

УДК 621.383.4/5
DOI: 10.51368/2307-4469-2023-11-4-320-339
EDN: LASIUDPACS: 42.79.Pw, 85.60.Gz,
07.57.Kp, 85.60.Dw

Органико-неорганические перовскиты на основе галогенидов для создания перспективных изделий фотоэлектроники

Н. И. Яковлева

Представлены этапы совершенствования структурированных материалов на основе органико-неорганических перовскитов (PVSKs) от первых простых композиций до сложных, смешанных с коллоидными квантовыми точками (ККТ) QDiP-структур (quantum-dot-in-perovskite). Исследованы фазовые состояния, композиционный состав, особенности синтеза и варианты архитектур, предназначенных для различных оптоэлектронных применений. В целях расширения спектрального диапазона fotocувствительности за границы видимого (Vis) диапазона в инфракрасный (ИК, IR) введены разнообразные композиции перовскитных материалов, в том числе структура с промежуточной зоной (intermediate band, IB) в энергетической диаграмме, расположенной между валентной зоной (VB) и зоной проводимости (CB). Данная промежуточная зона позволяет поглощать излучение в более длинноволновой области, достигая эффективности преобразования излучения ~50 % по сравнению с приборами на основе планарного p-n-перехода с максимальной эффективностью ~25 %.

Ключевые слова: перовскиты (perovskites, PVSKs), коллоидные квантовые точки (Colloidal Quantum Dots, CQDs), QDiP-структуры.

1. Введение

С момента создания перовскитных материалов для солнечных элементов (PSCs) [1] разработчики добились существенного улучшения коэффициента эффективности преобразования энергии (PCE) в полезный фотосигнал, а также увеличения времени непрерывной работы, которое к настоящему моменту превышает 10 000 часов [2]. Архитектуры приборов, содержащие перовскитные слои, демонстрируют высокие параметры, что можно считать начальным этапом их использования в опико-электронных устройствах нового поколения [3, 4].

Кристаллическая структура перовскитов принадлежит кубической сингонии, параметр элементарной ячейки меняется в зависимости от состава и примерно равен нескольким ангстрем Å . Химическая формула металлгалогенных перовскитов (PVSKs) имеет вид ABX_3 , а структура идеального перовскита образуется из катионов В (синий цвет), окруженных октаэдром анионов X (красный цвет) и катионов А (зеленый цвет) в 12-ти кратной кубооктаэдрической координации из анионов X (рис. 1).

Первые перовскитные структуры $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ получены исследователями на основе соединений метиламмония ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) и иодида свинца PbI_2 в растворе γ -бутиролактона, которые являлись прекурсорами в процессе нанесения чувствительного слоя методом «spin-coating» на стеклянную подложку с буферным подслоем из оксида олова, легированного индием (ITO) [5, 6] (рис. 2). Затем пленку перовскита толщиной ~20–30 нм подвергали отжигу при температуре

Яковлева Наталья Ивановна, гл.н.с., д.т.н.
АО «НПО «Орион».
Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.
E-mail: orion@orion-ir.ru

Статья поступила в редакцию 20.07.2023
Принята к публикации 31.07.2023

© Яковлева Н. И., 2023

100 °С в течение 15 минут. Испарение растворителя достигалось нагревом подложки до температуры $T = 60$ °С в течение 5 минут после впрыскивания прекурсоров при скорости вращения подложки 6 000 об/мин [7].

В субмикронной, кристаллической, ориентированной тонкой пленке перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ иодид свинца PbI_2 используется для поглощения излучения, при этом мезоэлементы формируются посредством изготовления на поверхности структуры контактов

(толщиной $\sim 1\text{--}1000$ нм) из слоев структурированного диоксида титана (TiO_2) или оксида алюминия (Al_2O_3).

На рис. 3 (а, б) показана кристаллическая структура пленок перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, изготовленных методом «спин-коутинга» на подложке glass/ITO/PEDOT:PSS (стекло/оксид Sn(In)/поли-3,4-этиленди-окситиофен с полистиролсульфонатом). Изображения получены на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения.

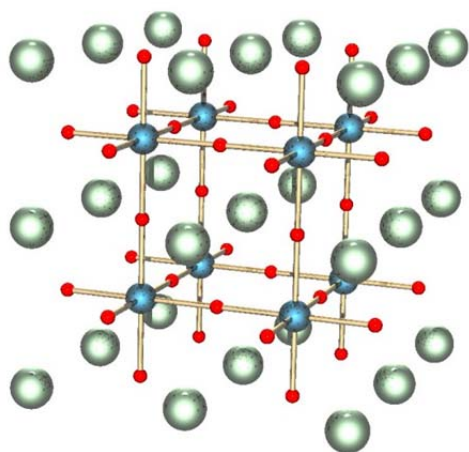
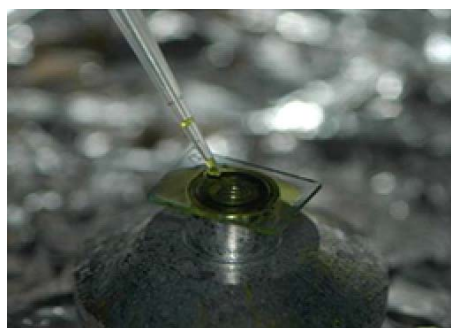


Рис. 1. Идеальная кубическая структура перовскита с химической формулой ABX_3 . Красные сферы – атомы X (анионы на основе галогенидов), синие сферы – атомы B (катионы меньшего размера на основе металлов), зеленые сферы – атомы A (катионы большего размера на основе органических соединений)

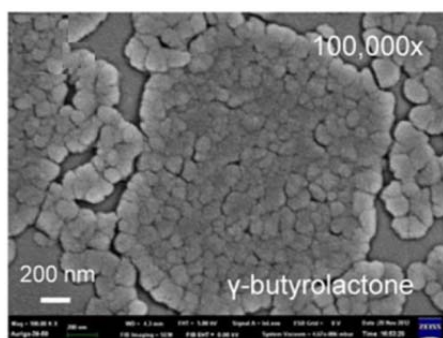


а) метиламмоний ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) и иодид свинца PbI_2 в растворе γ -бутиролактона

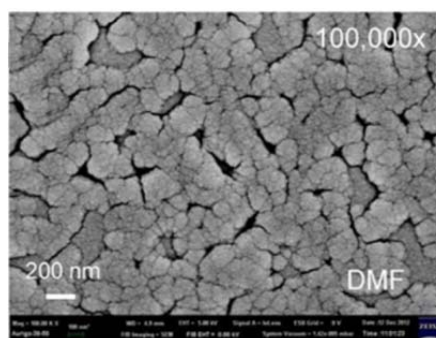


б) нанесение методом «spin-coating» перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ на стеклянную подложку с подслоем из оксида олова, легированного индием

Рис. 2. Прекурсоры (а) и нанесение (б) перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ на стеклянную подложку



а) из раствора γ -бутиролактона (γ -butyrolactone)



б) из раствора демитилформамида (DMF, ДМФ)

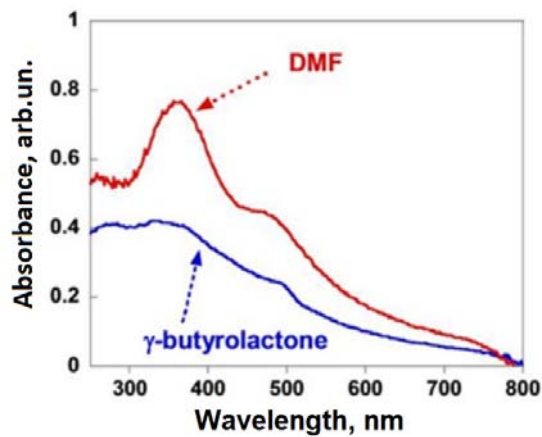
Рис. 3. Кристаллическая структура пленок перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Из рис. 3 видно, что пленки морфологически не идеальны, размеры кристаллов в кластерных областях перовскита составляют около 100–150 нм (рис. 3а) и около 150–200 нм (рис. 3б). Пленка, полученная с использованием раствора демитилформамида (ДМФ), более однородна.

На рис. 4а показаны спектры поглощения пленок перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полученных из растворов γ -бутиролактона и демитилформамида, которые используются в качестве растворителей в процессе получения. На рис. 4б показана фотография прозрачной пленки перовскита на стеклянной подложке.

Из рис. 4 видно, что поглощение перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ охватывает ультрафиолетовый (УФ) и видимый (ВИД) диапазоны до ближней ИК-области спектра. На рис. 5 представлены: (а) инверсная архитектура фоточувствительного элемента (ФЧЭ) с планарным гетеропереходом Donor(Перовскит- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)/Acceptor(Фуллерен- C_{60}), применяемого в фотовольтаических приборах и (б) энергетическая диаграмма архитектуры ФЧЭ, включая энергетические уровни каждого слоя.

Архитектура ФЧЭ состоит из расположенных последовательно слоев: glass (стекло) / ITO (оксид олова, легированного индием) / PEDOT:PSS (проводящий полимер) / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (перовскит) / C_{60} (фуллерен – 30 нм) / BCP (батокупроин – 10 нм) / Al (контактный слой алюминия).

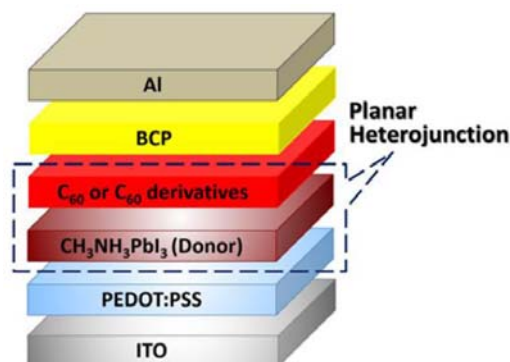


а) спектры поглощения пленок перовскита, полученных из растворов γ -бутиролактона и демитилформамида

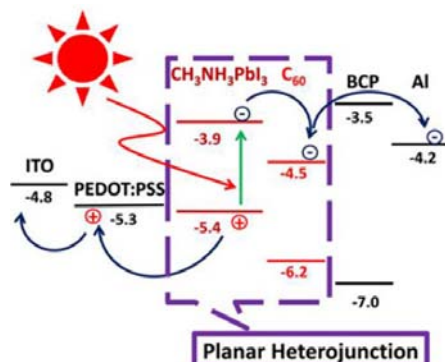


б) прозрачная пленка перовскита на подложке

Рис. 4. Спектры поглощения пленок перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и пленка перовскита на подложке



а) инверсная архитектура фотодиода с планарным гетеропереходом на основе Donor(Перовскит- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)/Acceptor(Фуллерен- C_{60})



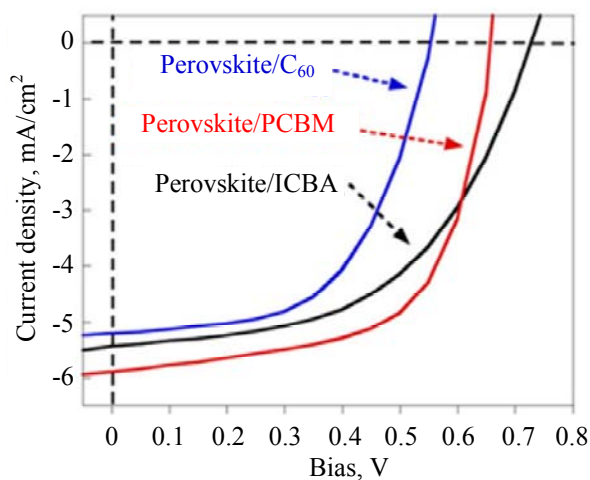
б) энергетическая диаграмма, включая уровни энергии каждого слоя: ITO (оксид индия-олова) / PEDOT: PSS (проводящий полимер) / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (перовскит) / C_{60} (фуллерен) / BCP (батокупроин) / Al (алюминий)

Рис. 5. Архитектура устройства и его энергетическая диаграмма

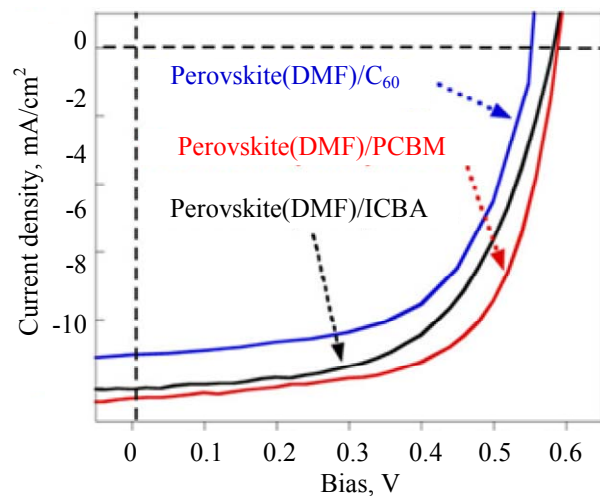
Перовскит из метиламмония иодида свинца $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ является материалом с электронной проводимостью (донорный полупроводник), который используется в донорно-акцепторных полимерно-органических архитектурах с планарно-слойными (ППП, PHJs) или объемными гетеропереходами (ОПП, VHJs), как показано в работе [8]. Поэтому, для создания донорно-акцепторной контактной поверхности на пленку перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ наносится тонкий слой акцепторного материала, такого как фуллерен (C_{60}) или соединения на его основе, при этом воз-

никает контактная разность потенциалов, которая служит для разделения зарядов, а переход перовскит/акцептор обеспечивает фотовольтаический эффект при наличии внешнего излучения. Тонкая пленка батокупроина (BCP) представляет собой слой, блокирующий дырки, который в сочетании со слоем алюминия (Al) действует как отрицательный контакт.

На рис. 6 показаны характерные для представленной на рис. 5а перовскитной структуры зависимости плотности тока от напряжения $J(V)$ в четвертом сегменте системы координат.



а) ВАХ ФД на основе перовскитов в γ -бутиролактона



б) ВАХ ФД на основе слоев перовскита в демитилформамиде

Рис. 6. ВАХ $n-i-p$ фотодиода (ФД) с планарно-слойным гетеропереходом. Для ФЧЭ использовались акцепторные слои: C_{60} – фуллерен; PCBM – [6,6]-фенил С61-метиловый эфир масляной кислоты; ICBA – бисаддукт индена-С60

Дальнейшее развитие в области перовскитных приборов представляло собой непрерывное проектирование в регулируемых по концентрации растворителях при различных температурах сложных композиционных материалов оптимальной толщины, морфологии и топографии, что является необходимым условием дальнейшего повышения фотовольтаических характеристик. Наиболее перспективными направлениями являются: перовскиты на основе олова ASnX_3 ; смешанные (Sn/Pb) перовскиты и перовскиты с квантовыми точками (Quantum-dot-in-perovskite, QDiP).

1.1 Перовскиты на основе олова ASnX_3

Для изготовления фотовольтаических приборов на основе высококачественных тонких перовскитных слоев, устойчивых к воздействию окружающей среды, атом свинца (Pb) в перовскитах (Pb-PVSKs , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) разработчики заменили на менее токсичный компонент олово (Sn-PVSKs). Были предложены три новые композиции, полученные в результате эквивалентной замены Pb_{2+} , на Sn_{2+} с повышенной воздухо- и влагостойкостью, как показано на рис. 7, где представлены различные модификации перовскитных структур в результате гетеро-валентного замещения двухвалентного катиона В-сайта [9–11].

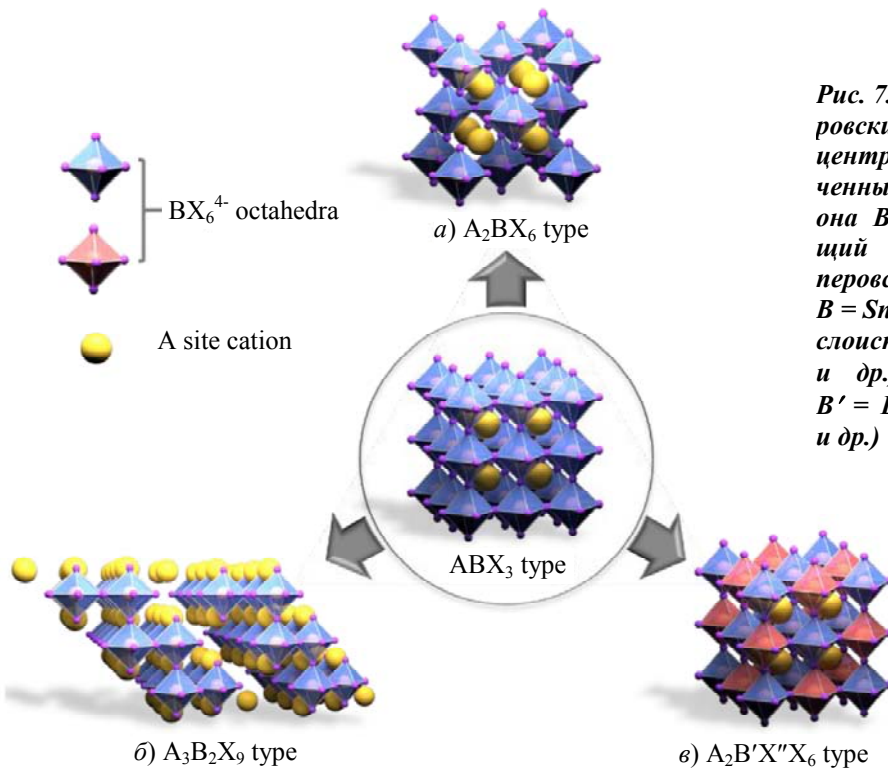


Рис. 7. Схематическая иллюстрация перовскита (PVSKs) ABX_3 , расположен в центре рисунка, и его производных, полученных в результате модификации катиона В-сайта. Субструктуры имеют общий состав: (а) A_2BX_6 (двойные перовскиты с вакансионным порядком, $B = Sn_4^+$, Te_4^+ и др.), (б) $A_3B_2X_9$ (двумерные слоистые перовскиты, $B = Bi_3^+$, Sb_3^+ и др.) и (в) $A_2B'X''X_6$ (эльпасолиты, $B' = Bi_3^+$, Sb_3^+ ; $B'' = Au^+$, Ag^+ , Cu^+ , K^+ и др.)

В ряде случаев такие структуры демонстрировали худшие фотоэлектрические характеристики по сравнению с исходной структурой перовскита ABX_3 на основе Pb, что объяснялось технологическими трудностями или неудачным сочетанием слоев, неоптимальной зонной структурой с непрямыми оптическими переходами. Перовскиты на основе олова (Sn-PVSKs) вследствие уменьшения ширины запрещенной зоны E_g , имели более высокую подвижность носителей заряда [12]. Их основным недостатком оказалась повышенная чувствительность к воздействию кислорода, вызывающая неконтролируемое образование оксидов на поверхности. Обнаружилось, что электроны $5s^2$ атома Sn нестабильны по отношению к сильным электроотрицательным веществам, при этом ионы Sn_2^+ термодинамически менее стабильны, чем ионы Sn_4^+ , что приводит к образованию вакансий в исходном материале, в котором индуцируется нежелательный эффект p -легирования.

Чтобы получить качественные слои Sn-PVSKs, функционирующие в любых климатических условиях, проведено большое число предварительных попыток оптимизации условий синтеза, включая: использование различных добавок, растворителей, методов с вариацией элементного, фазового состава и

архитектуры устройств, что, в конце концов, обеспечило кинетическую стабилизацию слоев Sn-PVSKs и увеличило коэффициент преобразования энергии PCE сначала до 13 % [13] а затем, и более 20 %, [14, 15]. Таким образом, основываясь на многочисленных предварительных исследованиях, выработана стратегия получения высококачественных и устойчивых к окислению пленок перовскитов Sn-PVSKs с высокими параметрами и стабильной работой в различных климатических условиях.

1.2 Смешанные перовскиты Pb/Sn-PVSKs

Попытки расширения спектрального диапазона перовскитных материалов привели к созданию смешанных перовскитов Pb/Sn-PVSKs. Перовскитные тандемные элементы состоят из перовскита с узкой запрещенной зоной (low- E_g : $\approx 1,1-1,3$ эВ) коротковолнового ИК-диапазона (на основе Sn) и перовскита с широкой запрещенной зоной (wide- $E_g \approx 1,7-1,9$ эВ) видимого диапазона спектра (на основе Pb). Частичная замена свинца (Pb) на олово (Sn) позволяет варьировать ширину запрещенной зоны смешанного перовскита в широком диапазоне энергий $E_g \approx 1,17-2,18$ эВ [16–18].

Включение Sn ускоряет процесс кристаллизации в смешанных перовскитах Sn/Pb, что может привести к произвольной и неупорядоченной ориентации кристаллических зерен [19, 20]. Гетерогенное зарождение и быстрая кристаллизация вызывали высокую плотность и неоднородность слоев при выращивании смешанных Sn/Pb-перовскитов с значительно сниженной подвижностью носителей заряда [21]. Дополнительное введение Sn приводило к легированию *p*-типа вследствие присутствия вакансий, возникающих в результате окисления Sn_2^+ до Sn_4^+ , [22, 23] и повышало скорость безызлучательной рекомбинации.

Для решения этих проблем проведено упорядочивание процессов кристаллизации с помощью одноэтапного [24] и двухэтапного методов [25] нанесения пленок перовскита, а также путем добавления в раствор вспомогательных материалов, таких как: металлические порошки [26], аскорбиновая кислота [27], галогенид-анионы (Br^- , Cl^-) [28], поверхностно-закрепляющие агенты [29] и добавки на основе тиоцианатов (например, MASCN , GuaSCN) [30, 31], которые предотвращали образование вакансий Sn, что в свою очередь увеличивало время жизни и длину диффузии носителей заряда.

Особое внимание уделялось введению дополнительного компонента – фторида олова (SnF_2), известного как наиболее часто используемая добавка в технологии Sn-PVSKs [32–34]. Данное соединение SnF_2 эффективно нейтрализует образование вакансий Sn и значительно снижает концентрацию дырок [35]. При использовании SnF_2 в других перовскитах [36, 37] $\text{SnF}_2+3\text{FACl}$ [38], SnF_2+DMCO , (DMCO – диметил сульфоксид), [39] получен аналогичный результат.

При синтезе смешанных Sn/Pb-перовскитов [40], введением в исходный раствор SnF_2 , была значительно снижена фоновая плотность дырок, связанная с вакансиями Sn [41], что способствует улучшению энергетической структуры, уменьшению сдвига Бурштейна–Мосса, снижению тетрагонального искажения, возникающего вследствие вакансионных деформаций, увеличению подвижности и времени жизни носителей заряда. Та-

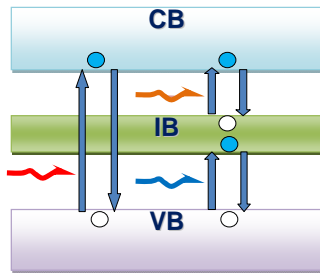
ким образом, исследования влияния добавочных материалов на качество перовскитных пленок смешанного типа Sn/Pb, привели к упорядочению кристаллической структуры в процессе роста перовскитов, что является важным фактором создания материалов с узкой запрещенной зоной E_g [42].

1.3 Перовскиты с добавлением квантовых точек

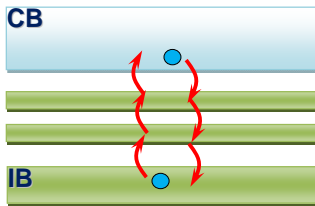
Дальнейшие попытки расширения спектральной области чувствительности за границы видимого в инфракрасный диапазон привели к созданию новых полупроводниковых структур с промежуточной зоной (intermediate band semiconductors, IBSC), эффективность преобразования энергии в которых, по теоретическим оценкам, может достигать значений $\sim 63\%$ [43, 44].

Основная идея состояла в получении полупроводникового материала с промежуточной зоной в энергетической диаграмме (intermediate band, IB) (рис. 8a) между валентной зоной (VB) и зоной проводимости (CB). Такая зона IB должна быть оптически связана как с VB, так и с CB, а между каждой парой зон происходят переходы носителей заряда за счет поглощения или испускания фотонов. Таким образом, фотоны с относительно небольшой энергией могли бы увеличивать вклад в фототок, при переходе электронов из VB в CB посредством последовательного двухфотонного поглощения (sequential two-photon absorption, TPA) (рис. 8a). Главная задача таких полупроводниковых структур заключается в уменьшении оптических потерь в поглощающем перовскитном слое (основной материал) за счет активации фотонов с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны.

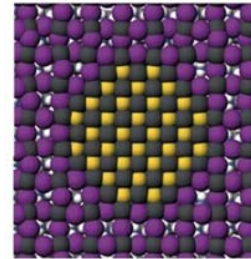
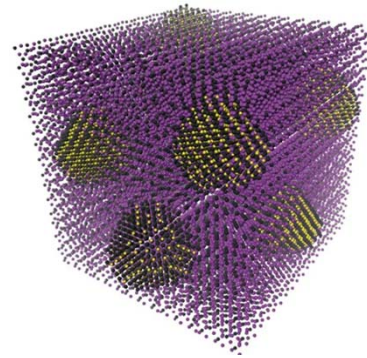
Несмотря на то, что генерация дополнительного фототока за счет последовательного двухфотонного поглощения уже неоднократно рассматривалась в различных источниках [45–47], до сих пор данный процесс не признан полностью эффективным, главным образом из-за слишком слабого поглощения фотонов в последовательных IB-переходах [48].



а) процессы поглощения излучения за счет прямых переходов или двойных переходов через промежуточную зону (IB)



б) процессы тепловой генерации-рекомбинации носителей заряда при наличии дополнительных энергетических уровней между IB от CB



в) схематичное изображение квантовых точек в материале перовскита (QDiP)

Рис. 8. Диаграммы, показывающие процессы поглощения и излучения фотонов в материале с промежуточной зоной

Тем не менее, увеличение фототока за счет двухфотонного поглощения приводит к существенному повышению эффективности работы фотодиода. Главное требование к фоточувствительному элементу в процессе работы состоит в том, чтобы последовательный переход не создавал дополнительной безызлучательной рекомбинации, которая препятствует сбору фотогенерированных носителей заряда.

Для функционирования такого прибора необходимо, чтобы между зонами IB и VB/CB существовала почти нулевая плотность состояний (density of states, DOS) [49]. Если между IB и, например, CB наблюдается повышенная плотность состояний (рис. 8б), тепловое возбуждение и релаксация носителей заряда между зонами $IB \leftrightarrow CB$ будет происходить слишком быстро, что вызовет дополнительное падение напряжения на фотодиоде, как это наблюдалось неоднократно в ячейках IBSCs. Улучшению работы таких приборов также способствуют низкие температуры охлаждения, при которых возможно поглощение за счет низкоэнергетических переходов [50, 51].

Наиболее полный эффект двухфотонного поглощения достигается в том случае, когда промежуточная зона IB эффективно изолиро-

вана как от валентной зоны VB, так и от зоны проводимости CB, т. е. когда ширина запрещенной зоны полупроводника достаточно велика для блокирования тепловых процессов, проходящих при рабочей температуре. При этом оптические процессы остаются основными фундаментальными механизмами генерации носителей заряда, что и является необходимым условием повышения эффективности IBSCs-устройств.

Для создания IBSCs-устройств изначально были выбраны квантовые точки (QD), которые являются доступной и технологически удобной основой [52] решения задачи создания промежуточной зоны. При ближайшем рассмотрении оказалось, что выращенные эпитаксиальным методом квантовые точки (EQDs) действительно вводят дополнительные электронные уровни энергии внутри запрещенной зоны основного полупроводника, при этом возникают ограниченные электронные состояния, образуя необходимую промежуточную зону IB, что подтверждает основные принципы работы IBSCs-устройств [53, 54]. Тем не менее, вскрылись следующие недостатки: (1) слишком низкая плотность квантовых точек EQDs ($10^{15} - 10^{16}$ точек/см³) приводит к слабому поглощению фотонов; (2)

квантовые точки EQDs, полученные в результате роста напряженным методом Странски-Крастанова, приводят к большой плотности неконтролируемых разрешенных энергетических состояний между IB и CB (или VB) (рис. 8б).

Для повышения коэффициента поглощения и параметров IBSCs-устройств было предложено использовать коллоидные квантовые точки (ККТ, CQDs), встроенные в перовскитную матрицу (рис. 8в), [55]. Предполагалось, что такое решение поможет преодолеть два указанных ограничения за счет выполнения следующих требований: (1) плотность ККТ в слоях должна превышать плотность EQDs на три–четыре порядка, что существенно увеличивает коэффициент поглощения; (2) разброс размеров ККТ должен быть минимален для уменьшения неконтролируемой плотности состояний DOS в запрещенной зоне. Выполнение данных требований является необходимым условием создания новых сложноструктурированных материалов.

Для подтверждения теоретических предположений разработчики синтезировали коллоидные квантовые точки сульфида свинца PbS (ККТ) в перовскитной матрице на основе метиламония и бромистого свинца (PbS/MAPbBr₃) с целью изготовления QDiP-структур с промежуточной поглощающей зоной [56]. В первых же структурах был получен фототок за счет поглощения на уровнях CQDs. Данные работы являлись пионерскими и продолжаются в настоящее время с целью преодоления фундаментальных ограничений.

Таким образом, технология встраивания CQDs в галогенную перовскитную матрицу, привела к получению нового композитного материала высокого кристаллического качества с последовательным двухфотонным поглощением [57]. В процессе кристаллизации в исходном растворе перовскита ККТ (CQDs) действуют как центры кристаллизации, [58, 59], что дополнительно привело к улучшению кристаллической структуры, морфологии и стабилизации фазового распределения [60, 61]. Полученные свойства QDiP-структур стимулировали изготовление и исследования фотоэлектрических устройств, таких как фотодиоды и солнечные элементы [62, 63].

2. Разработка, изготовление и исследования перспективных перовскитов

2.1 Перовскиты PVSKs на основе Pb, Sn и их тандема

Учитывая сопоставимый ионный радиус между ионами Pb²⁺ (119 пм) и Sn²⁺ (112 пм), ASnX₃ имеет кристаллическую структуру, аналогичную структуре перовскитного аналога на основе свинца Pb. При построении кристаллической структуры используется элементарная ячейка перовскита (рис. 9), в которой А-катионы окружены 12-ю анионами в объемноцентрированной конфигурации, а В-катионы расположены в центрах октаэдров, в вершинах которых расположены X-анионы.

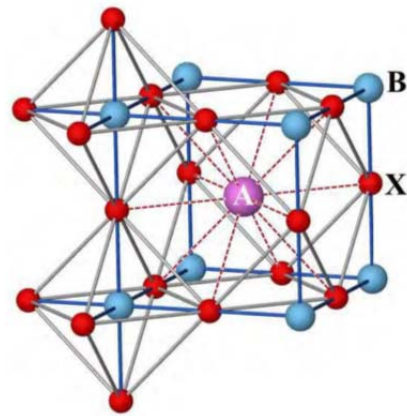


Рис. 9. Элементарная ячейка перовскита ABX₃

Основываясь на коэффициенте Гольдшмидта [64] и октаэдрическом коэффициенте [65], для органико-неорганических перовскитов является характерным, что А-составляющая представляет собой органико-неорганические катионы, такие как: метиламоний CH₃NH₃⁺ (= MA⁺), формамидий CH(NH₂)₂⁺ (= FA⁺), или фениламоний (C₆H₅NH₃⁺), либо неорганические катионы, такие как Cs⁺, Rb⁺ и др., В-составляющая включает катионы металлов, такие как Pb²⁺, Sn²⁺ и Ge²⁺, а X-составляющая представляет собой галогенные или псевдо-галогенные одновалентные анионы, такие как Cl⁻, Br⁻, I⁻ и SCN⁻. Благодаря рациональному подбору состава и стехиометрии перовскита PVSKs оптимальный коэффициент эффективности преобразования излучения (PCE) в фотовольтаических элементах, изготовленных на основе планарно-слоистых гетеропереходов в настоящее время превышает 25 % [66].

Кристаллографическая симметрия и стабильность решетки перовскита оцениваются с помощью коэффициента допуска Гольдшмидта, согласно уравнению $t = (r_A + r_X) / [2^{1/2}(r_B + r_X)]$, где r_A , r_B и r_X представляют радиусы ионов А, В и Х соответственно. Структура ABX_3 , если она стабильна, обладает уменьшенным коэффициентом симметрии от кубической до ромбической, в этом случае коэффициент t уменьшается от единицы до значения 0,813, когда катион А/В-сайта становится меньше/крупнее, структура ABX_3 искажается по мере уменьшения t и, наконец, распадается на отдельные компоненты (неперовскиты).

В случае Sn-PVSKs катион А-сайта имеет размеры в диапазоне от ~140 до ~220 пм для сохранения фазовой стабильности [67], что совместимо с композицией на основе метиламония ($CH_3NH_3^+$, или MA^+) ($A = 217$ пм) или цезия Cs^+ ($A = 167$ пм). Более крупный формамидий FA^+ ($A = 253$ пм) также используется, имея некоторые искажения в неорганической структуре. Коэффициент допуска не является достаточным условием для образования перовскита ABX_3 , дополнительно необходим октаэдрический коэффициент для его формирования, значение коэффициента находится в диапазоне от 0,414 до 0,895, чтобы сохранить стабильность октаэдрических соединений (BX_6) [68].

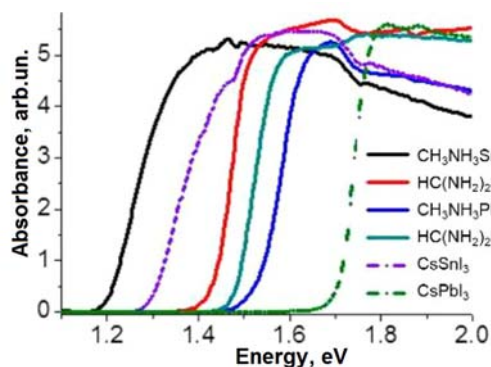
Исходя из вышеуказанных критериев, катионы А-сайта перовскита $ASnX_3$ играют важную роль в фазовой стабильности, отвечая за высокий коэффициент оптического поглощения (рис. 10а). Из рис. 10а и 10б видно, что ширина запрещенной зоны E_g соединений на основе Sn находится в диапазоне 1,2–1,6 эВ, тогда как начало спектра поглощения Sn-PVSK демонстрирует сильную зависимость от метода изготовления и обработки.

На основе перовскитов из метиламония $MASnI_3$ ($A=CH_3NH_3^+$) [69, 70] изготовлены $n-i-p$ устройства с коэффициентом преобразования энергии PCE ~ 6 % и сопоставимой с Pb-PVSKs длиной диффузии носителей заряда [71]. Обнаружилось, что Sn-PVSKs ($MASnI_3$) чувствительны к кислороду, что приводит к снижению параметров по сравнению с аналогами на основе Pb. Наиболее устойчивой к воздействию влаги и кислорода является поверхность (011) [72]. Для устранения недостатка разработан новый двухэтапный метод

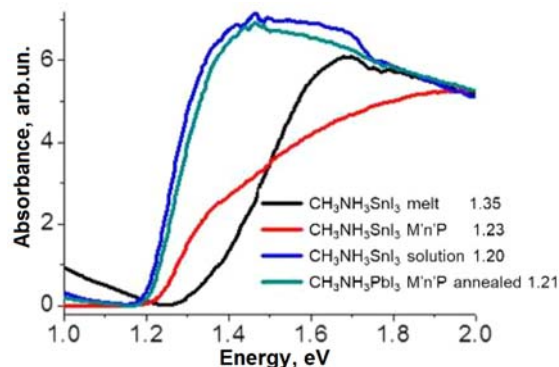
катионного обмена, улучшающий характеристики поверхности и убирающий окисление Sn^{2+} [73], что обеспечило увеличение показателя эффективности PCE до 7 %. Несмотря на широкое применение метиламония (MA^+) в Sn-PSCs, фазовый переход из тетрагональной фазы в кубическую при $T = 57$ °C, который легко происходит в критических условиях эксплуатации, по-видимому, ограничивает дальнейшее развитие перовскитов $MASnI_3$ [74].

Замена метиламония (MA^+) на формамидий (FA^+) является одним из эффективных средств повышения фазовой стабильности материалов в результате усиления водородных связей между FA^+ и неорганической матрицей [75]. Кроме того, исследователи теоретически подтвердили слабую анти-связь между Sn-5s и I-5p в соединении $FASnI_3$, по сравнению с $MASnI_3$, вследствие большего ионного размера FA^+ , что повышает энергию образования вакансий Sn, а следовательно, улучшает стабильность соединений $FASnI_3$ [76].

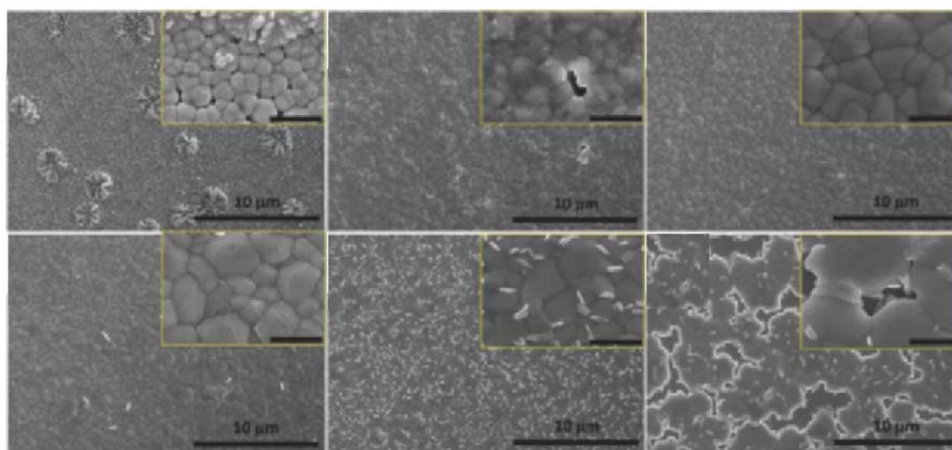
В дополнение к фазовой стабильности перовскит $FASnI_3$ обладает более широким оптическим поглощением, чем аналог на основе метиламония $MASnI_3$, а это приводит к заметному увеличению фототока. Первоначальное испытание для соединений $FASnI_3$ показало малый коэффициент преобразования энергии PCE ~ 2,1 % [77], что объяснялось плохой морфологией слоев вследствие неравномерного процесса кристаллизации. Данная проблема успешно разрешена за счет введения антирастворителя диэтилового эфира, что улучшило стартовое время кристаллизации и позволило получить пленочную морфологию, как показано на рис. 10в (2, 3), [78]. Изображения получены на сканирующем электронном микроскопе (SEM), коэффициент PCE вырос до ~ 6 %. После введения в раствор диiodида этилендиаммония ($EDAI_2$) для образования аддукта $FASnI_{3-y}EDAI_2$, обеспечившего пассивацию границ кристаллических зерен (GBs, рис. 10в (3, 4) [79], солнечные ячейки продемонстрировали рост коэффициента PCE с 6 % до 9 % и высокую стабильность параметров, за счет релаксации напряжения в кристаллах $FASnI_3$ при воздействии $EDAI_2$. Таким образом, уникальные свойства $FASnI_3$ делают это соединение перспективным материалом для приборов фотоэлектроники [80–82].



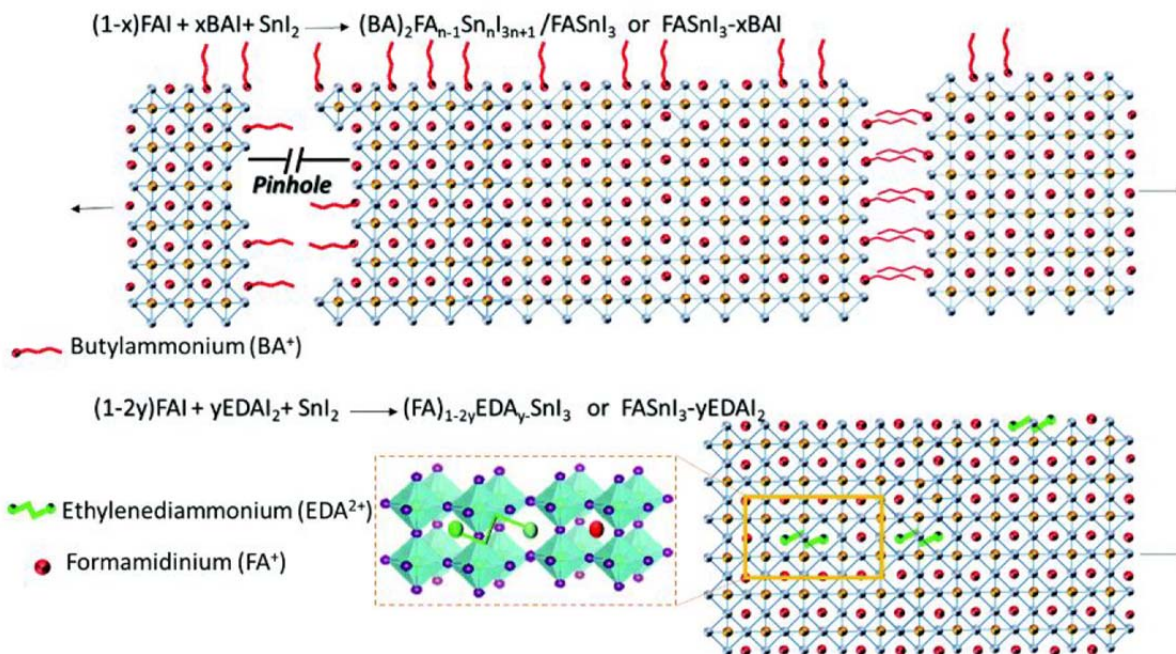
а) 3D-PVSKs на основе Sn и Pb



б) MAPbI₃ и MASnI₃ в зависимости от методов обработки



в) последовательно слева направо, (1, 2, 3, 4, 5, 6) кристаллическая структура FASnI₃ PVSKs на PEDOT:PSS с различной концентрацией добавочного соединения из SnF₂: (1) 0 мол.%, (2) 5 мол.%, (3) 10 мол.%, (4) 15 мол.%, (5) 20 мол.%, (6) 30 мол.%;



г) схематичное изображение структуры перовскитов Sn-PVSKs с добавочными материалами BAI и EDAl₂

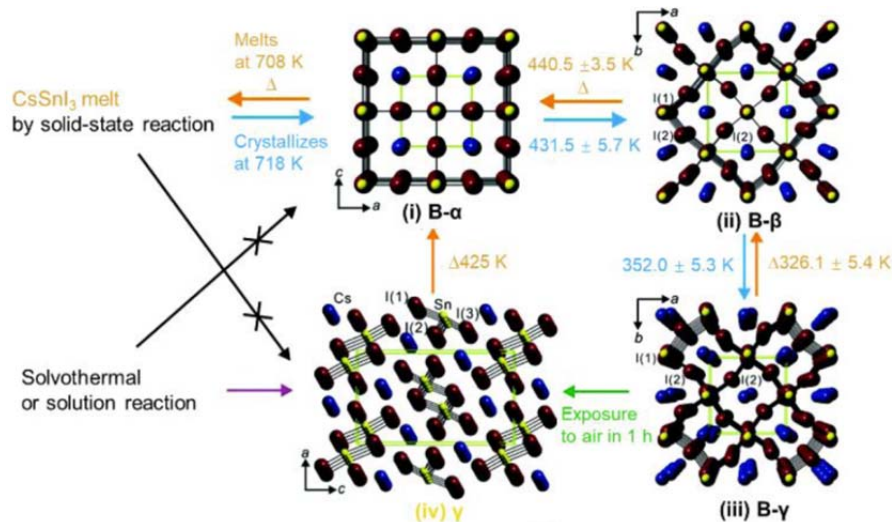
Рис. 10. Спектры поглощения 3D-PVSKs на основе Sn и Pb, а также их различных композиций; кристаллическая структура перовскитов в зависимости от метода синтеза; схематичное изображение структуры перовскитов Sn-PVSKs с добавочными материалами BAI и EDAl₂

Низкая термическая стабильность органических катионов (FA⁺) и (MA⁺) при высокой температуре ограничивает применение данных перовскитов. Ожидается, что на следующем этапе развития будут использоваться неорганические PVSKs на основе Cs⁺ типа Cs-Sn-X, которые обладают более высокой термической стабильностью [83]. Как правило, PVSKs на основе Cs-Sn-X имеют множество полиморфизмов в зависимости от степени окисления Cs⁺ и температуры. Перовскиты CsSnX₃ с двух-валентными ионами Sn²⁺ существуют в нескольких различных кристаллических модификациях, включая: кубическую (X = Cl, Br и I), тетрагональную (X = Br или I), ромбическую (X = I) и моноклинную (X = Cl), при этом фазовый состав материала претерпевает термически обратимые переходы, как показано на рис. 11 [84].

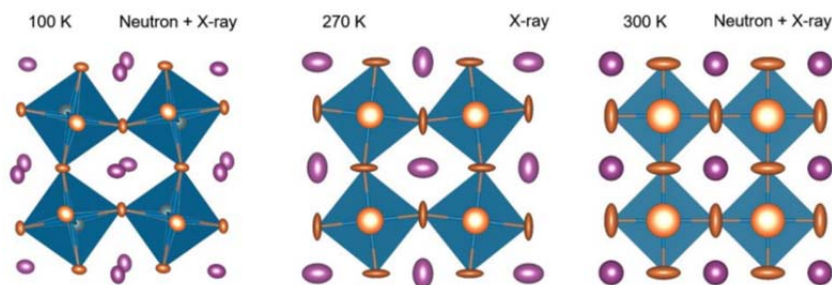
Исследователи обнаружили, что CsSnBr₃ обладает не только превосходной кристаллической структурой по сравнению с его орга-

ническими аналогами на основе MA⁺ и FA⁺, но и удивительно высокой устойчивостью к термическому воздействию [85]. Во время работы перовскиты CsSnI₃ могут осуществлять неблагоприятный фазовый переход в моноклинную (Y) фазу, что ухудшает их параметры [86, 87].

Зонная структура перспективных полупроводниковых перовскитных материалов определяет различия в электронных свойствах и динамике фотовозбуждения носителей заряда. Обнаружено, что размер ионов влияет на параметры кристаллической решетки и приводит к изменению ширины запрещенной зоны E_g [88]. В целом, энергия ионизации и электроотрицательность ионов в перовскитах Pb-PVSK больше, чем в Sn-PVSK. В результате при замене Pb на Sn атомные уровни сдвигаются. Расщепление между *s*- и *p*-орбиталями в Sn-атоме меньше, чем в Pb-атоме, что приводит к изменению ширины VB и CB в Sn-PVSKs.



а) фазовые переходы CsSnI₃ в различных температурных режимах, имеется четыре полиморфные состояния кристаллической решетки: (i) кубическая (B-α) при 500 K, (ii) тетрагональная (B-β) при 380 K, (iii) ромбическая (B-γ) при 300 K и (iv) моноклинная (Y) при 300 K



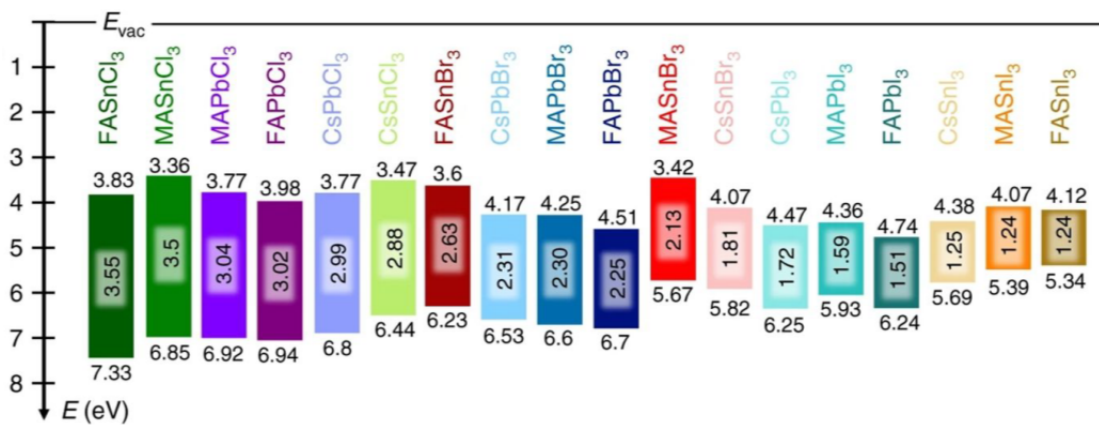
б) возможные повороты октаэдров (атомы Cs – синие; атомы Sn – желтые; атомы I – фиолетовые)

Рис. 11. Структурные особенности неорганических перовскитов

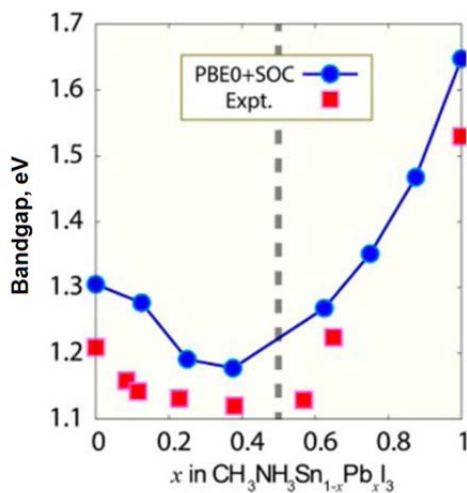
Схематичное изображение зонных диаграмм для металл-галогенных перовскитов на основе Sn представлено на рис. 12а [89]. Экспериментальная и расчетная ширина запрещенной зоны твердого раствора $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ на основе тандема Sn/Pb в зависимости от состава x представлена на рис. 12б.

При частичной замене атомов Pb на Sn в PVSKs, можно наблюдать нелинейную корреляцию, известную как наклонная зависимость ширины запрещенной зоны E_g [90, 91] в $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$. Ранние исследования $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ объясняли данный феномен спин-орбитальным взаимодействием (spin-orbit coupling, SOC), неравномерным распределением состояний и нелинейным искажением кристаллической решетки [92]. В более поздних работах нелинейность объяснялась

энергетическим рассогласованием между s - и p -атомными орбиталями атомов Pb и Sn [93]. В работе [94] показано, что в смешанных перовскитах $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ температура, а также дефекты состава/структуры оказывают заметное влияние на изгиб зон. При образовании легированных смешанных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{I}_3$ на основе тандема Sn/Ge нелинейная зависимость E_g от состава меняется на монотонное увеличение ширины запрещенной зоны с ростом состава x [95]. Поверхность перовскитов (PVSKs) является еще одним важным фактором, модулирующим электронные свойства структуры, поскольку от ее состояния зависят потенциал ионизации и сродство к электрону [96]. Помимо поверхности, внешнее давление также сильно меняет свойства структур на основе PVSKs [97, 98].



а) схематичное изображение зонных диаграмм различных металл-галогенных перовскитов на основе Sn



б) экспериментальная и расчетная ширина запрещенной зоны твердого раствора $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ в зависимости от состава x

Рис. 12. Схематичное представление зонной диаграммы металл-галогенных PVSKs

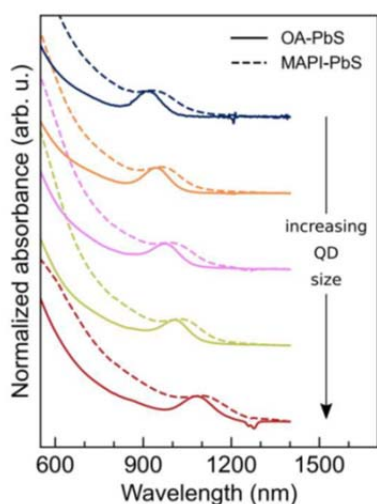
2.2 Перовскиты с квантовыми точками

Проведен синтез пленок QDiP на основе CQDs(PbS) и перовскита метиламмония с йодидом свинца MAPbI₃ (MAPI). Для изготовления пленок QDiP квантовые точки диспергировали в растворе перовскита перед нанесением покрытия методом спин-коутинга. На предварительном этапе исходные органические лиганды ККТ(PbS) – олеиновую кислоту (ОА), заменили йодидными лигандами путем смешивания ККТ в октановом растворе, содержащем прекурсоры перовскита MAPI [99].

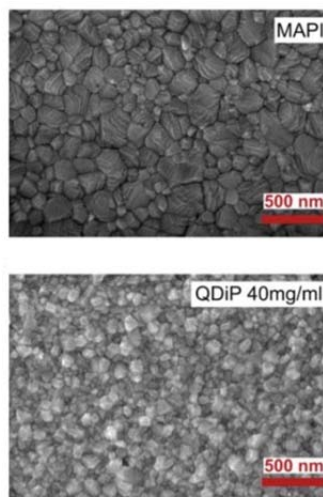
Измерения спектральных характеристик проводились в слоях перовскита MAPI без ККТ и в слоях перовскита MAPI(PbS), содержащих ККТ(PbS), которые получили название

QDiP-структуры, при этом для измерения параметров использовались различные концентрации ККТ, выраженные в мг/мл раствора. Измерения спектров поглощения слоев ОА(PbS) и MAPI(PbS) методом Фурье-спектроскопии (FTIR) подтвердили эффективное удаление исходных органических лигандов в MAPI(PbS). Согласно работе [100], процесс обмена лигандами приводил к красному смещению экситонного поглощения квантовых точек, как показано на рис. 13а.

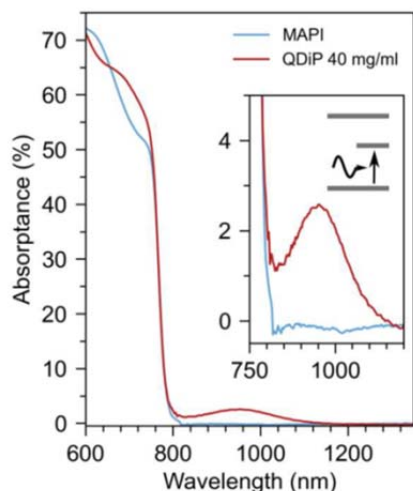
Красное смещение воспроизводимо и зависит от длины волны экситона. На рис. 13б показаны кристаллические структуры слоя перовскита MAPI и слоя MAPI(PbS) (QDiP) с плотностью $\rho_{\text{ККТ}} = 40$ мг/мл. QDiP-слой обла-



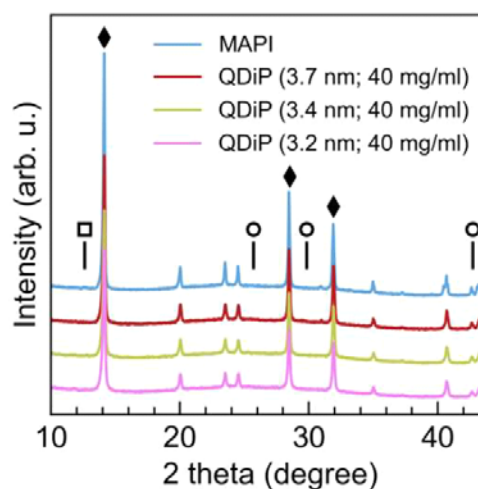
а) спектры поглощения в ОА(PbS) различных размеров и соответствующих MAPI(PbS), диспергированных в октане и ДМФ



б) структура слоев перовскитов MAPI и QDiP (40 мг/мл)



в) спектры поглощения MAPI и QDiP (40 мг/мл)

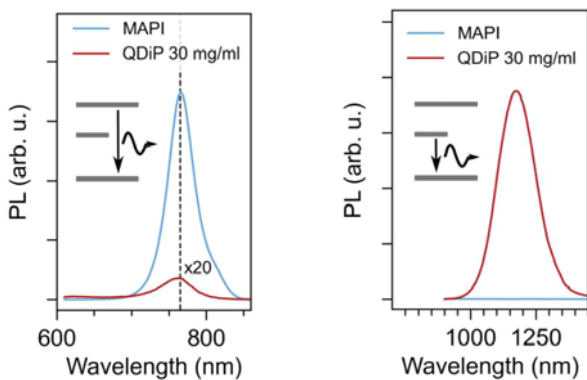


г) рентгеновские спектры пленок MAPI и QDiP с квантовыми точками разного размера

Рис. 13. Спектры поглощения слоев MAPI и QDiP (40 мг/мл), структура слоев полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновские спектры слоев MAPI и QDiP

дает кристаллической структурой и уменьшенным размером зерна по сравнению с MAPI, что подтверждается независимыми исследованиями [101]. Присутствие квантовых точек подтверждается наличием длинноволнового пика в спектрах поглощения (рис. 13в). При плотности $\rho_{\text{ККТ}} = 40$ мг/мл пленки QDiP обычно поглощают $\sim 3\%$ излучения, что соответствует переходу носителей заряда из валентной зоны в промежуточную зону $\text{VB} \rightarrow \text{IB}$. Исходя из спектра поглощения, можно рассчитать коэффициент поглощения пленок QDiP, который составил $\sim 7,5 \times 10^2 \text{ см}^{-1}$. Экспериментальные результаты, полученные методом рентгеновской дифрактометрии (рис. 13з), подтвердили высокое качество QDiP-слоев с ККТ различного диаметра плотностью 40 мг/мл с тетрагональной кристаллической структурой [102]. Характерные пики (110), (220) и (330), наблюдаемые для тетрагональной структуры слоев MAPI при $14,1^\circ$, $28,5^\circ$ и $31,9^\circ$ соответственно, обозначены ромбами. Рентгеновские пики, характерные для состава MAPI, незначительно уменьшены в пленках QDiP, признаков примеси PbI_2 не наблюдается. Кружки указывают положение характерных пиков PbS . Характерный для PbI_2 пик в исходном перовските обозначен квадратом.

Измерения фотолюминесценции пленок MAPI и QDiP (рис. 14а, б) выявляют важные особенности.



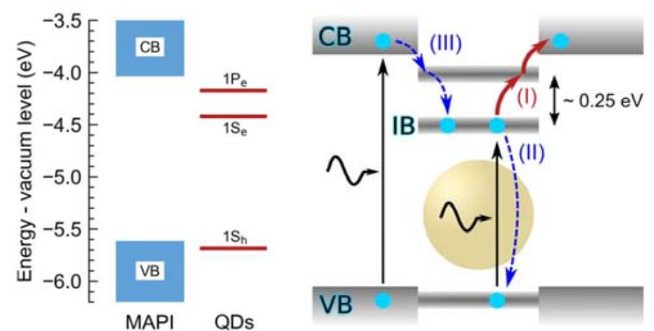
а) фотолюминесценция в слоях MAPI и QDiP на длине волны 765 нм
 б) фотолюминесценция в слоях MAPI и QDiP на длине волны 1150 нм

Рис. 14. Спектры фотолюминесценции слоев MAPI и QDiP

Из рис. 14,а видно, что фотолюминесценция слоя MAPI осуществляется на длине волны 765 нм, при этом в QDiP-структуре она подавляется (излучение $\text{CB} \rightarrow \text{VB}$), что свиде-

тельствует об эффективном переносе носителей из узлов MAPI к ККТ (PbS). Из рис. 14б следует появление излучения на длине волны 1150 нм, возникающего в QDiP-структуре за счет наличия коллоидных квантовых точек ККТ (PbS) (излучение $\text{IB} \rightarrow \text{VB}$). При этом эмиссионная линия перовскита, центрированная на длине волны 765 нм, также наблюдается и в пленках QDiP. Таким образом, запрещенная зона перовскита MAPI не изменяется при включении в его состав квантовых точек, а их присутствие не приводит к значительным деформациям в общей кристаллической решетке перовскитной матрицы.

На рис. 15а показаны расчетные зонные диаграммы для MAPI и QDiP, уровни энергии для перовскитов MAPI и MAPI-PbS (QDiP) определены экспериментально. На рис. 15б условно показана зонная диаграмма материала QDiP, показана промежуточная зона и переходы носителей заряда между MAPI и MAPI-PbS.



а) расчетные зонные диаграммы для MAPI и QDiP
 б) зонная диаграмма материала QDiP, с промежуточной зоной и переходами носителей заряда между MAPI и MAPI-PbS

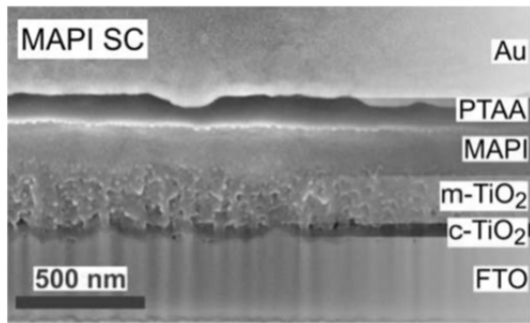
Рис. 15. Энергетические зонные диаграммы

Процесс I представляет собой переход электронов между зонами $\text{IB} \rightarrow \text{CB}$ (тепловая генерация). Процессы II и III представляют собой, соответственно, переходы между зонами $\text{IB} \rightarrow \text{VB}$ и $\text{CB} \rightarrow \text{IB}$, связанные с рекомбинацией радиационной или нерадиационной природы. Подводя итог представленным результатам, можно констатировать, что пленки QDiP обладают превосходным кристаллическим и морфологическим качеством, а также достаточно сильным поглощением излучения, связанным с наличием квантовых точек в зонной структуре перовскитной матрицы. Дальнейшие разработки будут связаны с изготовлением QDiP с более высоким содержанием ККТ и коэффициентом

поглощения, что, необходимо для изготовления высокоэффективных IBSCs-приборов и других композиционных оптоэлектронных устройств.

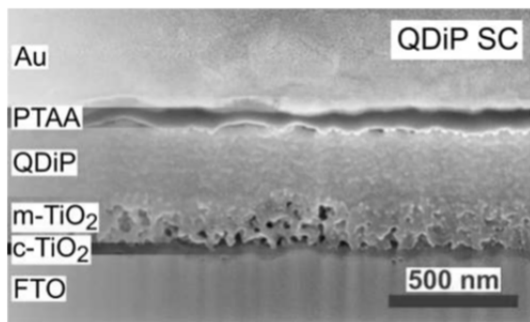
Для подтверждения идеи двухфотонного поглощения изготовлены фотовольтаические ячейки (IBSCs) [103], используя нормальную *p-i-n* конфигурацию прибора: одна из конфигураций содержала QDiP-слой с плотностью ККТ $\rho_{CQD} = 40$ мг/мл в качестве поглощающего материала (QDiP-структура), вторая содержала поглощающий слой из чистого перовскита MAPi (MAPi-структура) (рис. 16).

Нормальная конфигурация прибора содержит слой FTO (легированный фтором оксид олова) / compact-TiO₂ (компактный оксид титана) / mesoporous-TiO₂ (мезопористый оксид титана) / perovskite (перовскит) / PTAА (НТМ, материал, проводящий дырки) / Au (контактный слой золота). На рис. 16а в поперечном сечении показан ФД на основе MAPi-структуры. На рис. 16б в поперечном сечении показан ФД на основе QDiP-структуры. Как слои MAPi, так и QDiP обладают хорошей морфологией, образуя плоские и непрерывные пленки.



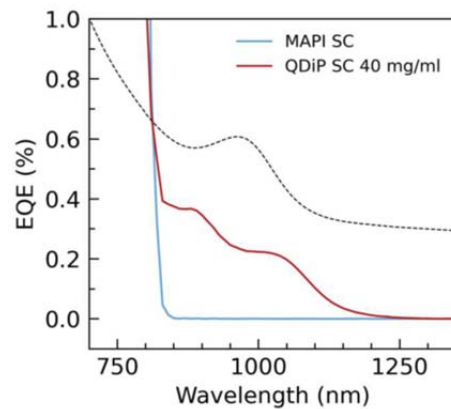
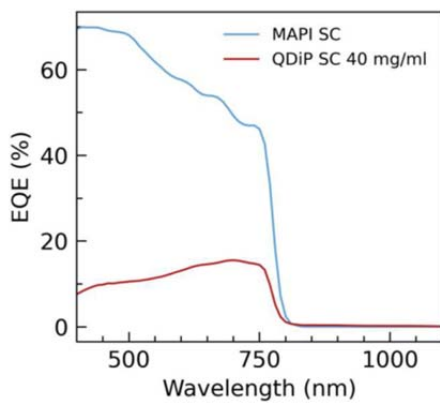
Au (золото)
PTAA (политриариламин)
Perovskite (перовскит MAPi)
TiO ₂ (оксид титана)
FTO (легированный фтором оксид олова)
Glass (подложка)

а) последовательность слоев MAPi-структуры



Au (золото)
PTAA (политриариламин)
QDiP (ККТ(PbS) в перовските MAPi)
TiO ₂ (оксид титана)
FTO (легированный фтором оксид олова)
Glass (подложка)

б) последовательность слоев QDiP-структуры



в) квантовая эффективность на длине волны 765 нм

г) квантовая эффективность на длине волны 1150 нм

Рис. 16. Конфигурация ФД на основе MAPi-структуры и на основе QDiP-структуры и спектральные зависимости квантовой эффективности ФД на основе MAPi- и QDiP-структур

Слой QDiP составил примерно 410 нм, что немного больше, чем аналогичный слой MAPi ~ 360 нм. Измерение спектральной зависимости квантовой эффективности (EQE) (рис. 16в, г) позволяет оценить интенсивность процесса фотогенерации, связанный с промежуточной зоной IB в ФД на основе QDiP-структуры. Из рис. 16в видно, что квантовая эффективность QDiP-структуры меньше по сравнению с перовскитным слоем MAPi, что подразумевает меньший сбор носителей заряда.

На рис. 16г показана спектральная зависимость квантовой эффективности в диапазоне для длин волн ~ 1000 нм, что превышает ширину запрещенной зоны перовскита MAPi. Наличие квантовых точек в QDiP-структуре обеспечивает дополнительную генерацию носителей заряда в процессе поглощения низкоэнергетических фотонов (меньше ширины запрещенной зоны перовскитной матрицы), демонстрируя способность ККТ(PbS) в слое MAPi расширять диапазон спектральной чувствительности.

Тем не менее, получено, что примененный метод проведения измерений не позволяет полностью задействовать механизм двухфотонного поглощения (ТРА), который заявлен в п.1.3, чтобы обеспечить желаемую фотогенерацию через промежуточную зону IB. Это объясняет снижение квантовой эффективности EQE на рис. 16в.

Как определено выше, QDiP-структуры поглощают около 3 % излучения на длине волны экситона ККТ. Измеренный коэффициент полезного действия для изготовленного ФД составил около 0,2 % в заданном диапазоне энергий, что меньше примерно на порядок. Тем не менее, полученные результаты подтверждают алгоритм работы IBSC-приборов. Так, в полученных образцах фотоны поглощаются как в перовскитовой матрице QDiP, вызывая переход VB→CB, так и на квантовых точках, вызывая переход VB→IB. Поскольку фотоны с еще меньшей энергией, которые могли бы оптически инициировать переход IB→CB, изначально отсутствовали в эксперименте вследствие фильтрации в оптической схеме источника излучения, то переход IB→CB (процесс I на рис. 15б) не был до конца реализован.

В пленках QDiP разница энергий IB→CB, связанная с орбиталями 1Se-1Pe, по предварительным оценкам составила ~ 250 мэВ, что примерно на порядок больше тепловой энергии решетки при комнатной температуре (~ 26 мэВ), поэтому переход носителей заряда IB→CB при комнатной температуре крайне затруднен, что уменьшает общий сбор носителей заряда и уменьшает эффективность EQE прибора в целом, при такой малой энергии перехода решетки фотогенерированные носители рекомбинируют обратно в валентную зону VB (процесс II).

Зонная диаграмма (рис. 15б) объясняет уменьшение коэффициента квантовой эффективности при высоких энергиях фотонов. После перехода в зону проводимости часть электронов захватывается уровнями ККТ, переходя обратно в зону IB (процесс III). Попав в зону IB, большая часть электронов возвращается обратно в зону VB, и только небольшая часть переходит в CB и вносит вклад в фототок. Следовательно, для двухфотонного поглощения требуется дополнительная оптическая накачка между зонами IB→CB для устранения ухудшения квантовой эффективности EQE для фотонов с высокой энергией.

3. Заключение

Органо-неорганические металл-галогенные перовскиты благодаря высокому коэффициенту поглощения, низкой плотности дефектов, настраиваемой запрещенной зоне, большой длине диффузии носителей заряда, являются крайне перспективными материалами для фотоэлектронных устройств. В работе рассматриваются наиболее перспективные композиции перовскиных структур: перовскиты на основе олова $ASnX_3$; смешанные (Sn/Pb) перовскиты и перовскиты с квантовыми точками (Quantum-dot-in-perovskite, QDiP), а также их основные преимущества и недостатки. Эффективность преобразования энергии (PCE) перовскитов (PVSKs), предназначенных для фотовольтаических солнечных элементов, в последние годы продолжает расти. В настоящий момент она превышает 25 % для однопереходных солнечных элементов, среди которых полностью перовскитные тандемные

солнечные элементы с высокой эффективностью продемонстрировали преимущества с точки зрения низкотемпературной обработки, что полностью совместимо с производством гибких устройств потенциально низкой стоимости [104].

Как альтернатива однопереходным элементами в работе рассматриваются сложно-композиционные IBSCs-структуры на основе перовскитов с квантовыми точками (QDiP), в которых используется двухзонное поглощение между промежуточной зоной IB и зонами VB/CB за счет технологии «Dip-bandgap» при рабочей температуре, что повышает эффективность работы прибора в целом. Данный эффект достигается правильным выбором материалов ККТ и перовскитной матрицы. QDiP-структуры имеют коэффициент поглощения близкий к 10^3 см^{-1} при переходах с участием промежуточной зоны IB, сохраняя при этом превосходное кристаллическое и морфологическое качество. Полученные экспериментальные результаты подтверждают высокий потенциал QDiPs-структур как платформы для разработки эффективных приборов фотоэлектроники нового поколения.

ЛИТЕРАТУРА

- Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. / *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050–6051 (2009).
- Grancini G.; Roldán-Carmona C., Zimmermann I., Mosconi E., Lee X., Martineau D., Narbey S., Oswald F., Angelis F. D., Graetzel M. et al. / *Nat. Commun.* **8**, 15684 (2017).
- Akkerman Q. A., Rainò G., Kovalenko M. V., Manna L. / *Nat. Mater.* **17**, 394–405 (2018).
- Fang Y., Dong Q., Shao Y., Yuan Y., Huang J. / *Nat. Photon.* **9**, 679–686 (2015).
- Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin Md. K., Grätzel M. / *Nature* **499**, 316–319 (2013).
- Etgar L., Gao P., Xue Z., Peng Q., Chandriran A. K., Liu B., Nazeeruddin Md. K., Grätzel M. / *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 17396–17399 (2012).
- Jeng J.-Y., Chiang Y.-F., Lee M.-H., Peng S.-R., Guo T.-F., Chen P., Wen T.-C. / *Adv. Mater.* **25**, 3727–3732 (2013).
- Boltar K. O., Iakovleva N. I. / *Usp. Prikl. Fiz.* **11** (3), 235–261 (2023) [in Russian].
- Maughan A. E., Ganose A. M., Bordelon M. M., Miller E. M., Scanlon D. O., Neilson J. R. / *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 8453–8464 (2016).
- Saparov B., Hong F., Sun J.-P., Duan H.-S., Meng W., Cameron S., Hill I. G., Yan Y., Mitzi D. B. / *Chem. Mater.* **27**, 5622–5632 (2015).
- Hebig J.-C., Kühn I., Flohre J., Kirchartz T. / *ACS Energy Lett.* **1**, 309–314 (2016).
- Filip M. R., Giustino F. / *J. Phys. Chem. C* **120**, 166–173 (2016).
- Nishimura K., Kamarudin M. A., Hirotsu D., Hamada K., Shen Q., Iikubo S., Minemoto T., Yoshino K., Hayase S. / *Nano Energy* **74**, 104858 (2020).
- Tong J., Song Z., Kim D. H., Chen X., Chen C., Palmstrom A. F., Ndione P. F., Reese M. O., Dunfield S. P., Reid O. G. et al. / *Science* **364**, 475–479 (2019).
- Zhou X., Zhang L., Wang X., Liu C., Chen S., Zhang M., Li X., Yi W., Xu B. / *Adv. Mater.* **32**, 73–97 (2020).
- Hao F., Stoumpos C. C., Chang R. P., Kanatzidis M. G. / *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8094 (2014).
- Im J., Stoumpos C. C., Jin H., Freeman A. J., Kanatzidis M. G. / *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3503 (2015).
- Ju D., Dang Y., Zhu Z., Liu H., Chueh C.-C., Li X., Wang L., Hu X., Jen Y., Tao X. / *Chem. Mater.* **30**, 1556 (2018).
- Zuo F., Williams S. T., Liang P. W., Chueh C. C., Liao C. Y., Jen A. K. / *Adv. Mater.* **26**, 6454 (2014).
- Noel N. K., Stranks S. D., Abate A., Wehrenfennig C., Guarnera S., Haghhighrad A.-A., Sadhanala A., Eperon G. E., Pathak S. K., Johnston M. B., Petrozza A., Herz L. M., Snaith H. J. / *Energy Environ. Sci.* **7**, 3061 (2014).
- Li C., Song Z., Chen C., Xiao C., Subedi B., Harvey S. P., Shrestha N., Subedi K. K., Chen L., Liu D., Li Y., Kim Y.-W., Jiang C.-S., Heben M. J., Zhao D., Ellingson R. J., Podraza N. J., Al-Jassim M., Yan Y. / *Nat. Energy* **5**, 768 (2020).
- Liao W., Zhao D., Yu Y., Grice C. R., Wang C., Cimaroli A. J., Schulz P., Meng W., Zhu K., Xiong R. G., Yan Y. / *Adv. Mater.* **28**, 9333 (2016).
- Zhang L., Kang Q., Song Y., Chi D., Huang S., He G. / *Sol. RRL* **5**, 2000681 (2021).
- Zhao D., Yu Y., Wang C., Liao W., Shrestha N., Grice C. R., Cimaroli A. J., Guan L., Ellingson R. J., Zhu K., Zhao X., Xiong R.-G., Yan Y. / *Nat. Energy* **2**, 17018 (2017).
- Lian X., Chen J., Zhang Y., Qin M., Li J., Tian S., Yang W., Lu X., Wu G., Chen H. / *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1807024 (2019).
- Jiang T., Chen Z., Chen X., Liu T., Chen X., Sha W. E. I., Zhu H., Yang Y. / *Sol. RRL* **4**, 1900467 (2019).
- Xu X., Chueh C.-C., Yang Z., Rajagopal A., Xu J., Jo S. B., Jen A. K. Y. / *Nano Energy* **34**, 392 (2017).
- Li C., Song Z., Zhao D., Xiao C., Subedi B., Shrestha N., Junda M. M., Wang C., Jiang C.-S., Al-Jassim M., Ellingson R. J., Podraza N. J., Zhu K., Yan Y. / *Adv. Energy Mater.* **9**, 1803135 (2019).
- Xiao K., Lin R., Han Q., Hou Y., Qin Z., Nguyen H. T., Wen J., Wei M., Yeddu V., Saidaminov M. I., Gao Y., Luo X., Wang Y., Gao H., Zhang C., Xu J., Zhu J., Sargent E. H., Tan H. / *Nat. Energy* **5**, 870 (2020).

30. Li C., Song Z., Chen C., Xiao C., Subedi B., Harvey S. P., Shrestha N., Subedi K. K., Chen L., Liu D., Li Y., Kim Y.-W., Jiang C.-S., Heben M. J., Zhao D., Ellingson R. J., Podraza N. J., Al-Jassim M., Yan Y. / *Nat. Energy* **5**, 768 (2020).
31. Tong J. H., Song Z. N., Kim D. H., Chen X. H., Chen C., Palmstrom A. F., Ndione P. F., Reese M. O., Dunfield S. P., Reid O. G., Liu J., Zhang F., Harvey S. P., Li Z., Christensen S. T., Teeter G., Zhao D. W., Al-Jassim M. M., van Hest M., Beard M. C., Shaheen S. E., Berry J. J., Yan Y. F., Zhu K. / *Science* **364**, 475 (2019).
32. Gupta S., Bendikov T., Hodes G., Cahen D. / *ACS Energy Lett.* **1**, 1028 (2016).
33. Kumar M. H., Dharani S., Leong W. L., Boix P. P., Prabhakar R. R., Baikie T., Shi C., Ding H., Ramesh R., Asta M., Graetzel M., Mhaisalkar S. G., Mathews N. / *Adv. Mater.* **26**, 7122 (2014).
34. Lee S. J., Shin S. S., Kim Y. C., Kim D., Ahn T. K., Noh J. H., Seo J., Seok S. I. / *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3974 (2016).
35. Gupta S., Cahen D., Hodes G. / *J. Phys. Chem. C* **122**, 13926 (2018).
36. Hartmann C., Gupta S., Bendikov T., Kozina X., Kunze T., Felix R., Hodes G., Wilks R. G., Cahen D., Bar M. / *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 12353 (2020).
37. Xiao M., Gu S., Zhu P., Tang M., Zhu W., Lin R., Chen C., Xu W., Yu T., Zhu J. / *Adv. Opt. Mater.* **6**, 1700615 (2018).
38. Zong Y., Zhou Z., Chen M., Padture N. P., Zhou Y. / *Adv. Energy Mater.* **8**, 1800997 (2018).
39. Ripolles T. S., Yamasuso D., Zhang Y., Kamarudin M. A., Ding C., Hirotani D., Shen Q., Hayase S. / *J. Phys. Chem. C* **122**, 27284 (2018).
40. Savill K. J., Ulatowski A. M., Farrar M. D., Johnston M. B., Snaith H. J., Herz L. M. / *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2005594 (2020).
41. Yu B.-B., Xu L., Liao M., Wu Y., Liu F., He Z., Ding J., Chen W., Tu B., Lin Y., Zhu Y., Zhang X., Yao W., Djurišić A. B., Hu J.-S., He Z. / *Sol. RRL* **3**, 1800290 (2019).
42. Kim D. H., Park J., Li Z., Yang M., Park J. S., Park I. J., Kim J. Y., Berry J. J., Rumbles G., Zhu K. / *Adv. Mater.* **29**, 1606831 (2017).
43. Luque A., Martí A. / *Physical Review Letters* **78**, 5014 (1997).
44. Ramiro I., Martí A. / *Prog Photovolt Res Appl.* **29**, 705 (2021).
45. Ahsan N., Miyashita N., Islam M. Monirul Yu, Man K., Walukiewicz W., Okada Y. / *Applied Physics Letters* **100**, 172111 (2012).
46. Tanaka T., Miyabara M., Nagao Y., Saito K., Guo Q., Nishio M., Yu K. M., Walukiewicz W. / *Applied Physics Letters* **102**, 52111 (2013).
47. Ramiro I., Antolín E., Linares P. G., López E., Artacho I., Datas A., Martí A., Luque A., Steer M. J., Stanley C. R. / 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference, PVSC 2014, pp. 3251–3253.
48. Okada Y., Ekins-Daukes N. J., Kita T., Tamaki R., Yoshida M., Pusch A., Hess O., Phillips C. C., Farrell D. J., Yoshida K. / *Applied Physics Reviews* **2**, 21302 (2015).
49. Luque A., Martí A., Stanley C. / *Nature Photon* **6**, 146 (2012).
50. Ramiro I., Antolín E., Hwang J., Teran A., Martín A. J., Linares P. G., Millunchick J., Phillips J., Martí A., Luque A. / *IEEE Journal of Photovoltaics* **7**, 508 (2017).
51. Creti A., Tasco V., Cola A., Montagna G., Tarantini I., Salhi A., Al-Muhanna A., Passaseo A., Lomascolo M. / *Applied Physics Letters* **108**, 63901 (2016).
52. Ramiro I., Martí A., Antolín E., Luque A. / *IEEE Journal of Photovoltaics* **4**, 736 (2014).
53. Martí A., Antolín E., Stanley C. R., Farmer C. D., López N., Díaz P., Canovas E., Linares P. G., Luque A. / *Physical Review Letters* **97**, 247701 (2006).
54. Ramiro I., Villa J., Hwang J., Martín A. J., Millunchick J., Phillips J., Martí A., *Physical Review Letters* **125**, 247703 (2020).
55. Sanchez R. S., De La Fuente M. S., Suarez I., Muñoz-Matutano G., Martínez-Pastor J. P., Mora-Sero I. / *Science Advances* **2** (1), e1501104–e1501104 (2016), doi: 10.1126/sciadv.1501104
56. Hosokawa H., Tamaki R., Sawada T., Okonogi A., Sato H., Ogomi Y., Hayase S., Okada Y., Yano T. / *Nature Communications* **10**, 4 (2019).
57. Ning Z., Gong X., Comin R., Walters G., Fan F., Voznyy O., Yassitepe E., Buin A., Hoogland S., Sargent E. H. / *Nature* **523**, 324 (2015).
58. Wang P., Xie J., Xiao K., Hu H., Cui C., Qiang Y., Lin P., Arivazhagan V., Xu L., Yang Z., Yao Y., Lu T., Wang Z., Yu X., Yang D. / *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 22320 (2018).
59. Liu Y., Dong Y., Zhu T., Ma D., Proppe A., Chen B., Zheng C., Hou Y., Lee S., Sun B., Jung E. H., Yuan F., Wang Y., Sagar L. K., Hoogland S., García de Arquer F. P., Choi M.-J., Singh K., Kelley S. O., Voznyy O., Lu Z.-H., Sargent E. H. / *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 15606 (2021).
60. Han J., Luo S., Yin X., Zhou Y., Nan H., Li J., Li X., Oron D., Shen H., Lin H. / *Small* **14**, 1801016 (2018).
61. Liu M., Chen Y., Tan C.-S., Quintero-Bermudez R., Proppe A. H., Munir R., Tan H., Voznyy O., Scheffel B., Walters G., Kam A. P. T., Sun B., Choi M.-J., Hoogland S., Amassian A., Kelley S. O., García de Arquer F. P., Sargent E. H. / *Nature* **570**, 96 (2019).
62. Chen H., Pina J. M., Hou Y., Sargent E. H. / *Adv. Energy Mater.* 2100774 (2021).
63. Rakshit S., Piatkowski P., Mora-Seró I., Douhal A. / *Advanced Optical Materials* **10**, 2102566 (2022).
64. Goldschmidt V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **14**, 477–485 (1926).
65. Li C., Lu X., Ding W., Feng L., Gao Y., Guo Z. / *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **64**, 702–707 (2008).
66. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200218.pdf>
67. Uribe J. I., Ramirez D., Osorio-Guillén J. M., Osorio J., Jaramillo F. / *J. Phys. Chem. C* **120**, 16393–16398 (2016).

68. Rohere G. S. *Structure and Bonding in Crystalline Materials*. New York: Cambridge University Press, 2001.
69. Hao F., Stoumpos C. C., Cao D. H., Chang R. P. H., Kanatzidis M. G. / *Nat. Photon.* **8**, 489–494 (2014).
70. Noel N. K., Stranks S. D., Abate A., Wehrensennig C., Guarnera S., Haghighirad A. A., Sadhanala A., Eperon G. E., Johnston M. B., Petrozza A. M. et al. / *Energy Environ. Sci.* **7**, 3061–3068 (2014).
71. Ma L., Hao F., Stoumpos C. C., Phelan B. T., Wasielewski M. R., Kanatzidis M. G. / *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 14750–14755 (2016).
72. Xie G., Xu L., Sun L., Xiong Y., Wu P., Hu B. / *J. Mater. Chem. A* **7**, 5779–5793 (2019).
73. Li F., Zhang C., Huang J.-H., Fan H., Wang H., Wang P., Zhan C., Liu C.-M., Li X., Yang L.-M. et al. / *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 6688–6692 (2019).
74. Baikie T., Fang Y., Kadro J. M., Schreyer M., Wei F., Mhaisalkar S. G., Graetzel M., White T. J. / *J. Mater. Chem. A* **1**, 5628–5641 (2013).
75. Amat A., Mosconi E., Ronca E., Quarti C., Umari P., Nazeeruddin M. K., Grätzel M., Angelis F. D. / *Nano Lett.* **14**, 3608–3616 (2014).
76. Shi T., Zhang H.-S., Meng W., Teng Q., Liu M., Yang X., Yan Y., Yip H.-L., Zhao Y.-J. / *J. Mater. Chem. A* **5**, 15124–15129 (2017).
77. Koh T. M., Krishnamoorthy T., Yantara N., Shi C., Leong W. L., Boix P. P., Grimsdale A. C., Mhaisalkar S. G., Mathews N. / *J. Mater. Chem. A* **3**, 14996–15000 (2015).
78. Liao W., Zhao D., Yu Y., Grice C. R., Wang C., Cimaroli A. J., Schulz P., Meng W., Zhu K., Xiong R.-G. et al. / *Adv. Mater.* **28**, 9333–9340 (2016).
79. Jokar E., Chien C.-H., Fathi A., Rameez M., Chang Y.-H., Diao E. W.-G. / *Energy Environ. Sci.* **11**, 2353–2362 (2018).
80. Milot R. L., Eperon G. E., Green T., Snaith H. J., Johnston M. B., Herz L. M. / *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4178–4184 (2016).
81. Wang W., Zhao D., Zhang F., Li L., Du M., Wang C., Yu Y., Huang Q., Zhang M., Li L. et al. / *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1703953 (2017).
82. Xu X., Chueh C.-C., Jing P., Yang Z., Shi X., Zhao T., Lin L. Y., Jen A. K.-Y. / *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1701053 (2017).
83. Sutton R. J., Eperon G. E., Miranda L., Parrott E. S., Kamino B. A., Patel J. B., Hörantner M. T., Johnston M. B., Abbas Haghighirad A., Moore D. T. et al. / *Adv. Energy Mater.* **6**, 1502458 (2016).
84. Chung I., Song J.-H., Im J., Androulakis J., Malliakas C. D., Li H., Freeman A. J., Kenney J. T., Kanatzidis M. G. / *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8579–8587 (2012).
85. Chen Z., Wang J. J., Ren Y., Yu C., Shum K. / *Appl. Phys. Lett.* **101**, 093901 (2012).
86. da Silva E. L., Skelton J. M., Parker S. C., Walsh A. / *Phys. Rev. B* **91**, 144107 (2015).
87. Li B., Long R., Xia Y., Mi Q. / *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 13154–13158 (2018).
88. Mao L., Tsai H., Nie W., Ma L., Im J., Stoumpos C. C., Malliakas C. D., Hao F., Wasielewski M. R., Mohite A. D. et al. / *Chem. Mater.* **28**, 7781–7792 (2016).
89. Hao F., Stoumpos C. C., Guo P., Zhou N., Marks T. J., Chang R. P. H., Kanatzidis M. G. / *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 11445–11452 (2015).
90. Hao F., Stoumpos C. C., Chang R. P. H., Kanatzidis M. G. / *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8094–8099 (2014).
91. Zhao B., Abdi-Jalebi M., Tabachnyk M., Glass H., Kamboj V. S., Nie W. A., Pearson J., Puttison Y., Gödel K. C., Beere H. E. et al. / *Adv. Mater.* **29**, 1604744 (2017).
92. Im J., Stoumpos C. C., Jin H., Freeman A. J., Kanatzidis M. G. / *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3503–3509 (2015).
93. Goyal A., McKechnie S., Pashov D., Tumas W., Schilfgaarde M. V., Stevanović V. / *Chem. Mater.* **30**, 3920–3928 (2018).
94. Lee S., Levi R. D., Qu W., Lee S. C., Randall C. A. / *J. Appl. Phys.* **107**, 023523 (2010).
95. Nagane S., Ghosh D., Hoye R. L. Z., Zhao B., Ahmad S., Walker A. B., Islam M. S., Ogale S., Sadhanala A. / *J. Phys. Chem. C* **122**, 5940–5947 (2018).
96. Jung Y.-K., Lee J.-H., Walsh A., Soon A. / *Chem. Mater.* **29**, 3181–3188 (2017).
97. Lü X., Wang Y., Stoumpos C. C., Hu Q., Guo X., Chen H., Yang L., Smith J. S., Yang W., Zhao Y. et al. / *Adv. Mater.* **28**, 8663–8668 (2016).
98. Wang L., Ou T., Wang K., Xiao G., Gao C., Zou B. / *Appl. Phys. Lett.* **111**, 233901 (2017).
99. Yang Z., Janmohamed A., Lan X., García de Arquer F. P., Voznyy O., Yassitepe E., Kim G.-H., Ning Z., Gong X., Comin R., Sargent E. H. / *Nano Lett.* **15**, 7539 (2015).
100. Gaubling E. A., Chen X., Yang Y., Harvey S. P., To B., Kim Y.-H., Beard M. C., Sercel P. C., Luther J. M. / *ACS Materials Lett.* **2**, 1464 (2020).
101. Gaubling E. A., Chen X., Yang Y., Harvey S. P., To B., Kim Y.-H., Beard M. C., Sercel P. C., Luther J. M. / *ACS Materials Lett.* **2**, 1464 (2020).
102. Zhang W., Pathak S., Sakai N., Stergiopoulos T., Nayak P. K., Noel N. K., Haghighirad A. A., Burlakov V. M., deQuilettes D. W., Sadhanala A., Wang W., Li L., Ginger D. S., Friend R. H., Snaith H. J. / *Nat Commun* **6**, 10030 (2015).
103. Ugur Deneb Menda, Guilherme Ribeiro, Daniela Nunes, Tomás Calmeiro, Hugo Águas, Elvira Fortunato, Rodrigo Martins and Manuel J. Mendes / *Mater. Adv.* **2**, 6344–6355 (2021).
104. Jiang X., Wang F., Wei Q., Li H., Shang Y., Zhou W., Wang C., Cheng P., Chen Q., Chen L. et al. / *Nat Commun* **11**, 1245 (2020).

Organic-inorganic halide perovskites for the creation of promising photoelectronics products

N. I. Iakovleva

Orion R&P Association, JSC
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia
E-mail: orion@orion-ir.ru

Received 20.07.2023; accepted 31.07.2023

Recent studies of structured promising photovoltaic devices based on materials known as organic-inorganic perovskites (PVSKs) from the first simple compositions to complex, mixed with colloidal quantum dots (QDTs) structures (Quantum-dot-in-perovskite, QDiP) have been presented. Their phase states, composition, photo-physics process, synthesis features and topological structures designed for various optoelectronic applications have been investigated. In order to expand the spectral range beyond the boundaries of the visible (Vis) range, various perovskite material compositions have been introduced into the new infrared (IR, IR) techniques, including a structure with an intermediate band (IB) in the energy diagram located between the valence band (VB) and the conduction band (CB). This intermediate zone allows absorbing radiation in a longer wavelength region, achieving a radiation conversion efficiency of ~ 50 % compared to devices based on a planar p–n junction with a maximum efficiency of ~ 25 %.

Keywords: perovskites, PVSKs, colloidal quantum dots, CQDs, QDiP-structures.

DOI: 10.51368/2307-4469-2023-11-4-320-339