

Фоточувствительные структуры на основе перовскита CsPbI₃ со сниженной деградацией

А.С. Тарасов, Ю.Е. Исаев, А.Э. Дегтерев, И.А. Ламкин, С.А. Тарасов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Аннотация: В работе был проведен синтез пленок неорганического галогенидного перовскита CsPbI₃ с добавлением стабилизирующих добавок: йодоводородной и янтарной кислот, а также поливинилпирролидона. На основе полученных составов были изготовлены перовскитные фоточувствительные структуры.

Ключевые слова: перовскит, деградация, фоточувствительность.

1. Введение

Неорганический галогенидный перовскит CsPbI₃ рассматривается в качестве перспективного материала оптоэлектроники благодаря простоте его получения, оптимальной ширине запрещенной зоны (~1,7 эВ) [1], высокому коэффициенту поглощения и термической стабильности, что делает его перспективным для солнечных элементов и фотодетекторов [2]. Однако, широкое распространение и коммерциализация этого материала сдерживаются полиморфизмом кристаллической структуры: при комнатной температуре фотоактивная α -фаза самопроизвольно переходит в неактивную δ -фазу с низким коэффициентом поглощения [3]. Основные факторы деградации – воздействия окружающей среды (влажность, кислород воздуха), дефекты кристаллической решетки (вакансии йода) и термодинамическая нестабильность [4].

В работе исследуется влияние добавок на фазовую стабильность и оптические свойства тонких пленок CsPbI₃. Используются добавки поливинилпирролидона (ПВП) и кислот (HI, C₄H₆O₄). Получены однородные пленки, сохраняющие перовскитную фазу более 1000 часов в атмосферных условиях. На их основе созданы фоточувствительные структуры ITO/PEDOT:PSS/CsPbI₃/PC₇₁BM/Ag.

2. Создание и исследование пленок CsPbI₃ со стабилизирующими добавками

Пленки перовскита CsPbI₃ были получены методом осаждения из раствора. Раствор прекурсоров перовскита был получен путем смешивания 0,5 моль йодида свинца PbI₂ и 0,5 моль йодида цезия CsI в 1 мл смеси диметилформамида DMF и диметилсульфоксида DMSO (DMF:DMSO = 4:1 по объему). После полного растворения прекурсоров в раствор были добавлены стабилизирующие вещества: поливинилпирролидон, а также йодоводородная (HI) или янтарная (C₄H₆O₄) кислота.

Прекурсоры наносились методом центрифугирования на вращающуюся подложку из стекла при скоростях от 1000 до 4000 об/мин. После нанесения подложки отжигались на плите при температурах от 240 до 330 °С в течение 5 минут.

Спектры фотолюминесценции образцов приведены на рисунке 1.

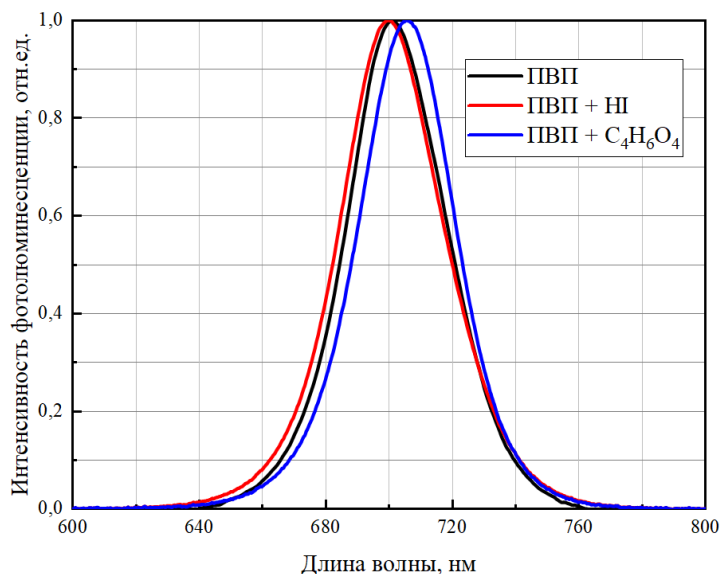


Рисунок 1. Спектры фотолюминесценции пленок перовскита CsPbI_3 с добавлением стабилизирующих добавок: поливинилпирролидон, поливинилпирролидон + иодоводородная кислота, поливинилпирролидон + янтарная кислота

Максимум фотолюминесценции исследуемых пленок находится на длине волны около 700 нм. Это соответствует ширине запрещенной зоны полупроводника, примерно равной 1,77 эВ, что характерно для перовскитных фаз CsPbI_3 .

На рисунке 2 приведены спектры поглощения образцов.

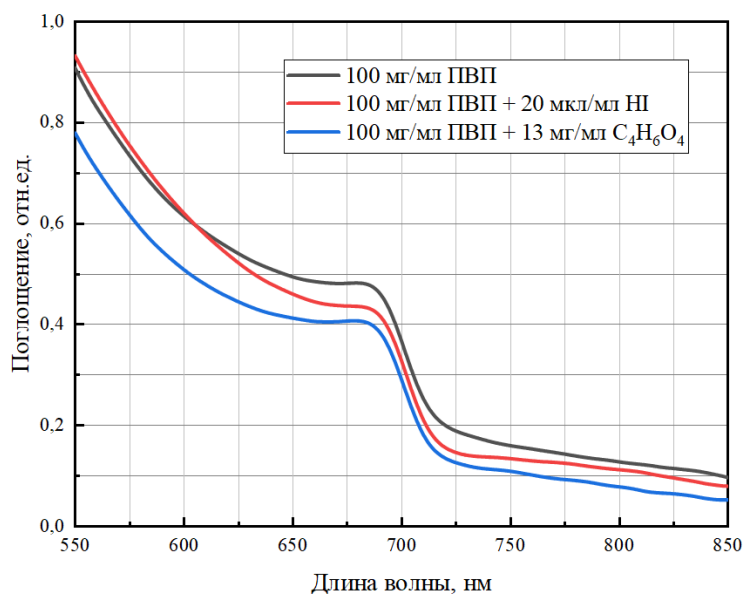


Рисунок 2. Спектры поглощения пленок перовскита CsPbI_3 с добавлением стабилизирующих добавок: поливинилпирролидон, поливинилпирролидон + иодоводородная кислота, поливинилпирролидон + янтарная кислота

На графике видно наличие области фундаментального поглощения, которая начинается с длины волны, соответствующей энергии ширины запрещенной зоны. Отметим ненулевые значения на длинах волн более 720 нм (хвост Урбаха). Это может быть связано с повышенным рассеянием или наличием дефектов и примесей, так как они создают дополнительные энергетические уровни, на которые могут попадать носители заряда с энергиями, меньше ширины запрещенной зоны.

3. Создание фоточувствительных структур на основе стабилизированного перовскита CsPbI₃

На основе пленок с высокой стабильностью, высокой однородностью и большим поглощением света в видимой части спектра были созданы фоточувствительные элементы с pin-структурой: ITO/PEDOT:PSS/CsPbI₃/PC₇₁BM/Ag. Фоточувствительные структуры были созданы методом послойного нанесения на подложку с проводящим слоем оксида индия-олова (ITO). Серебряный контакт был нанесен методом вакуумного термического напыления. Вольт-амперные характеристики структур, полученных на основе перовскитов с добавлением стабилизирующих добавок, приведены на рисунке 3.

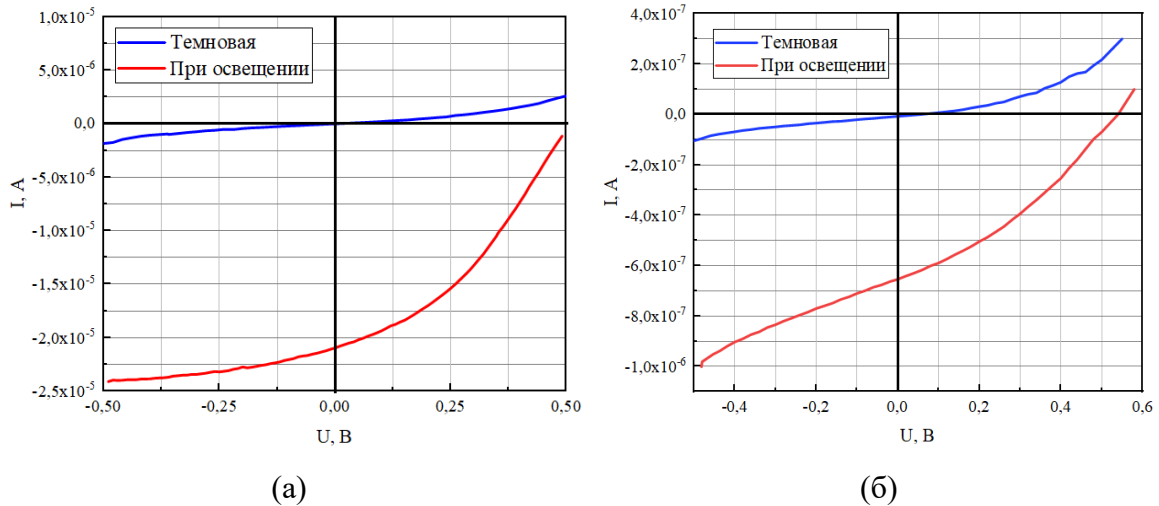


Рисунок 3. Вольт-амперные характеристики фоточувствительных структур ITO/PEDOT:PSS/CsPbI₃/PC₇₁BM/Ag с добавлением: а) HI и ПВП; б) C₄H₆O₄ и ПВП

Перовскитная структура с добавлением йодоводородной кислоты и ПВП обладает более высоким фактором заполнения, ток короткого замыкания составляет 22 мкА. У элементов с составом C₄H₆O₄ + ПВП ток короткого замыкания ниже на два порядка, это говорит о повышенном числе дефектов, которые являются центрами рекомбинации носителей заряда. Напряжение холостого хода образцов составляет приблизительно 0,5 В.

Спектр фоточувствительности созданной структуры с добавлением HI + ПВП приведен на рисунке 4.

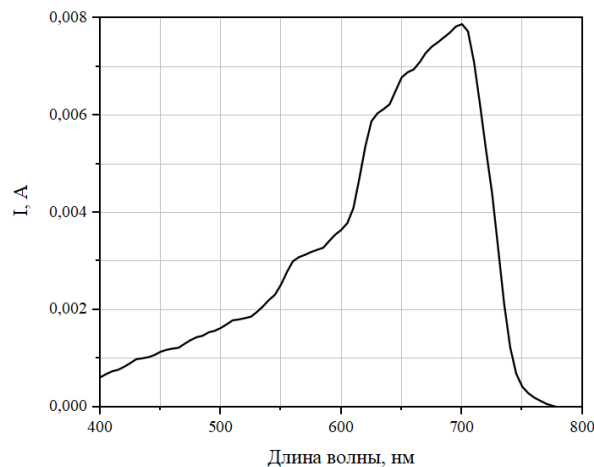


Рисунок 4. Спектр фоточувствительности созданной структуры ITO/PEDOT:PSS/CsPbI₃/PC₇₁BM/Ag с добавлением HI и ПВП

Из спектра видно, что максимум генерации носителей заряда приходится на фотоны с энергией, наиболее близкой к ширине запрещенной зоны перовскита CsPbI₃.

4. Заключение

В ходе выполнения работы были получены тонкие пленки неорганического перовскита CsPbI₃, стабилизированные добавками поливинилпирролидона в сочетании с йодоводородной или янтарной кислотами. Установлено, что все исследованные составы формируют фотоактивную перовскитную фазу с шириной запрещенной зоны около 1,77 эВ, что подтверждается положением максимума фотолюминесценции на длине волны 700 нм. Добавление кислот приводит к уменьшению поглощения на длинах волн более 720 нм, что свидетельствует о снижении концентрации дефектов в пленках.

На основе стабилизированных пленок созданы фоточувствительные структуры с конфигурацией ITO/PEDOT:PSS/CsPbI₃/PC₇₁BM/Ag. Показано, что образец с добавкой HI и ПВП демонстрирует наилучшие характеристики: ток короткого замыкания составляет 22 мкА, напряжение холостого хода — около 0,5 В.

Таким образом, предложенный подход с использованием комбинации ПВП и йодоводородной кислоты позволяет эффективно снижать деградацию фоточувствительных структур на основе CsPbI₃, обеспечивая их стабильную работу в атмосферных условиях. Полученные результаты открывают перспективы для создания коммерческих оптоэлектронных устройств на основе неорганических перовскитов.

Исследование поддержано проектом № FSEE-2025-0013.

Список литературы

1. Jin H. et al. Phase stabilization of cesium lead iodide perovskites for use in efficient optoelectronic devices // *NPG Asia Mater. Nature Publishing Group*, 2024. Т. 16, № 1. С. 24.
2. Дегтерев А. Э. и др. Моделирование фотоэлектрических характеристик солнечных элементов на основе CsPbI₃, CsPbBr₃ и создание экспериментальных структур // *Оптический Журнал*. 2024. Т. 91, № 8. С. 14–24.
3. Yao Z., Zhao W., Liu S. (Frank). Stability of the CsPbI₃ perovskite: from fundamentals to improvements // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*, 2021. Т. 9, № 18. С. 11124–11144.
4. Tan X. et al. Stabilizing CsPbI₃ perovskite for photovoltaic applications // *Matter*. 2023. Т. 6, № 3. С. 691-727.