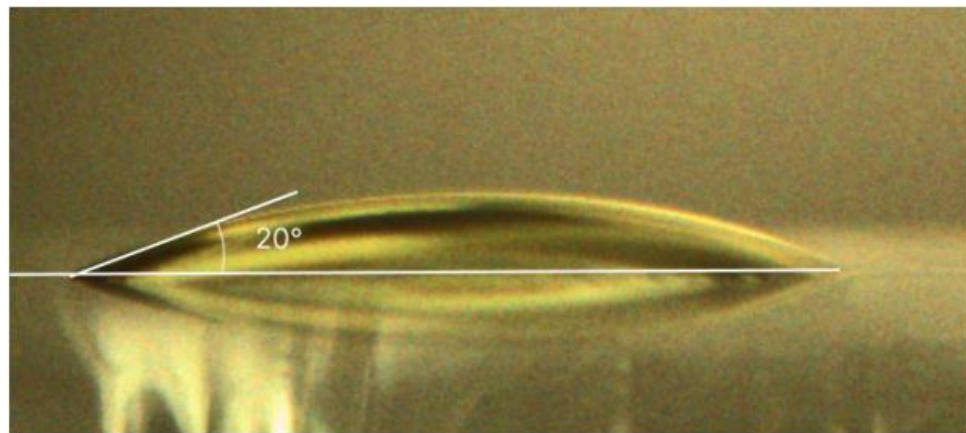
Фотографии пленок $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$



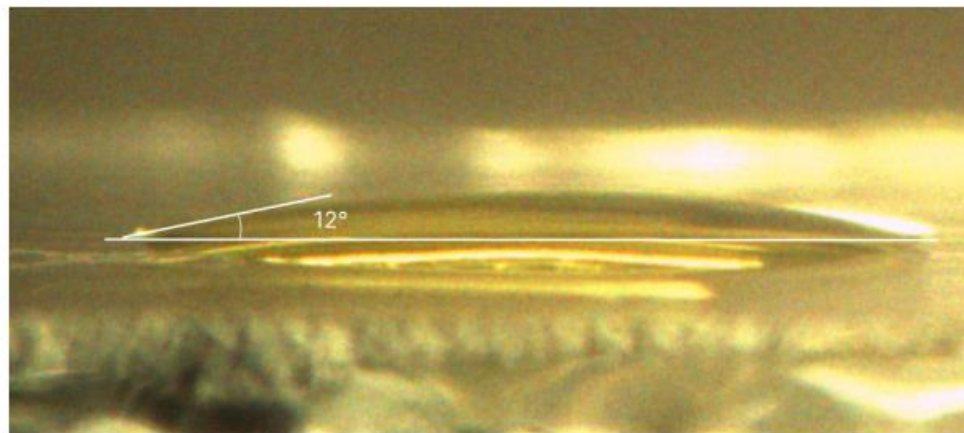
Энергетическая диаграмма $\text{MA}_{0.75}\text{MEA}_{0.25}\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$, and $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$ (CBM — дно зоны проводимости, VBM — верхний уровень валентной зоны, E_F — уровень Ферми)

Краевые углы смачивания растворов гибридных перовскитов в ДМФА с ДМСО

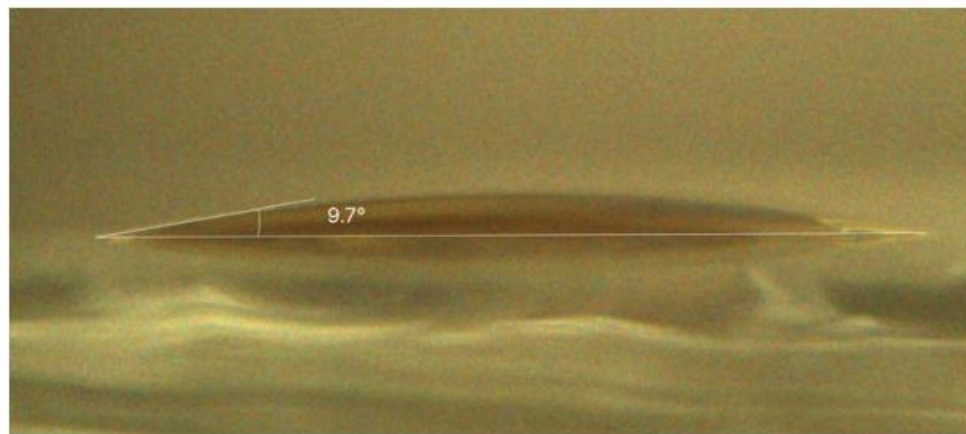
a)



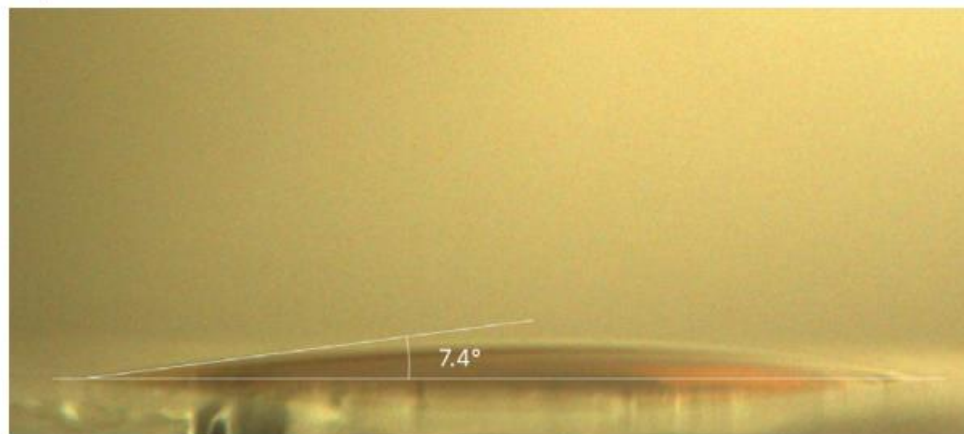
b)



c)



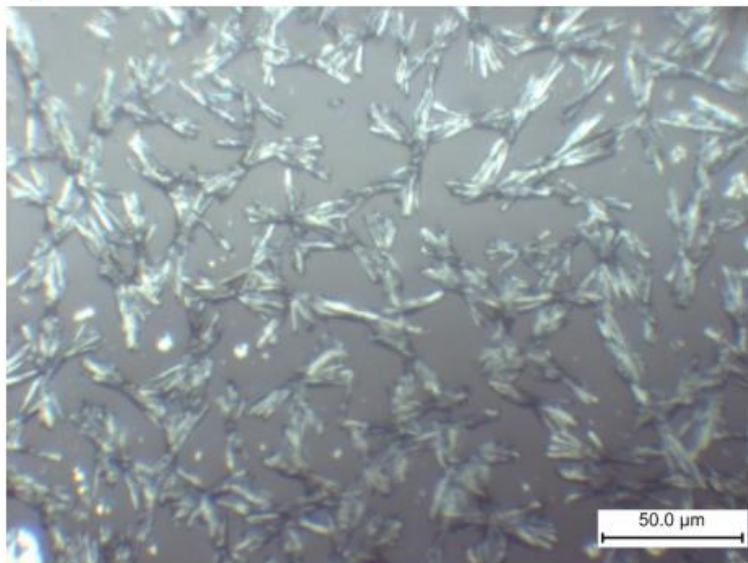
d)



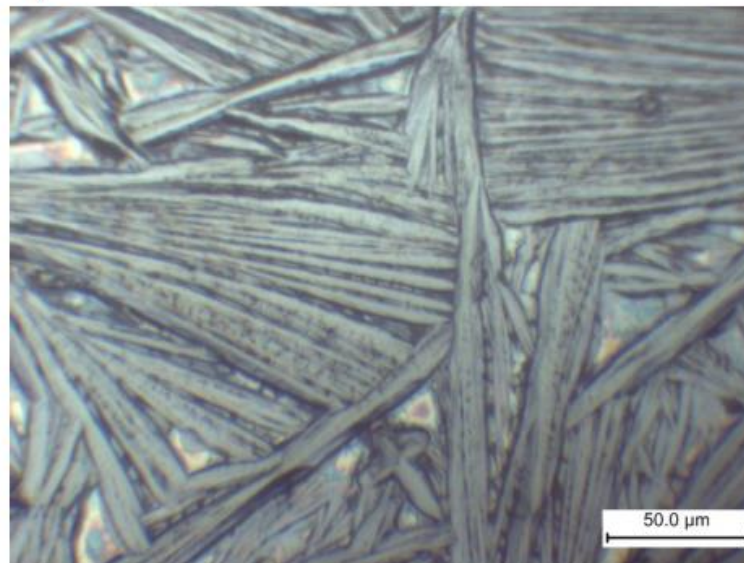
a) MAPbI_3 , b) $\text{MA}_{0.75}\text{MEA}_{0.25}\text{PbI}_3$, c) $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$, d) $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$

Микрофотографии твердых растворов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$

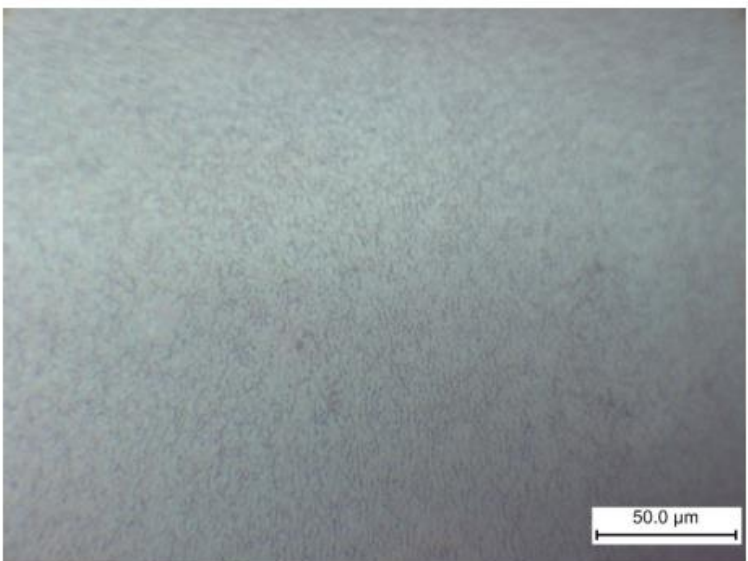
a)



b)



c)



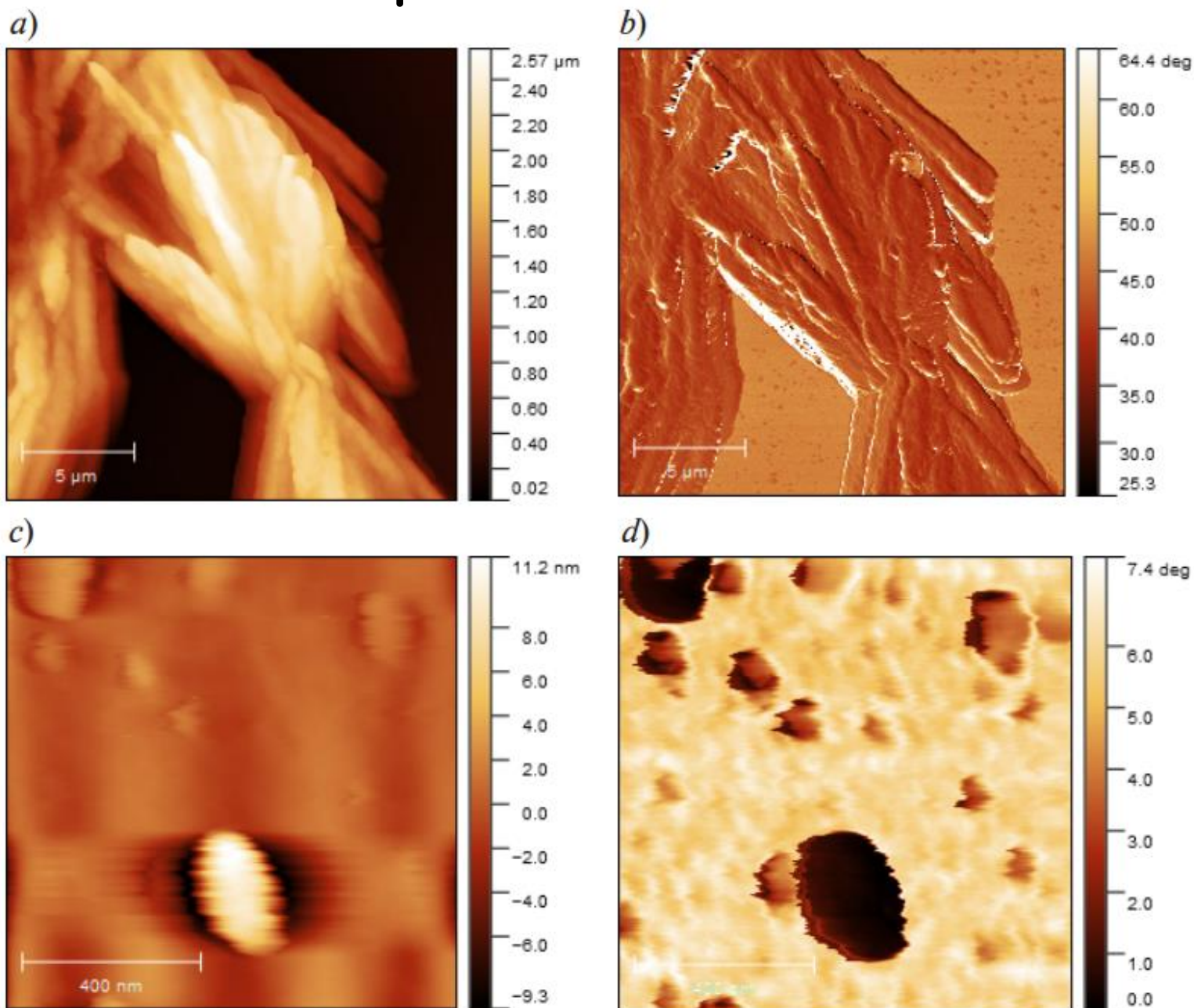
d)



MAPbI_3 (a), $\text{MA}_{0.75}\text{MEA}_{0.25}\text{PbI}_3$ (b), $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ (c), $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$ (d)

Кристаллизация и морфология поликристаллических пленок гибридных перовскитов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$, полученных раствором методом, Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки

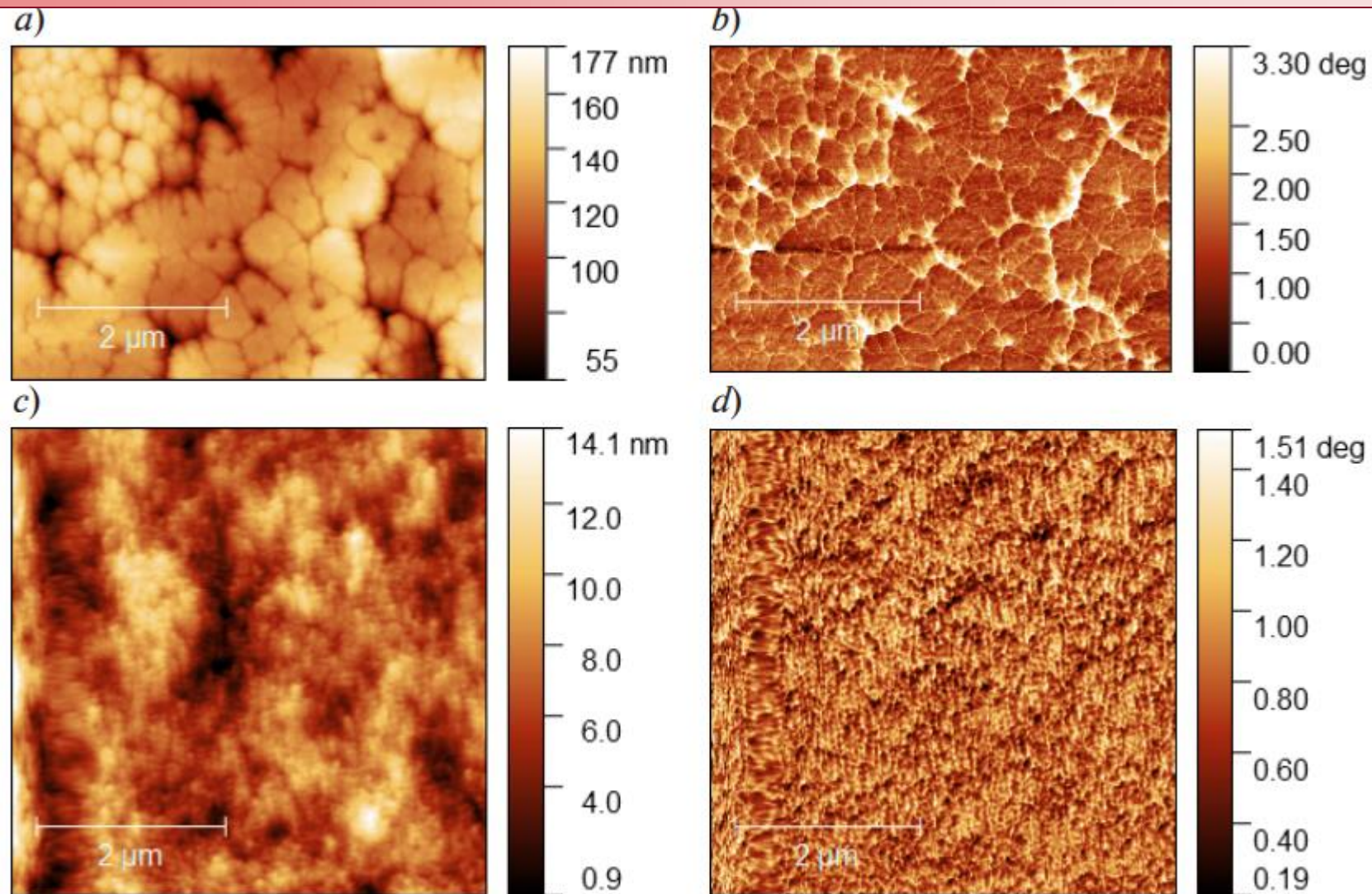
АСМ-изображения пленки МАРbI_3



Топология (а, b) и фазовый контраст (с, d)

Кристаллизация и морфология поликристаллических пленок гибридных перовскитов МАхМЕА1-xPbI_3 , полученных раствором методом, Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки

АСМ-изображения пленок $\text{MA}_{0.5}\text{ME}_{0.5}\text{PbI}_3$ и $\text{MA}_{0.25}\text{ME}_{0.75}\text{PbI}_3$



АСМ-изображения пленок $\text{MA}_{0.5}\text{ME}_{0.5}\text{PbI}_3$ (а, б) и $\text{MA}_{0.25}\text{ME}_{0.75}\text{PbI}_3$ (с, д), демонстрирующие их топографию (а, с) и фазовый контраст (б, д)

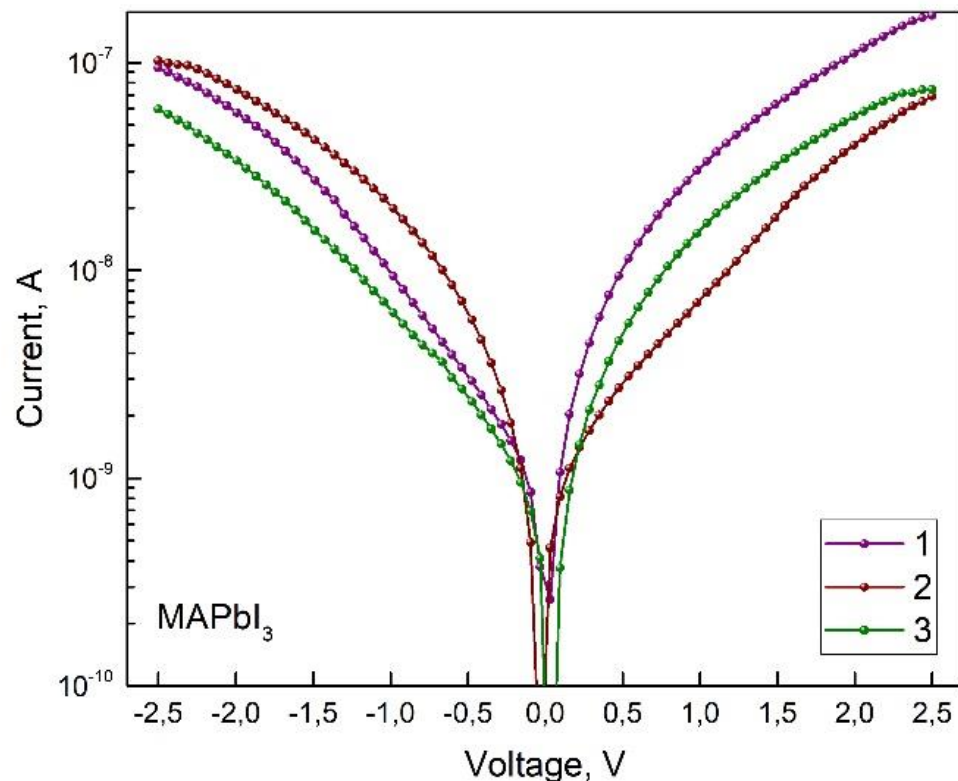
Выводы

Увеличение доли моноэтаноламмония в пленках MAxMEA1-xPbI3 приводит к:

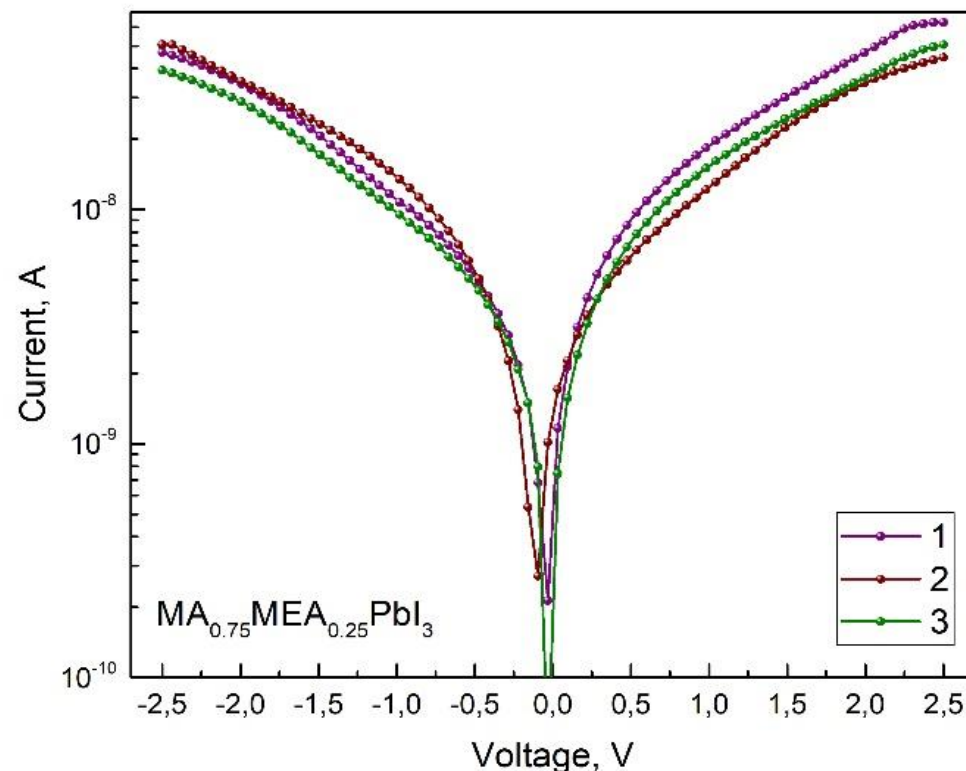
- изменению спектров поглощения с увеличением ширины запрещенной зоны и межплоскостных расстояний кристаллической решетки;
- улучшению смачиваемости растворов, повышению сплошности покрытия без дополнительных процессов активации поверхности;
- изменению механизмов кристаллизации пленок, обеспечивающих подавление роста вытянутых кристаллитов и получение качественных слоев для применения в вертикальных структурах, таких как tandemные солнечные элементы.

Вольт-амперные характеристики пленок гибридных перовскитов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$

(а)



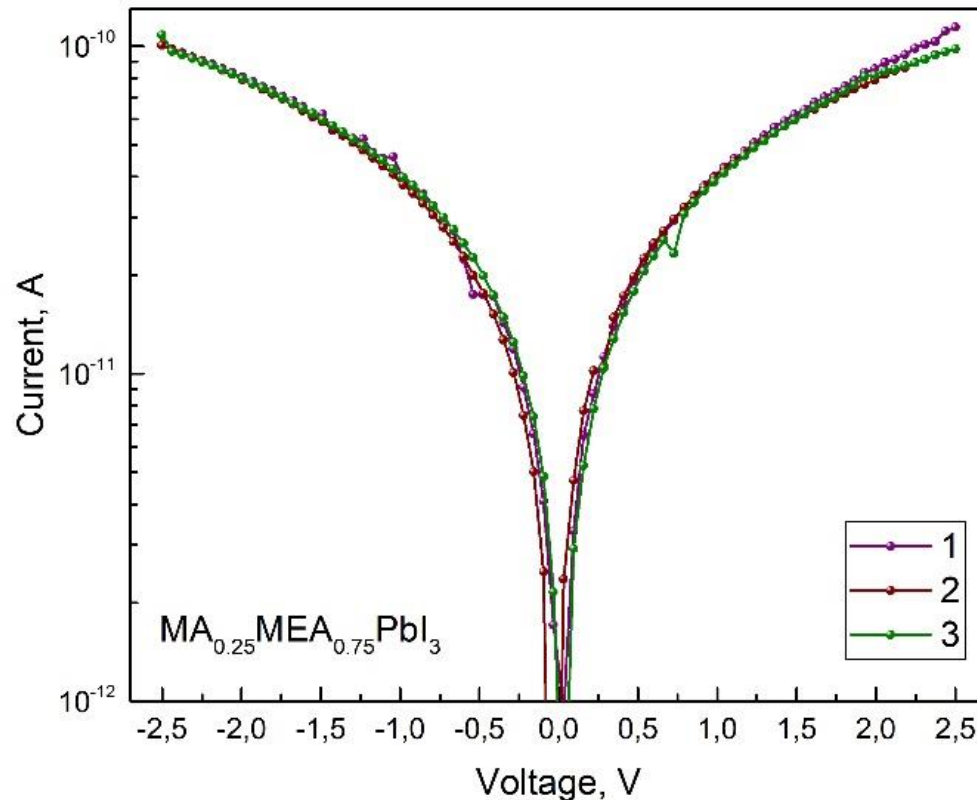
(б)



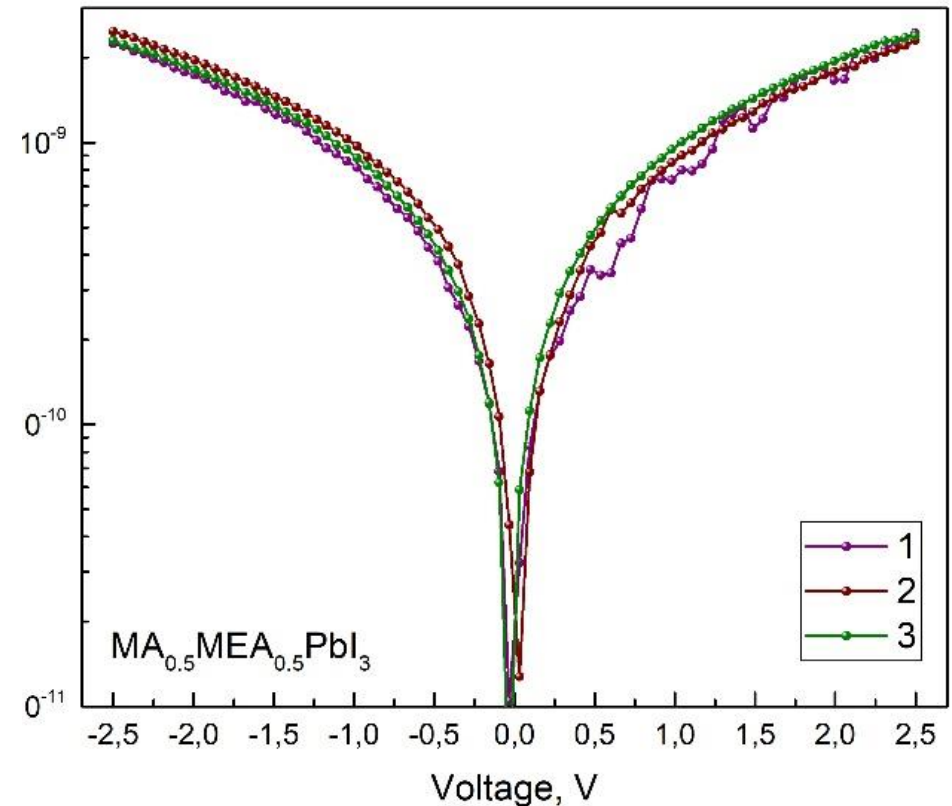
Темновые ВАХ при трех проходах для: а) MAPbI_3 ,
б) $\text{MA}_{0.75}\text{MEA}_{0.25}\text{PbI}_3$

Вольт-амперные характеристики пленок гибридных перовскитов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$

(а)

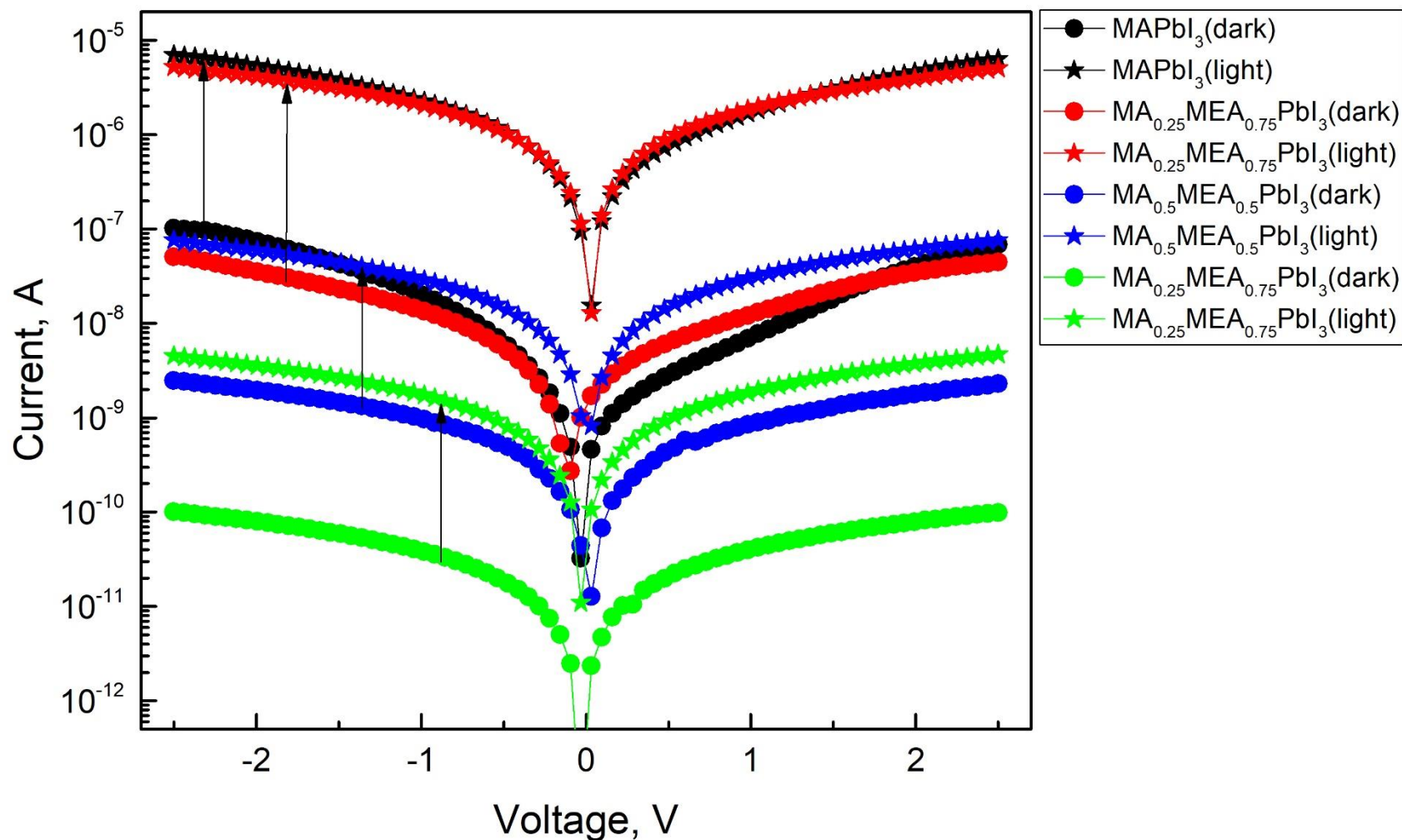


(б)



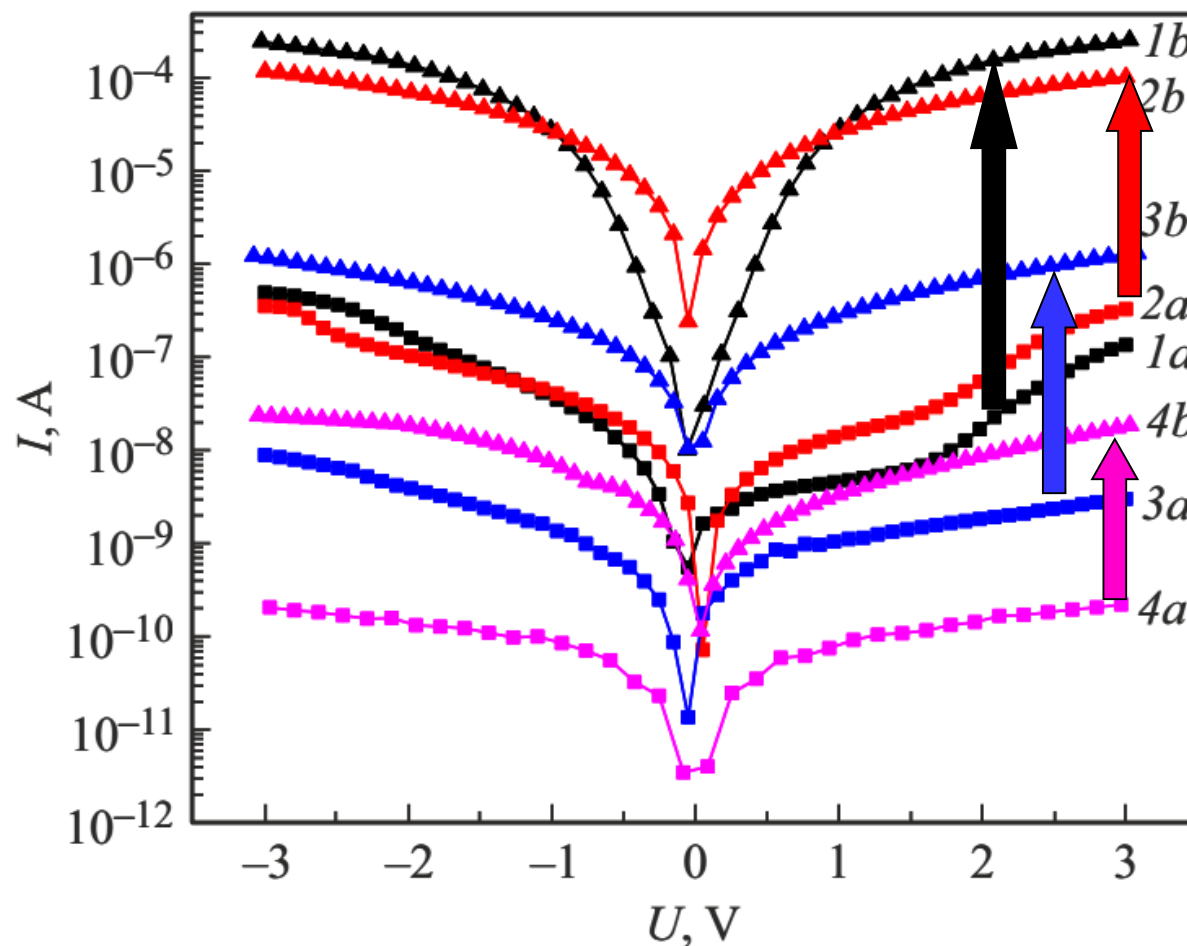
Темновые ВАХ при трех проходах для:
а) $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$, б) $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$.

Вольт-амперные характеристики пленок гибридных перовскитов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ в темноте и при облучении



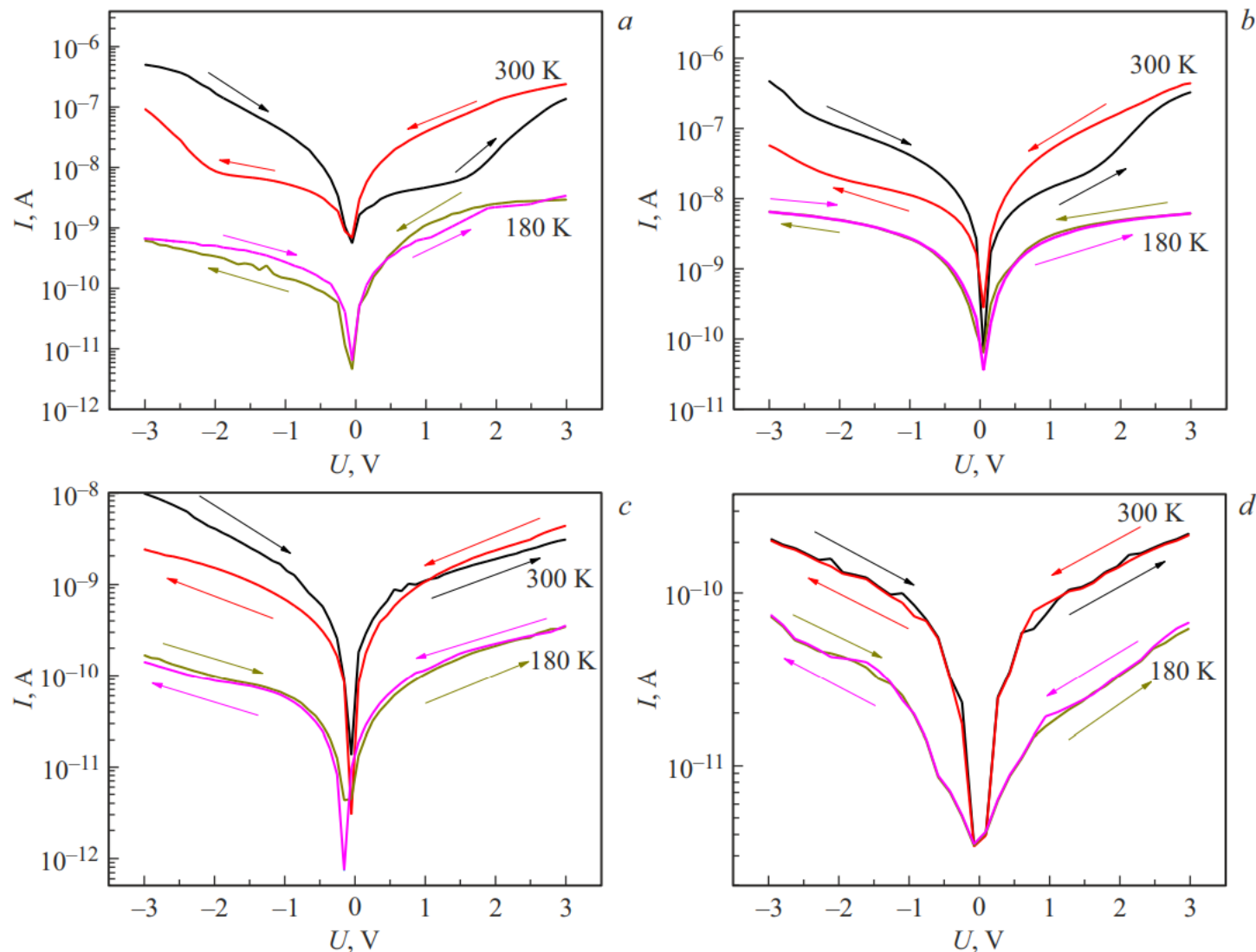
Все поликристаллические пленки $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ демонстрируют значительный фотоотклик при облучении имитатором солнечного излучения, обеспечивающим удельную мощность излучения 1 кВт/м².

Вольт-амперные характеристики пленок гибридных перовскитов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ в темноте и при облучении



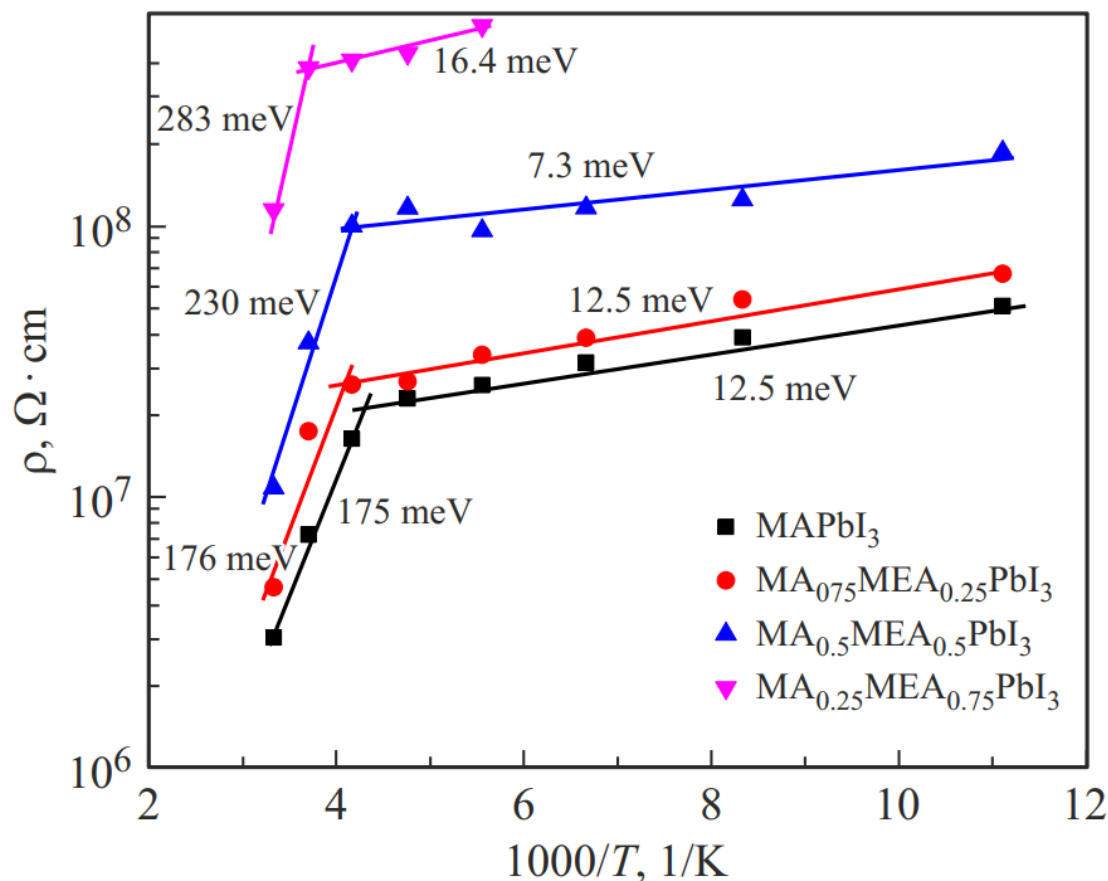
Вольт-амперные характеристики пленок гибридных перовскитов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ в темноте (a) и при облучении (b). 1 — $x = 0$; 2 — $x = 0.25$; 3 — $x = 0.5$; 4 — $x = 0.75$.

Вольт-амперные характеристики пленок $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ при температурах 300 и 180 К



Вольт-амперные характеристики пленок $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ при температурах 300 и 180 К. а — $x = 0$; б — $x = 0.25$; в — $x = 0.5$; д — $x = 0.75$.

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



Для энергии активации проводимости существуют два характерных участка, которые связывают с электронной проводимостью при низких температурах и ионной проводимостью при повышении температуры.

Энергии активации из температурных зависимостей удельного сопротивления пленок MAx MEA1-xPbI3

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

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

В представленных формулах E_a — энергия активации, T — температура, k_B — постоянная Больцмана, ρ — удельное сопротивление пленки; T — температура, 200 — численный коэффициент (значение $1/k_B$ в мэВ, умноженное на коэффициент при переходе в соответствующие координаты $\lg \rho = f(1000/T)$).

Выводы

В результате анализа вольтамперных характеристик было установлено:

- увеличение доли катиона моноэтаноламмония в $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ приводит к увеличению энергии активации, при этом характерные значения энергии активации электронной проводимости меняются в пределах 10–20 мэВ, в то время как энергия активации ионной проводимости при низких температурах увеличивается от 175 мэВ для MAPbI_3 до 283 мэВ $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$;
- пороговая температура, при которой ионная проводимость начинает доминировать, смещается с 260 до 240 К при увеличении доли MEA;
- увеличение энергии активации, в свою очередь, сопровождается снижением гистерезиса ВАХ при комнатной температуре;
- все пленки гибридных перовскитов демонстрируют фотоотклик на облучение в видимой области спектра, что перспективно для использования в оптоэлектронных устройствах;
- в частности, обнаруженное увеличение энергии активации ионной проводимости и снижение гистерезиса ВАХ при комнатной температуре способствует снижению деградации перовскитных пленок в составе оптоэлектронных устройств.

Выводы

В результате анализа вольтамперных характеристик было установлено:

увеличение доли катиона моноэтаноламмония в $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ приводит к увеличению энергии активации, при этом характерные значения энергии активации электронной проводимости меняются в пределах 10–20 мэВ, в то время как энергия активации ионной проводимости при низких температурах увеличивается от 175 мэВ для MAPbI_3 до 283 мэВ $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$;

пороговая температура, при которой ионная проводимость начинает доминировать, смещается с 260 до 240 К при увеличении доли MEA;

увеличение энергии активации, в свою очередь, сопровождается снижением гистерезиса ВАХ при комнатной температуре;

все пленки гибридных перовскитов демонстрируют фотоотклик на облучение в видимой области спектра, что перспективно для использования в оптоэлектронных устройствах;

в частности, обнаруженное увеличение энергии активации ионной проводимости и снижение гистерезиса ВАХ при комнатной температуре способствует снижению деградации перовскитных пленок в составе оптоэлектронных устройств.

Публикации по теме исследования

По теме исследования были опубликованы следующие статьи:

- **М.К. Овезов**, А.А. Рябко, П.А. Алешин, А.Н. Подыгин, И.А. Врублевский, В.А. Мошников, А.Н. Алешин. Влияние введения катиона моноэтаноламмония в пленки гибридных галогенидных перовскитов на характер их низкотемпературной проводимости. Физика твердого тела, 2025, в. 8;
- А. А. Рябко, **М. К. Овезов**, А. И. Максимов, Н. В. Термяков, А. К. Тучковский, И. А. Врублевский, Е. Н. Муратова, А. Н. Алешин, В. А. Мошников. Кристаллизация и морфология поликристаллических пленок гибридных перовскитов MAxMEA1-xPbI3 , полученных раствором методом, Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 18 (2) 2025;
- A. Ryabko, **M. Ovezov**, A. Tuchkovsky, O. Korepanov, A. Maximov, A. Komolov, E. Lazneva, E. Muratova, I. Vrublevsky, A. Aleshin and V. Moshnikov. Synthesis, Structure and Optoelectronic Properties of a New Hybrid Organic-Inorganic Perovskite with a Monoethanolammonium Cation MAxMEA1-xPbI3 . Nanomaterials, 2025, 15.
- А.М. Ершова, **М.К. Овезов**, И.П. Щербаков, А.Н. Алешин, Электрические свойства пленок металлоорганических перовскитов, ФТТ, 61(2) (2019) с. 243-247.

Публикации по теме исследования

По теме исследования были сделаны доклады на конференциях:

А.А. Рябко, **М. К. Овезов**, А. И. Максимов, А.Н. Алешин, В. А. Мошников.
Конкурирующие механизмы формирования пленки MAPbI_3 .
Химическая термодинамика и кинетика, В. Новгород, 15-19 мая 2023 г.

А. А. Рябко, **М. К. Овезов**, А. К. Тучковский, И. А. Врублевский, А. И. Максимов, В. А. Мошников. Синтез и исследование органо-неорганических перовскитов MaxMEA1-xPbI_3 . YOUNG ISC 2024, Санкт-Петербург, 3-6 декабря 2024 г.

Благодарю за внимание!