

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(СПбГУ)

Кафедра фотоники  
Направление «Физика»



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРОВСКИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ФОТОВОЛЬТАИКИ

Бакалаврская работа студента

\_\_\_\_\_ **Елизарова Максима Сергеевича**

Научный руководитель:

\_\_\_\_\_ д. ф.-м. н., проф. **Емелин А.В.**

Рецензент:

\_\_\_\_\_ м. н. с. **Шурухина А.В.**

Санкт-Петербург  
2018

## Оглавление

1. Введение.....	3
2. Обзор литературы .....	6
2.1. Кристаллическая структура перовскитных материалов.....	6
2.2. Свойства перовскитов, их классификация.....	7
2.3. Дефектотолерантность перовскитов.....	8
2.4. Допирование перовскитов сторонними примесями.....	9
3. Экспериментальная часть.....	11
3.1. Синтез образцов.....	11
3.2. Рентгенодифракционный анализ .....	11
3.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	12
3.4. Методы исследования оптических свойств .....	12
3.4.1. Спектроскопия диффузного отражения .....	12
3.4.2. Методика фотоиндуцированного дефектообразования .....	15
4. Результаты и обсуждение.....	19
4.1. Характеризация образцов .....	19
4.2. Спектры диффузного отражения образцов.....	23
4.3. Фотоиндуцированное окрашивание образцов.....	26
5. Выводы.....	41
6. Литература .....	42
7. Благодарности.....	44

## 1. Введение

Возобновляемые источники энергии жизненно необходимы для современной цивилизации. Ископаемое топливо (нефть, каменный уголь, горючие сланцы, природный газ) составляет около 87% от мировой энергетики. Его запасы огромны, но всё же ограничены, к тому же сложно переоценить негативное влияние использования углеродных источников энергии на экологию: выбросы диоксида углерода, загрязнение атмосферы и воды. Атомные и гидроэлектростанции (суммарно 11% рынка мировой энергетики) имеют жесткую привязку к месту и плотности населения, при этом они подразумевают громоздкие и протяжённые линии электропередач [1]. С другой стороны, солнечная энергия может производиться непосредственно в домах потребителей, причём в силу развития технологий это становится доступнее с каждым годом.

Солнечная энергетика берёт своё начало в 19 веке. Фотовольтаический (фотогальванический) эффект был впервые продемонстрирован французским физиком Александром Беккерелем, в 1839 г. он обнаружил возникновение электрического тока в электролите под действием солнечного света. В 1883 году американский инженер Чарльз Фриттс изготовил первый фотоэлектрический солнечный элемент на основе селена с золотым покрытием с КПД=1% преобразования энергии поглощаемого света в электрическую. Однако без понимания происходящих процессов создание полезных фотоэлементов было бы невозможно, поэтому важно отметить роль физиков, участвовавших в изучении фотоэффекта на рубеже 19-20 веков. В первую очередь это русский физик Александр Столетов, создавший цикл работ по изучению внешнего фотоэффекта, а также сформулировавший эмпирический закон, связывающий световой поток с фототоком. Альберт Эйнштейн же по-настоящему открыл дорогу развитию солнечной фотовольтаике, заложив основы общей теории фотоэффекта. В работах Эйнштейна было достигнуто понимание фотоэффекта, достаточное для

создания эффективных фотоэлектрических солнечных элементов и появления солнечной энергетики как отрасли [2]. Первая коммерческая солнечная батарея на основе кремния с эффективностью около 6% была выпущена компанией Bell Laboratories в 1954 году. По этому поводу газета The New York Times заявляет, что солнечные элементы в конечном итоге приведут к источнику «безграничной энергии солнца».

С тех пор развитие элементов фотовольтаики шагнуло далеко вперед. Технологии солнечных батарей традиционно делятся на три поколения. Солнечные элементы на основе кристаллического кремния (с-Si) принято считать элементами первого поколения, наравне с элементами на основе германия. Эти типы солнечных элементов занимают на рынке коммерческих солнечных батарей до 90%, обычно они демонстрируют производительность в 15-20% [3]. Как правило, данный тип солнечных батарей является более эффективным и долговечным, чем некремниевые батареи. При этом первое поколение солнечных элементов обладает рядом недостатков: токсичность процесса производства, высокая стоимость изготовления, большое количество токсичных отходов и др.

Солнечные элементы второго поколения изготавливаются из аморфного (a-Si), поликристаллического (multi-cSi), микрокристаллического ( $\mu$ c-Si) кремния, многокомпонентных полупроводников типа  $A_3B_5$  (GaP, InP, GaAs) и  $A_2B_6$  (CdTe), а также многокомпонентных полупроводников типа CIS ( $CuInS_2$ ), CIGS ( $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ ) [4]. В среднем их КПД 10-15%, на их производство требуется меньше сырья, изготовление солнечных элементов второго поколения проще, они более гибкие и пластичные, и могут размещаться на неровных поверхностях. Однако, начиная с 1980-х годов солнечные элементы второго поколения заняли только около 10% рынка из-за высокой токсичности производства многокомпонентных полупроводников, низкой стабильности этих элементов, высокой энергозатратности производства.

Солнечные элементы третьего поколения – это весьма широкий класс элементов на основе проводящих полимеров, элементов на основе органических красителей и органо-неорганических полупроводников, а также квантовых точек. При создании данных элементов пытаются решить следующие задачи: снизить себестоимость, энергетические затраты, упростить и ускорить процесс изготовления, достичь максимальной стабильности в различных погодных условиях.

Новый класс солнечных элементов, которые в настоящее время изучаются, - это перовскитные солнечные элементы, обладающие большим потенциалом с рекордной эффективностью преобразования солнечной энергии более 22% [5]. Они просты в производстве, имеют низкую себестоимость, проявляют эффективное поглощение света в видимом диапазоне, обладают высокой подвижностью и большой длиной диффузии носителей заряда. Предметом исследования в данной работе является перовскит  $\text{CsPbBr}_3$ .

## 2. Обзор литературы

### 2.1. Кристаллическая структура перовскитных материалов.

Перовскит – это материал с кристаллической структурой, описываемой формулой  $ABX_3$ , где А и В – катионы, а Х – анион. Кристаллическая структура перовскита представлена ниже. Один из способов изображения этой структуры – это большой катион А, окруженный 12-ю анионами в кубооктаэдрической координации, а катионы типа В окружены 6-ю анионами и находятся в октаэдрической координации, при этом анионы Х окружены двумя катионами В и четырьмя катионами типа А.

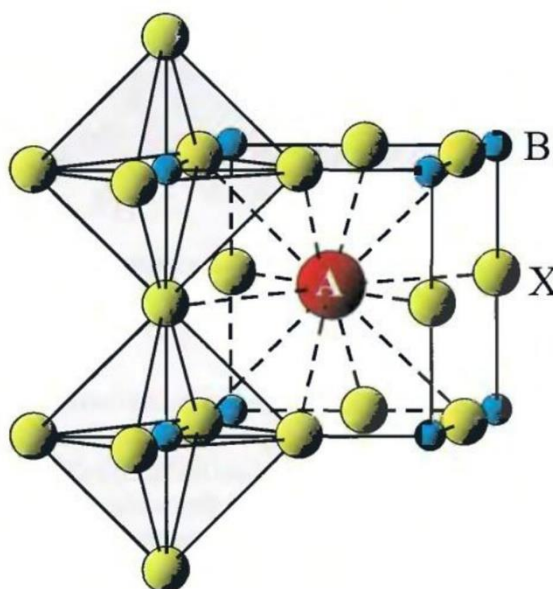


Рис. 1. Структура перовскита.

Вероятность формирования структуры перовскита определяется соотношением ионных радиусов исходных атомов. Для оценки этой вероятности можно рассчитать т.н. называемый фактор толерантности Гольдшмита  $t$ , учитывающий искажение структуры, по формуле:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1)$$

где  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_X$  – ионные радиусы атомов А, В, Х. Для перовскита значение фактора толерантности должно находиться в пределах 0.8-1.0. Если значение  $t$  выходят за эти пределы, то вместо структуры перовскита будут

формироваться другие структурные типы соединений  $ABX_3$  (ильменит, кальцит, арагонит) [6].

Кристаллическая структура перовскита может быть кубической, орторомбической, тетрагональной, т.к. геометрические размеры исходных катионов и анионов варьируются в широких пределах. В одном кристалле могут сосуществовать несколько кристаллических фаз, при этом фазовый переход II рода между ними происходит при повышении температуры (обычно  $T > 313\text{K}$ ) из-за низкой энергии кристаллической решетки [7]. Кроме того, перовскиты могут выстраиваться в различных плоскостях, включая 2D-, 1D- и 0D-структуры [8].

## **2.2. Свойства перовскитов, их классификация**

Помимо наличия фотоэффекта, интерес к перовскитам обусловлен и другими достоинствами. Среди них высокое оптическое поглощение является, пожалуй, главным т.к. оно позволяет солнечным элементам на основе перовскитов поглощать большую часть солнечного света без использования светоулавливающих структур [9]. Для некоторых перовскитов показатель поглощения в области ближнего УФ достигает значений порядка  $10^6 \text{ см}^{-1}$ . Методом фотоэлектронной спектроскопии были исследованы энергетические уровни и построены схемы оптических переходов перовскитов различного состава [10]. Ширина запрещённой зоны данного материала может варьироваться от 1.1 до 3.1 эВ, это наиболее предпочтительно на элементов фотовольтаики, особенно для батарей с параллельным разделением спектра [11].

Вследствие большой вариативности состава перовскитных материалов в зависимости от комбинаций катионов и анионов подходящего размера и валентности для удобства их делят на следующие группы: органические метиламиновые и формамидиновые ( $APbX_3$ , где  $A=CH_3NH_3$

и  $\text{NC}(\text{NH}_2)_2$ ;  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), неорганические галоидные ( $\text{CsBX}_3$  где  $\text{B}=\text{Pb}, \text{Sn}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), двойные ( $\text{Cs}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$ , где  $\text{B}'=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ;  $\text{B}''=\text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), халькогенидные ( $\text{ABX}_3$ , где  $\text{A}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{NH}_3\text{NH}_3$ ;  $\text{B}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) и смешанные. Наиболее исследованными на данный момент являются метиламиновые перовскиты, солнечные ячейки на данном типе перовскита являются пока что рекордсменом в эффективности среди остальных.

Перовскиты синтезируются при комнатной температуре методами т.н. мокрой химии. Образцы синтезируются в виде порошков, монокристаллов и плёнок. Процессы, вызывающие деградацию плёнки из перовскита, были подробно рассмотрены группой китайских ученых [12]. Они идентифицировали четыре основных причины, вызывающие деградацию: кислород и влага воздуха, УФ излучение, термические эффекты и то, что синтез производится из растворов.

В процессе поиска более стабильных и эффективных перовскитов были исследованы материалы типа  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X}: \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), которые явились более стойкими к влиянию влажности и повышенных температур, при этом их эффективность преобразования солнечной энергии была примерно на одном уровне с перовскитами, содержащими метиламин [13].

### **2.3. Дефектотолерантность перовскитов**

Дефекты в полупроводниках имеют сильное влияние на их свойства: время жизни и подвижность зарядов, пути и скорости рекомбинации зависят от внутренних дефектов кристалла. Энергетически глубокие примесные уровни (т.н. электронные и дырочные ловушки) могут действовать как центры рекомбинации носителей, тем самым уменьшая время жизни носителей. На неглубоких же дефектах может происходить рассеяние носителей заряда. Таким образом, изучение дефектов важно для проектирования эффективных устройств на полупроводниках.



Одной из особенностей перовскитов является их высокая толерантность к дефектам. Термин «дефекто толерантность» означает, что, хотя структурные и другие методы характеристики перовскитов указывают на большую плотность различных структурных дефектов, оптические и электронные свойства перовскитов часто выглядят так, как будто нет электронных ловушек или избыточного допирования. Толерантность к дефектам была теоретически объяснена для многих соединений перовскитов. Например, в работе [14] были рассчитаны энергии формирования и положения в зонной структуре всех возможных внутренних точечных дефектов перовскита CsPbBr<sub>3</sub>. Найдено, что большая часть внутренних дефектов энергетически находятся либо в валентной зоне и зоне проводимости, либо близко к их границам с запрещённой зоной (т.е. являются неглубокими). Образование же глубоких ловушек затруднено из-за больших энергий их образования.

#### **2.4. Допирование перовскитов сторонними примесями**

Внесение примесных атомов в кристаллическую структуру перовскита также имеет влияние на оптоэлектронные, структурные и морфологические свойства системы. Например, в работе [15] систематически исследовалось влияние частичного замещения свинца в перовските CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> на ионы Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, и Ti<sup>2+</sup>.

Согласно этой работе, замещение 10% свинца на Bi<sup>3+</sup> и Sn<sup>2+</sup> приводит к изменению спектра поглощения образцов в диапазоне от 500 нм до 800 нм. Внедрение висмута вызывает окрашивание образца, а олово вызывает сдвиг края поглощения в область длинных волн. Спектры поглощения остальных допированных образцов слабо отличаются относительно чистого MAPbI<sub>3</sub>.

Далее конструировались солнечные ячейки с допированными перовскитами, и изучалась зависимость коэффициента преобразования мощности от допанта. Выяснено, что только замена свинца на ртуть

приводит к увеличению эффективности солнечной ячейки (повышение эффективности с 9% до 10% для образца  $\text{MAPb}_{0.9}\text{Hg}_{0.1}\text{I}_3$ ), остальные допанты приводили к ухудшению фотовольтаических свойств образцов, только внедрение одновалентных ионов ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ) не имело особого влияния на показания эффективности ячеек. Также примечательно, что до 30% свинца в  $\text{MAPbI}_3$  можно заменить меньшими ионами  $\text{Hg}^{2+}$  без значительных изменений в кристаллической структуре материала. Эти результаты подтверждают, что композиционная инженерия свинцово-галогенидных перовскитов путем частичной замены  $\text{Pb}^{2+}$  действительно может рассматриваться как перспективное направление исследований, обеспечивающее широкие возможности для разработки новых материалов с улучшенными оптоэлектронными и фотовольтаическими свойствами.

Целью данной работы является исследование влияния допирования на оптические свойства и дефектообразование полупроводниковых материалов типа перовскита

Задачи:

1. Синтезировать номинально чистый образец  $\text{CsPbBr}_3$  и образцы, допированные висмутом  $\text{Bi}^{3+}$  и серебром  $\text{Ag}^+$  в позицию свинца  $\text{Pb}^{2+}$ , с общей концентрацией примеси в 2% wt с изменяющимся соотношением количества допантов друг к другу ( $\{\text{Bi}:\text{Ag}\} = \{1:0\}, \{0.75:0.25\}, \{0.5:0.5\}, \{0.25:0.75\}, \{0:1\}$ ).
2. Определение фазового состава, структуры и качественного состава синтезированных образцов с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).
3. Проведение исследования поглощения и фотоиндуцированного дефектообразования для установления влияния допирования гетеровалентными примесями на оптические характеристики образцов.

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Синтез образцов

Для изучения влияния допирования висмутом и серебром в позицию свинца в перовските  $\text{CsPbBr}_3$  были синтезированы 6 образцов:  $\text{CsBi}_{0.02x}\text{Ag}_{0.02(1-x)}\text{Pb}_{0.98}\text{Br}_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) и чистый  $\text{CsPbBr}_3$ . Перед синтезом был произведён расчёт фактора толерантности  $t$  для выбранных образцов по формуле (1), чтобы убедиться, что формирование кристаллической структуры перовскита возможно. Полученные значения находятся в необходимых пределах 0.8-1.0.

Образец	$t$
$\text{CsPbBr}_3$	0.8621
$\text{CsAg}_{0.02}\text{Pb}_{0.98}\text{Br}_3$	0.8623
$\text{CsBi}_{0.005x}\text{Ag}_{0.015}\text{Pb}_{0.98}\text{Br}_3$	0.8625
$\text{CsBi}_{0.01x}\text{Ag}_{0.01}\text{Pb}_{0.98}\text{Br}_3$	0.8627
$\text{CsBi}_{0.015}\text{Ag}_{0.005}\text{Pb}_{0.98}\text{Br}_3$	0.8628
$\text{CsBi}_{0.02}\text{Pb}_{0.98}\text{Br}_3$	0,8630

Синтез осуществлялся методом «мокрой» химии. Рассчитанные и взвешенные массы исходных компонентов ( $\text{CsBr}$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{BiBr}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ) растворялись в бромоводородной кислоте. Полное растворение солей происходило при температуре  $160^\circ \text{C}$ , затем полученные растворы упаривались до получения сухого порошка.

#### 3.2. Рентгенодифракционный анализ

Фазовый состав образцов контролировался посредством рентгенодифракционного анализа (XRD). Рентгенофазовый анализ проводился в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ

на рентгеновском дифрактометре Bruker Discover D8. Идентификация соединений сопоставлялись с базой данных по порошковой дифракции ICDD-2011-PDF-2

### **3.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия**

Чтобы продемонстрировать включение  $\text{Bi}$  и  $\text{Ag}$  в решётку перовскита проводился анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в РЦ «Физические методы исследования поверхности» СПбГУ. Для анализа использовался комплексный фотоэлектронный и растровый оже-электронный спектрометр Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi. Основной частью спектрометра является полусферический энергоанализатор с энергетическим диапазоном от 0 до 5000 эВ и двойным фокусированием. Анализатор включает в себя систему высокоточного наблюдения за образцом, монохроматический источник рентгеновского излучения последнего поколения, систему ионного профилирования, манипулятор с пятью степенями свободы и камеры для загрузки и предварительной подготовки образцов.

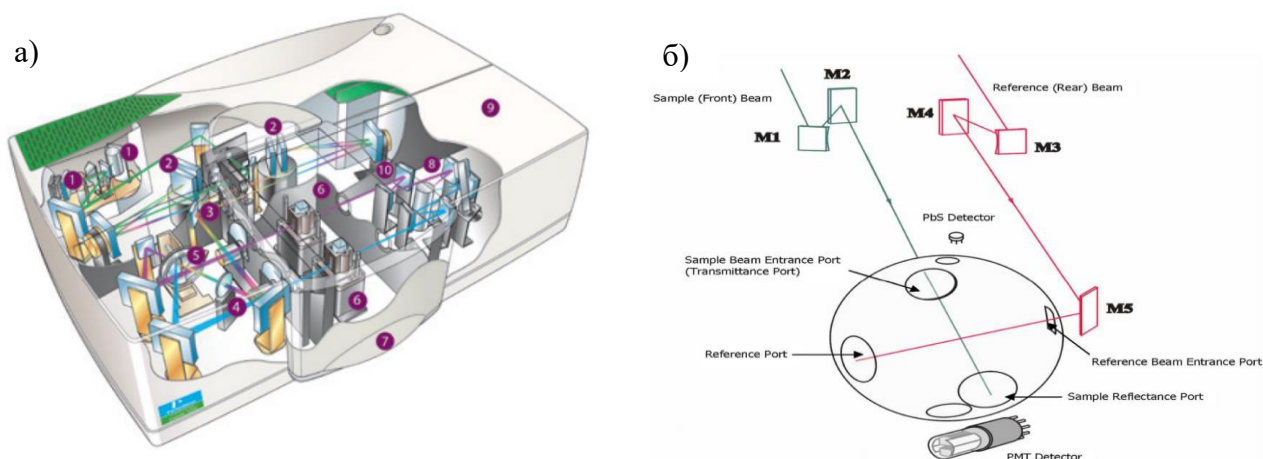
### **3.4. Методы исследования оптических свойств**

#### *3.4.1. Спектроскопия диффузного отражения*

Для исследования оптических свойств образцов использовалась спектроскопия диффузного отражения. Диффузное отражение – это отражение падающего света под углами, отличающимися от угла зеркального отражения. Отражение становится диффузным, когда неровности поверхности расположены беспорядочно и имеют размеры порядка длины волны (или превышают её). Во время прохождения диффузно рассеивающего слоя свет испытывает множественные акты рассеяния и отражения, поэтому

диффузно отражённый свет рассеивается равномерно под всеми углами. В случае, когда вещество имеет избирательное поглощение, то диффузно отражённый свет ослабляется на частотах, отвечающих собственному и несобственному поглощению вещества.

Спектры поглощения мелкодисперсных порошков невозможно получить напрямую, поэтому в таких случаях используют спектроскопию диффузного отражения. В данной работе использовался спектрометр PerkinElmer Lambda 650 S с приставкой 150 мм «Интегрирующая Сфера» в режиме отражения в диапазоне 250÷800 нм с шириной щели монохроматора 1 нм. Интегрирующая сфера - это шар, который покрыт с внутренней стороны сильно отражающим материалом. Образцы загружались в специальную фторопластовую кювету с кварцевым стеклом.



**Рис. 2.** а) Изображение спектрометра PerkinElmer Lambda 650 S; б) Схема оптического пути приставки для измерения диффузного отражения.

Для теоретического описания диффузного отражения образцов в виде порошка воспользуемся уравнением Кубелки-Мунка [16]. В 1930-е годы Пауль Кубелка и Франц Мунк предложили уравнение, описывающее поглощение и пропускание света бесконечно толстого непрозрачного слоя (что уже справедливо для толщины в несколько миллиметров) в зависимости от соотношения поглощения и рассеяния:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{S} \quad (2)$$

где  $F(R)$  – функция Кубелки-Мунка, зависящая от безразмерного коэффициента диффузного отражения  $R$ ,  $\alpha$  – линейный коэффициент поглощения образца,  $S$  – линейный коэффициент рассеяния образца. Принято считать, что в области края собственного поглощения (для  $\text{CsPbBr}_3$  550÷580 нм) линейный коэффициент рассеяния образца  $S$  постоянен, поэтому функция  $F(R)$  зависит только от коэффициента поглощения образца  $\alpha$ .

Далее, зная спектр поглощения образца, мы можем воспользоваться моделью Яна Тауца для определения ширины запрещённой зоны образца [17]. В 1966 году чехословацкий физик Ян Тауц показал на примере аморфного германия, что по спектру поглощения вещества, построенному относительно энергии излучения, можно определить ширину запрещённой зоны образца. В общем виде соотношение выглядит так:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

где  $\alpha$  – линейный коэффициент поглощения вещества,  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота фотона,  $A$  – постоянный коэффициент,  $E_g$  – энергия, соответствующая ширине запрещённой зоны,  $n$  – показатель, зависящий от типа электронного перехода.  $n=1/2$  для прямого разрешенного перехода,  $n=3/2$  для прямого запрещённого перехода,  $n=2$  для непрямого разрешенного перехода,  $n=3$  для непрямого запрещённого перехода. Полученный график имеет характерный линейный участок, который обозначает начало поглощения. Таким образом, экстраполяция этой линейной области на ось абсцисс дает энергию ширину запрещённой зоны материала.

### 3.4.2. Методика фотоиндуцированного дефектообразования

Спектроскопия диффузного отражения также применялась и для исследования процессов фотоиндуцированного дефектообразования в синтезированных образцах. Для этих целей использовалась ртутная лампа ДРК-120 с комбинированным светофильтром ЖС12-СС15, пропускающим полосу 436 нм лампы. Засветка образцов, помещенных во фторопластовую кювету, производилась в течение заданных времен (30 сек, 1 мин, 3 мин, 5 мин, 10 мин, 15 мин, 30 мин, 45 мин, 60 мин), после каждой засветки регистрировался спектр диффузного отражения образца.

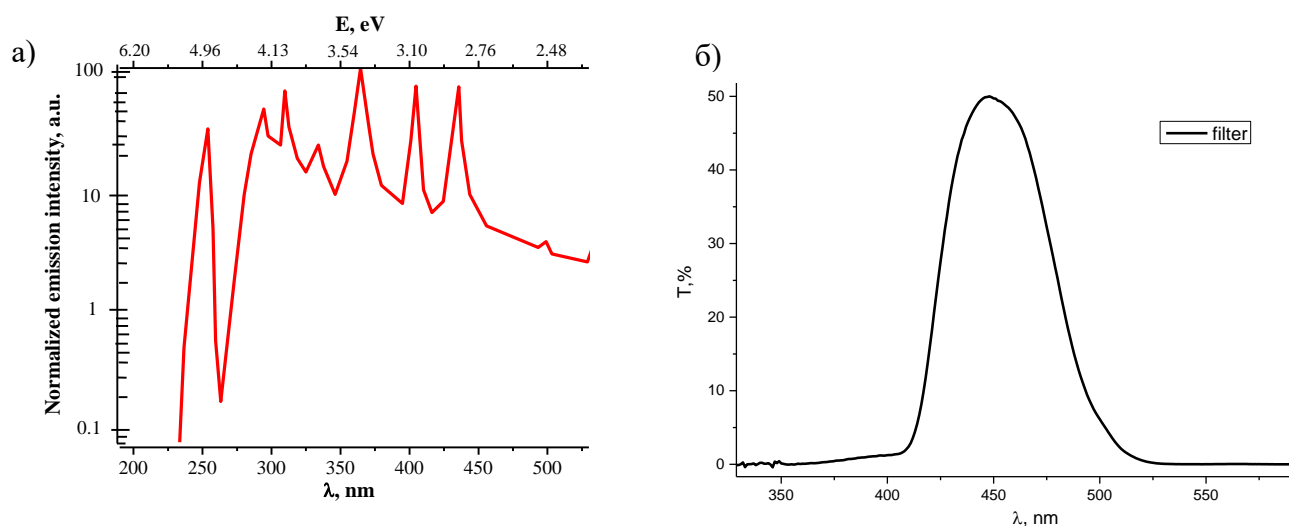


Рис. 3. а) Спектр излучения ртутной лампы; б) Спектр пропускания фильтра

В упрощённой модели [18] механизм фотоиндуцированного дефектообразования в кристаллической системе можно ограничить следующими стадиями:





где уравнение (4) описывает генерацию электронно-дырочной пары вследствие фотовозбуждения вещества при собственном поглощении; уравнения (5) и (7), и уравнения (6) и (8), соответственно, отображают формирование (с константами  $k_f^e$  и  $k_f^h$ ) и рекомбинационный распад (с константами  $k_d^e$  и  $k_d^h$ ) центров окрашивания с захваченными электронами ( $D_e^-$ ) и дырками ( $D_h^+$ ). Символы  $D_e$  и  $D_h$  обозначают начальные состояния ранее существовавших собственных и несобственных дефектов, которые стремятся стать нейтрально заряженными по отношению кристаллической решётке. Система квазихимических реакций уравнений (4-8) отвечает закону сохранения заряда, который для нашего случая может быть выражен уравнение (9):

$$[h^+] + [D_h^+] = [e^-] + [D_e^-] \quad (9)$$

Для дальнейшего упрощения модели мы будем рассматривать формирование только одного типа центров окрашивания (например  $D_e^-$ ). Соответственно, будем предполагать, что квазистационарная концентрация фотоэлектронов ( $[n_e]$ ) и фотодырок ( $[n_h]$ ) остаётся постоянным в течение фотоокрашивания. Это возможно, когда существуют так называемые центры быстрой рекомбинации в веществе. Тогда механизм фотоокрашивания может описываться следующими двумя уравнениями:



где  $p$  и  $q$  – соответственно вероятности формирования и разрушения центров окрашивания (количество актов в единицу времени).



$$p = k_f^e [n_e] \quad (12)$$

$$q = k_d^h [n_h] \quad (13)$$

Баланс дефектов описывается соотношением (14), где  $[N_0]$  показывает полное количество электронных ловушек.

$$[D_e^-(t)] + [D_e(t)] = [N_0] = \text{const} \quad (14)$$

На основании предыдущих уравнений мы можем описать кинетику окрашивания  $[D_e^-(t)]$ :

$$D_e^-(t) = N_0 \left( \frac{p}{p+q} \right) + (D_0 - N_0 \left( \frac{p}{p+q} \right)) e^{-t/\tau} \quad (15)$$

где  $D_0$  – это концентрация изначально существовавших центров окрашивания типа  $D_e^-$ , и  $\tau$  – это характеристическое время окрашивания.

$$\tau = \frac{1}{p+q} \quad (16)$$

Концентрация  $D_e^-(t = \infty)$  центров окрашивания в насыщении описывается формулой (17), а изменение концентрации центров со временем – формулой (18)

$$D_e^-(t = \infty) = N_0 \left( \frac{p}{p+q} \right) \quad (17)$$

$$\Delta D(t) = D_e^-(t) - D_0 = (N_0 \left( \frac{p}{p+q} \right) - D_0) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (18)$$

что может скоррелировать с экспериментальной кинетикой фотоокрашивания:  $\Delta A(t) = R(t) - R(t=0)$ , где  $R(t)$  и  $R(t=0)$  – это текущее и начальное значения отражения образца. В случае засвечивания образца с изначально существующими центрами окрашивания знак  $\Delta D$  может меняться согласно уравнениям (19-21):

$$\Delta D > 0 \text{ при } N_0 \left( \frac{p}{p+q} \right) > D_0 \text{ (фотоокрашивание)} \quad (19)$$

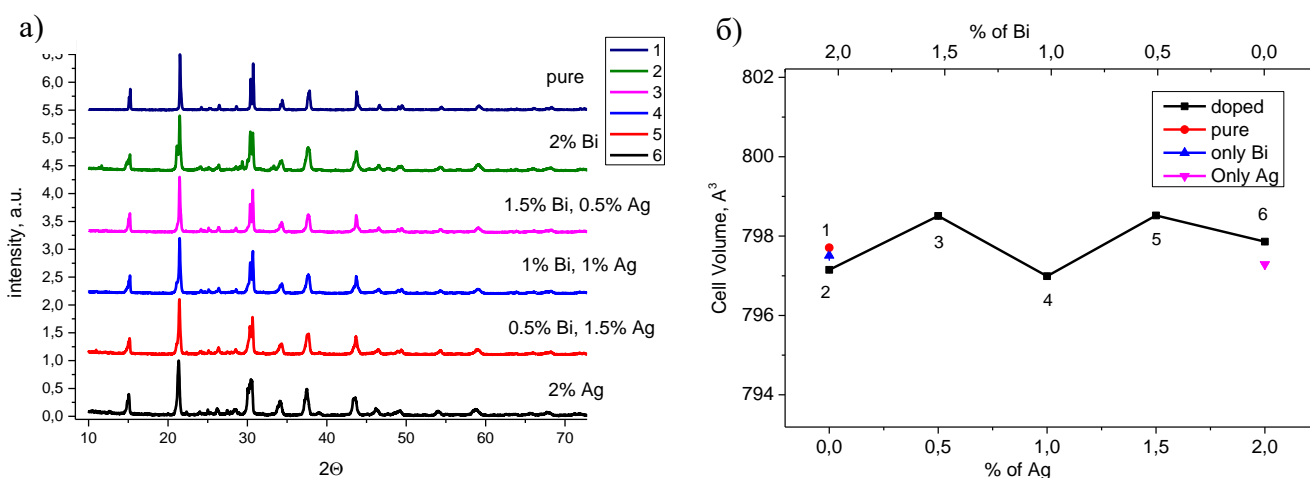
$$\Delta D < 0 \text{ при } N_0 \left( \frac{p}{p+q} \right) < D_0 \text{ (фотообесцвечивание)} \quad (20)$$

$$\Delta D = 0 \text{ при } N_0 \left( \frac{p}{p+q} \right) = D_0 \text{ (нет изменения цвета)} \quad (21)$$

## 4. Результаты и обсуждение

### 4.1. Характеризация образцов

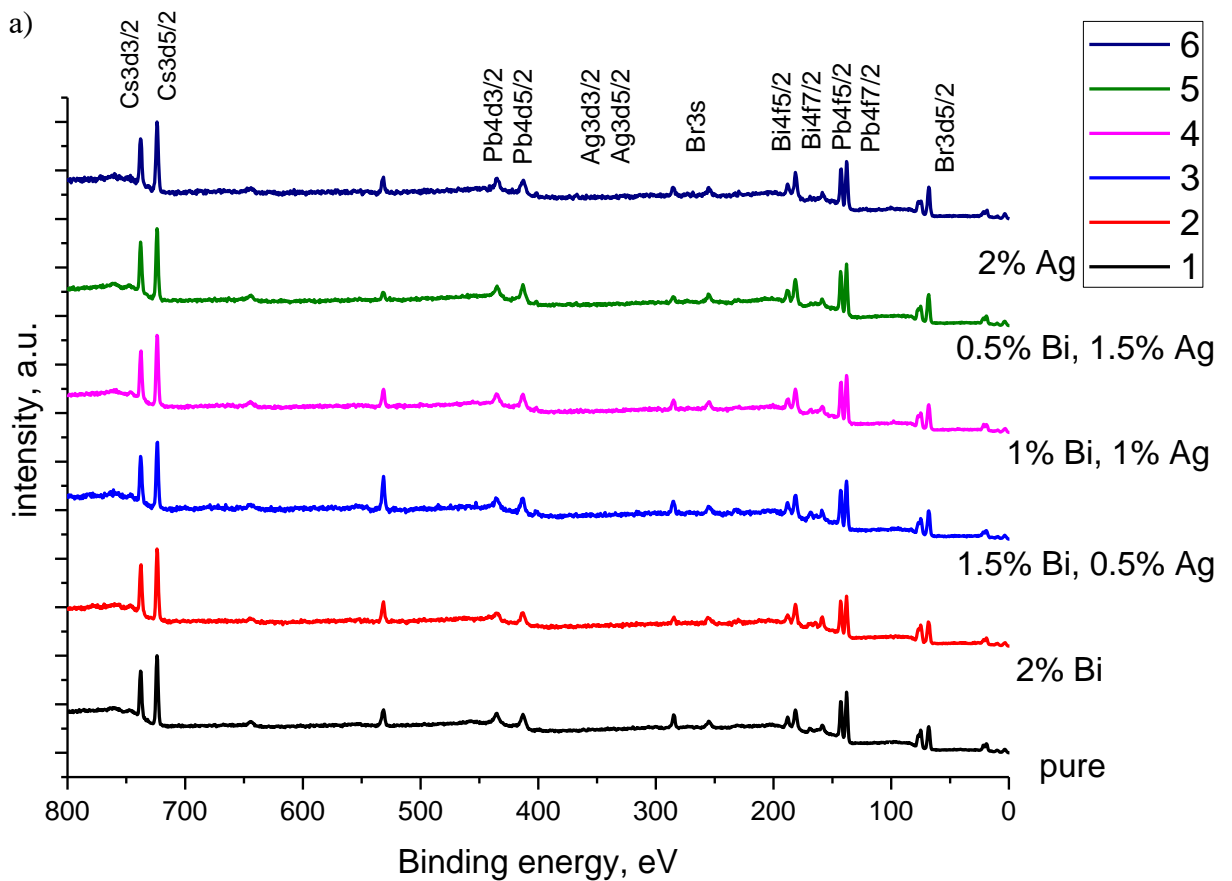
Рентгеноструктурный анализ показал, что образцы кристаллизуются в фазу перовскита (пространственная группа  $Pbnm$ ). На рисунке 4а представлены рентгенограммы образцов. Обратим внимание на то, что у образца, допированного 2%Bi, в рентгенограмме появляется незначительная примесная фаза  $CsPbBr_5$  (в районе углов 11.5 и 33.3). Данная фаза является по сути соединением с меньшим содержанием Pb по отношению к Br. Можно полагать, что при допировании висмута в позицию свинца возникают катионные вакансии, относительное содержание свинца уменьшается, и с какого-то момента ионам энергетически более выгодно формироваться в фазу  $CsPbBr_5$ , чем  $CsPbBr_3$ . Таким образом, мы можем отметить, что 2% примеси висмута являются неким пределом, выше которого допирование автоматически даёт фазу  $CsPbBr_5$ . Также отметим, примесь в 2%Ag не вызывает проявления примесных фаз, так как видимо серебро не воздействует на свинцовые состояния свинца, и свинец сохраняет свое относительное положение в элементарной ячейке, чтобы скомпенсировать дефицит положительно заряда.

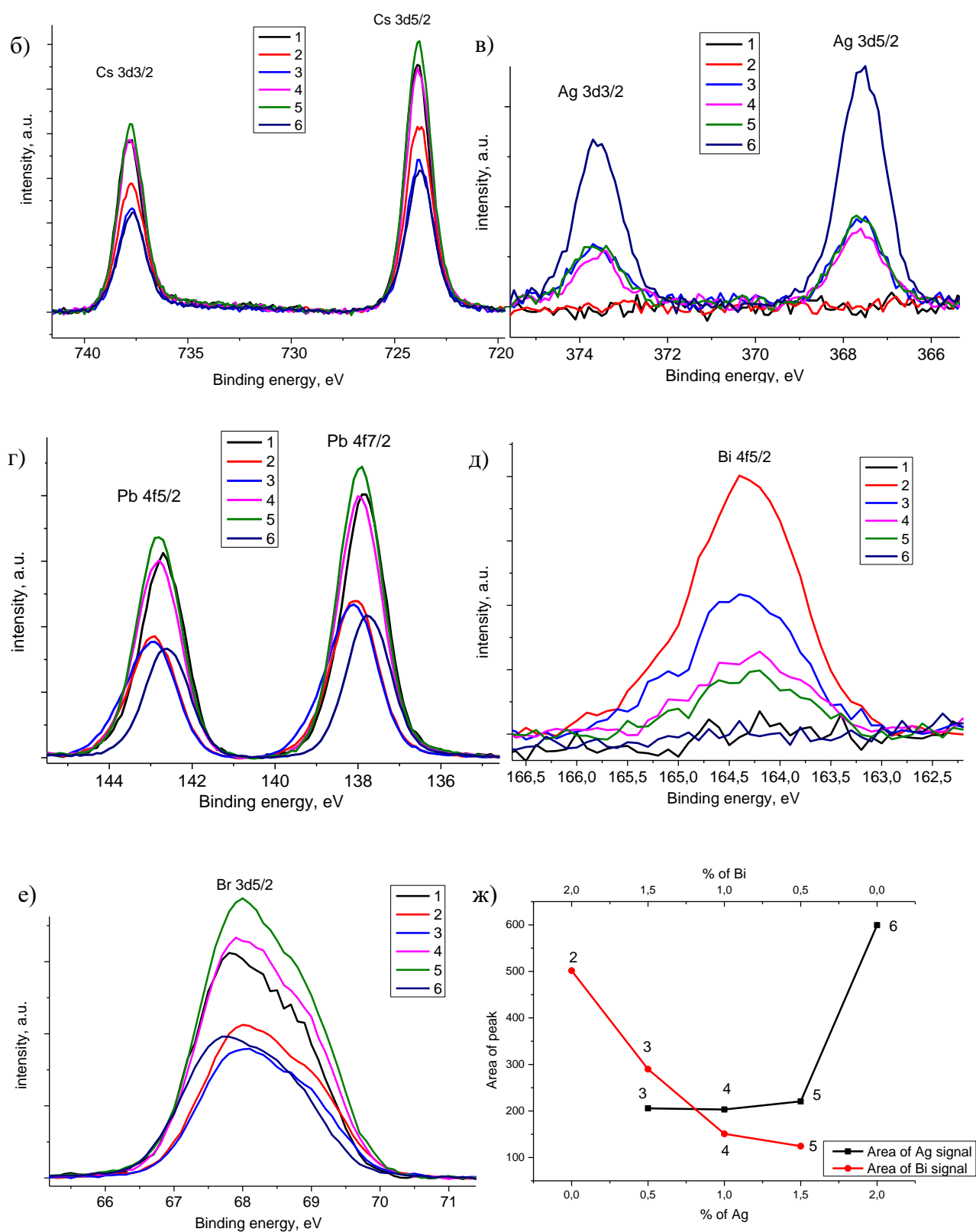


**Рис. 4.** а) Рентгенограммы синтезированных образцов, б) Рассчитанные объёмы элементарной ячейки. Образцы: 1 – чистый  $CsPbBr_3$ , далее допированные образцы 2 (2% Bi), 3 (1.5% Bi, 0.5% Ag), 4 (1% Bi, 1% Ag), 5 (0.5% Bi, 1.5% Ag), 6 (2% Ag)

На рисунке 4б представлены рассчитанные объёмы элементарной ячейки образцов вместе с рассчитанными объёмами образцов из результатов предыдущего исследования, в котором изучалось раздельное монодопирование висмутом и серебром. Отметим, что объёмы слабо меняются с изменением соотношения допантов, то есть решётка в целом не изменяется, не искажается.

Результаты анализа методом фотоэлектронной спектроскопии представлен на рисунке 5.

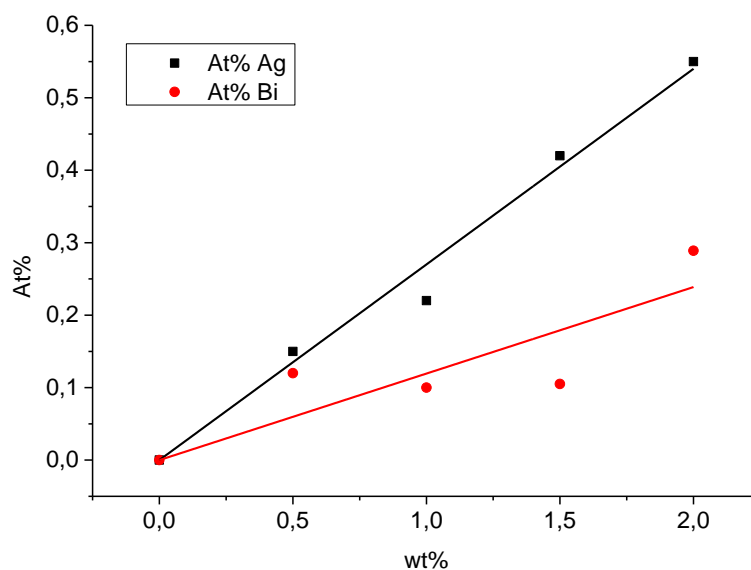




**Рис. 5.** Графики РФЭС: а – полный, б – Cs3d, в – Ag3d, г – Pb4f, д – Bi4f, е – Br3d; ж – зависимость площади под пиками сигналов допантов от концентрации допанта. Образцы: 1 – чистый CsPbBr<sub>3</sub>, далее допированные образцы 2 (2% Bi), 3 (1.5%Bi, 0.5%Ag), 4 (1%Bi, 1%Ag), 5 (0.5%Bi, 1.5%Ag), 6 (2%Ag)

Пики, отвечающие энергиям связи  $\sim 735.5$  эВ и  $\sim 723.6$  эВ, соответствуют термам Cs 3d<sub>3/2</sub> и Cs 3d<sub>5/2</sub>, соответственно. Как показано на рисунке 5г энергии связи 142.2 эВ и 137.6 эВ соответствуют термам Pb4f 5/2 и Pb4f 7/2. Пик с энергией связи 164.5 эВ соответствует терму Bi 4f<sub>5/2</sub>, а с энергиями 374 эВ и 368 эВ соответствуют термам Cs 3d<sub>3/2</sub> and Cs 3d<sub>5/2</sub>, соответственно. Терму Br 3d<sub>5/2</sub> соответствует энергия связи 68 эВ.

Для более точного отображения изменения количества допанта на поверхности была произведена нормировка спектров по спектрам цезия, т.к. его концентрация должна быть одинакова для всех образцов. Наличие сигналов допантов Ag, Bi и увеличение их интенсивности с увеличением концентрации (рис. 5ж) свидетельствует об эффективности процесса допирования образцов.

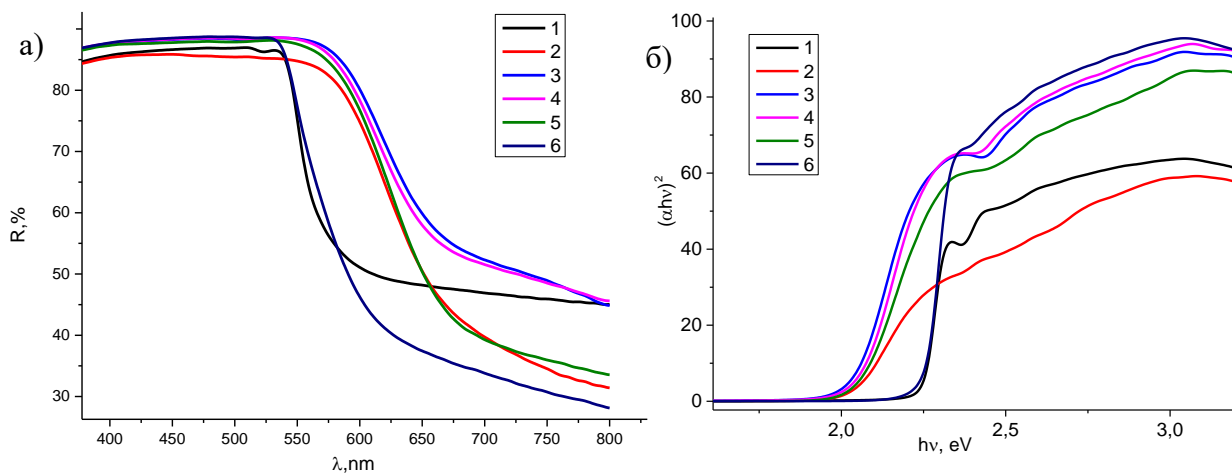


**Рис. 6.** Зависимость экспериментально рассчитанных атомных процентов допантов от заявленных весовых процентов.

На рисунке 6 показана зависимость экспериментально рассчитанных атомных процентов допантов от заявленных весовых процентов. Согласно графику, примесь встраивается в кристаллическую решётку линейно относительно закладываемого количества, при этом висмут встраивается хуже, чем серебро.

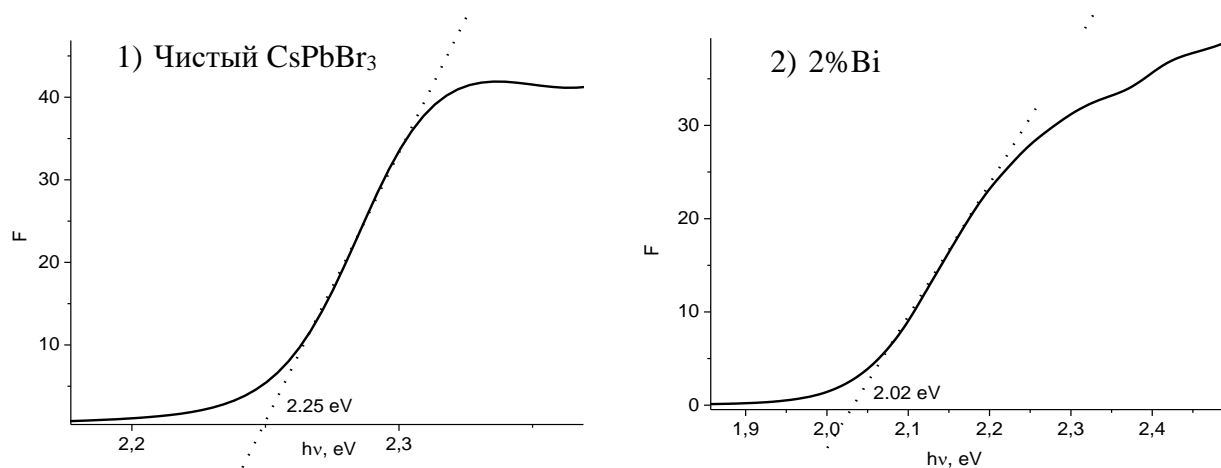
## 4.2. Спектры диффузного отражения образцов

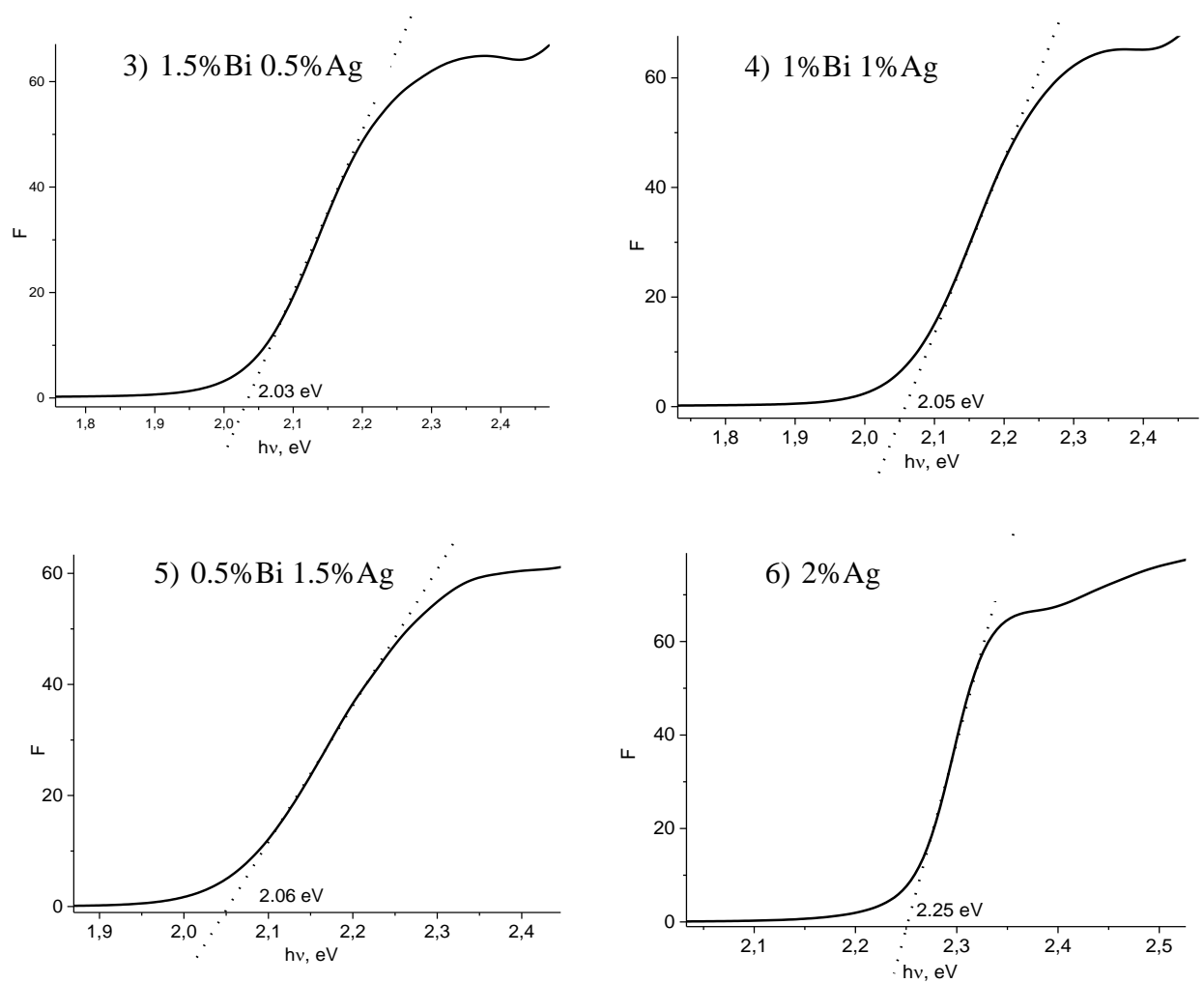
Спектры диффузного отражения синтезированных образцов представлены на рисунке 7а. Согласно уравнению Кубелки-Мунка (2) и построению Тауца (3) были построены графики Тауца на рисунке 7б.



**Рис. 7.** Спектры диффузного отражения (а) и графики Тауца (б) для образцов: 1 – чистый  $\text{CsPbBr}_3$ , допированные образцы 2 (2% Bi), 3 (1.5%Bi, 0.5%Ag), 4 (1%Bi, 1%Ag), 5 (0.5%Bi, 1.5%Ag), 6 (2%Ag)

Далее, на рисунке 8 представлены графики Тауца для каждого образца в отдельности для удобства демонстрации оценки ширины запрещённой зоны.



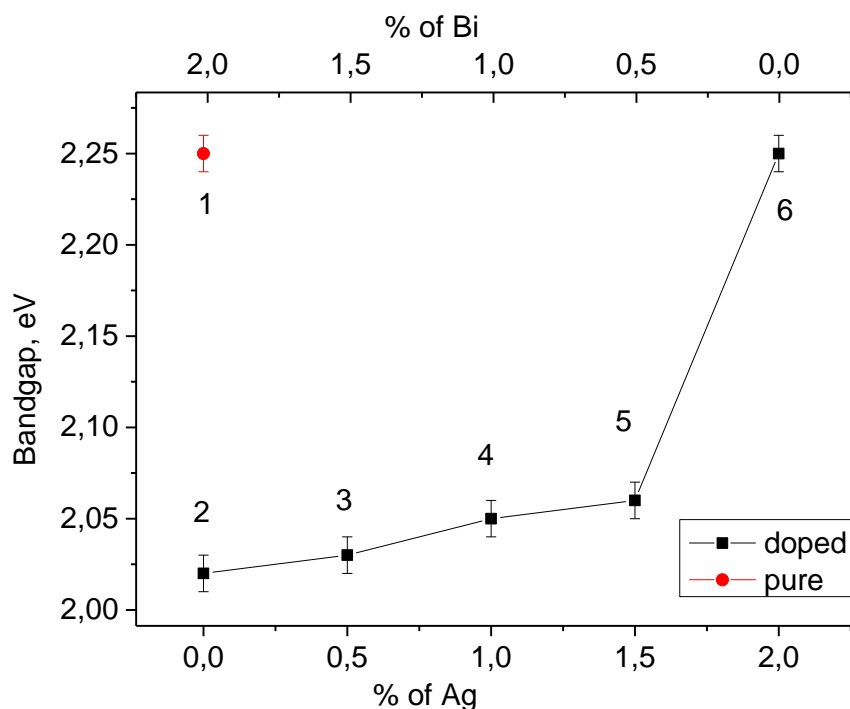


**Рис. 8.** Графики Тауца (б) для образцов: 1 – чистый  $\text{CsPbBr}_3$ , далее допированные образцы 2 (2% Bi), 3 (1.5% Bi, 0.5% Ag), 4 (1% Bi, 1% Ag), 5 (0.5% Bi, 1.5% Ag), 6 (2% Ag)

Оценочные значения ширины запрещённой зоны, полученные методом из пункта 3.4.1, представлены в таблице и на графике 9.

Образец	$E_g$ , эВ
$\text{CsPbBr}_3$	2.25
$\text{CsAg}_{0.02}\text{Pb}_{0.98}\text{Br}_3$	2.25
$\text{CsBi}_{0.005x}\text{Ag}_{0.015}\text{Pb}_{0.98}\text{Br}_3$	2.06
$\text{CsBi}_{0.01x}\text{Ag}_{0.01}\text{Pb}_{0.98}\text{Br}_3$	2.05
$\text{CsBi}_{0.015}\text{Ag}_{0.005}\text{Pb}_{0.98}\text{Br}_3$	2.03
$\text{CsBi}_{0.02}\text{Pb}_{0.98}\text{Br}_3$	2.02



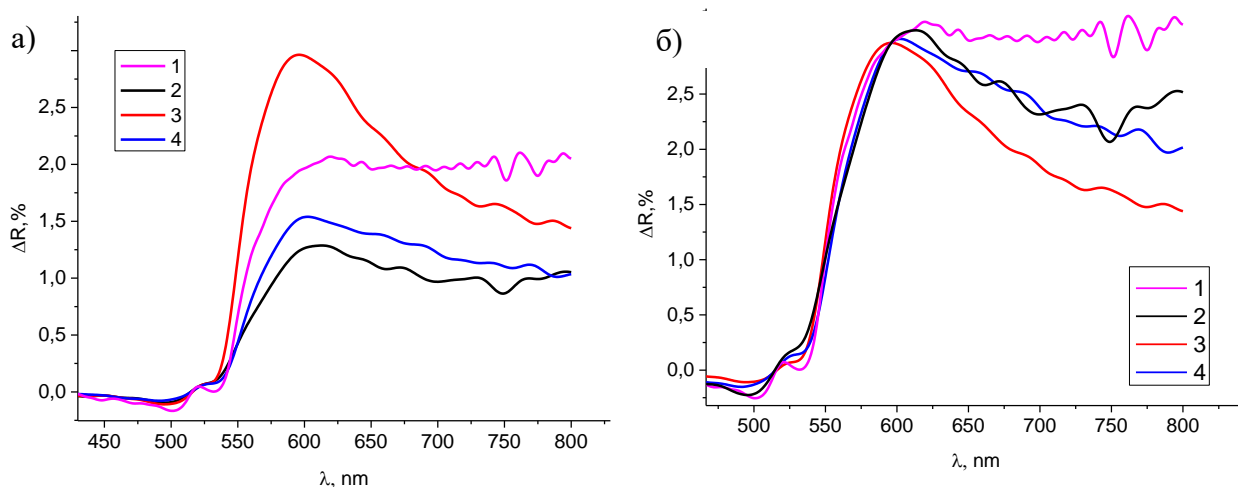


**Рис. 9.** Зависимость оценочной ширины запрещенной зоны от концентрации допантов серебра и висмута для образцов: 1 – чистый CsPbBr<sub>3</sub>, далее допированные образцы 2 (2% Bi), 3 (1.5%Bi, 0.5%Ag), 4 (1%Bi, 1%Ag), 5 (0.5%Bi, 1.5%Ag), 6 (2%Ag)

Обратим внимание на то, что оценочная ширина запрещённой зоны образца, допированного 2%Ag, равна ширине запрещённой зоны чистого образца, а при линейном увеличении концентрации висмута ширина запрещённой зоны образцов линейно уменьшается. В ходе данной оценки, делается несколько серьёзных допущений (выводимость коэффициента поглощения из коэффициента диффузного отражения, постоянство коэффициента рассеяния, параболичность дисперсии в области прямого перехода), при этом кристаллическая структура образцов слабо искажается в пределах нашего допирования, и объёмы элементарных ячеек можно считать неизменными. Полученные результаты указывают на то, что введение допантов не влияет на истинную ширину запрещённой зоны образцов, а изменение оценочной ширины при введении примеси Bi объясняется наложением полосы поглощения дефектами, индуцированными висмутом, на полосу собственного поглощения перовскита. При этом введение Ag не вызывает данного эффекта.

### 4.3. Фотоиндуцированное окрашивание образцов

Согласно результатам предыдущего исследования, где изучалось влияние монодопирования Вi в позицию свинца перовскита CsPbBr<sub>3</sub>. Были получены образцы CsBi<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>Br<sub>3</sub> (x = 0, 0.5, 1, 2, 5 %wt). На рисунке 10 представлены разностные спектры диффузного отражения образцов после 60 минут возбуждения.

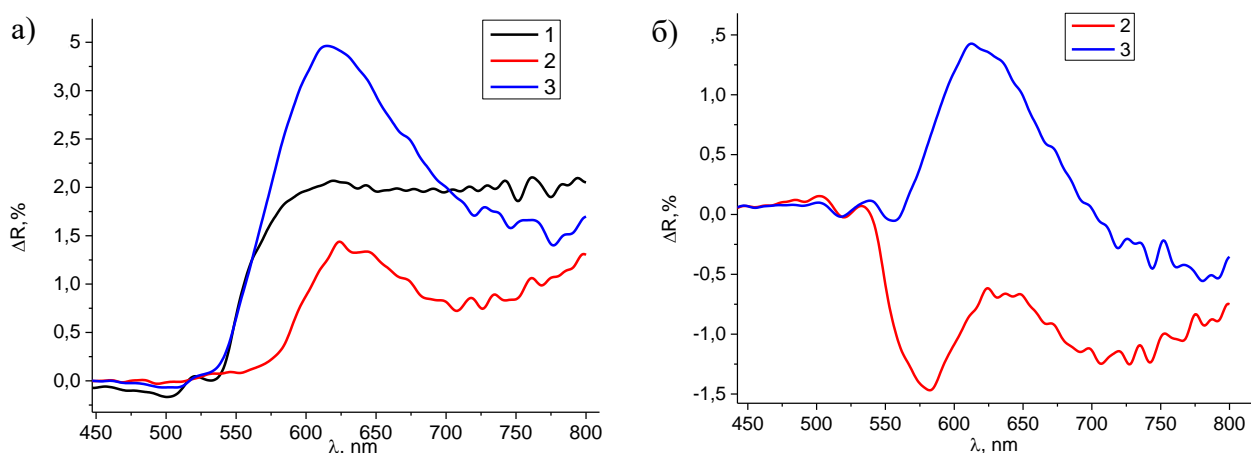


**Рис. 10.** а) Разностные спектры диффузного отражения образцов CsPbBr<sub>3</sub>, допированных висмутом, после засветки в течение 60 мин. б) Те же спектры, нормированные на спектр образца 3. Образцы: 1 - чистый CsPbBr<sub>3</sub>; 2 - CsPbBr<sub>3</sub> доп. 0.5%Bi; 3 - CsPbBr<sub>3</sub> доп. 1%Bi; 4 - CsPbBr<sub>3</sub> доп. 2%Bi

Обратим внимание на изменение окрашивания образцов с изменением концентрации допанта: с увеличением концентрации уменьшается длинноволновая часть, соответствующая неглубоким дефектам. Судя по всему, висмут стабилизирует какие-то состояния, например, свинцовые вакансии. В общем виде один катион висмута Bi<sup>3+</sup> - это избыток одного положительного зарядка. При создании же свинцовой катионной вакансии наоборот создаётся отрицательный заряд, и до определенной контракции примеси висмута не получается полной компенсации висмутом катионных вакансий. Когда на одну вакансию приходится два катиона висмута, происходит полная компенсация заряда. Для установления того, как

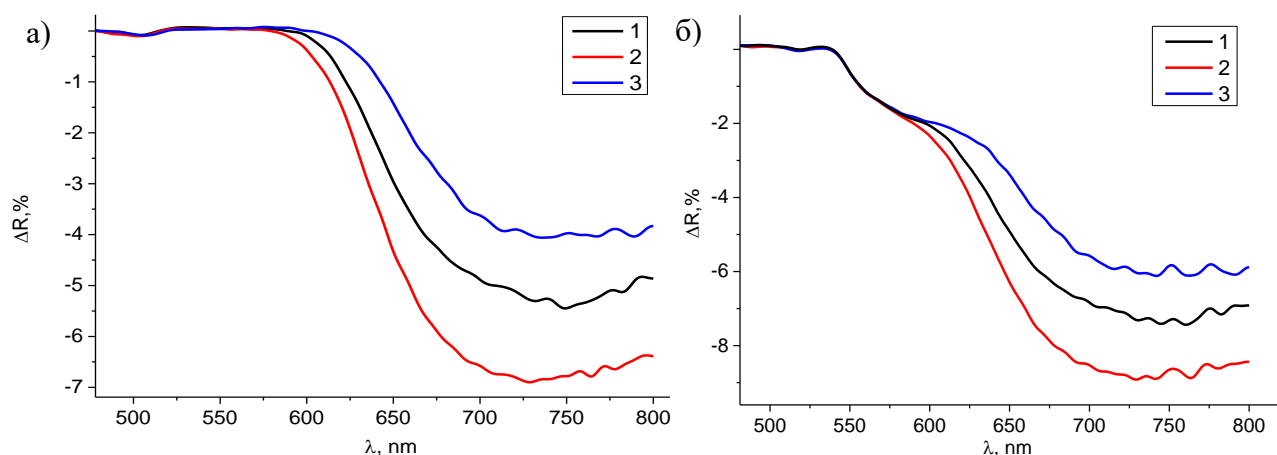
гетеровалентное содопирование влияет на вакансии и центры окрашивания  $\text{CsPbBr}_3$ , с примесью  $\text{Bi}^{3+}$  добавляется примесь  $\text{Ag}^+$  в разных соотношениях.

На рисунке 11 представлены разностные спектры диффузного отражения монодопированных (2%Ag и 2%Bi) и чистого образцов после засветки 60 мин. Для удобства анализа разницы между окрасками образцов с 2%Ag и 2%Bi на рисунке 11б представлены разности спектров монодопированных образцов с чистым. Обратим внимание на то, что в обоих случаях происходит увеличение поглощения веществ (появляется так называемое окрашивание, создание центров окраски). При этом наиболее интенсивное изменение поглощения для примесей серебра и висмута происходит на разных длинах волн (570 нм, 620 нм и 740 нм). Таким образом, кинетика окрашивания и обесцвечивания будет исследоваться на следующих длинах волн: 570 нм, 620 нм, 740 нм.



**Рис. 11.** а) Разностные спектры диффузного отражения монодопированных и чистого образцов после засветки в течение 60 мин. б) Разность спектров отражения монодопированных и чистого образцов после засветки в течение 60 мин. Образцы: 1 - чистый  $\text{CsPbBr}_3$ ; 2 -  $\text{CsPbBr}_3$  доп. 2%Bi; 3 -  $\text{CsPbBr}_3$  доп. 2%Ag

Далее, на рисунке 12 представлены разностные спектры диффузного отражения для содопированных образцов, а также разности спектров содопированных образцов с чистым.

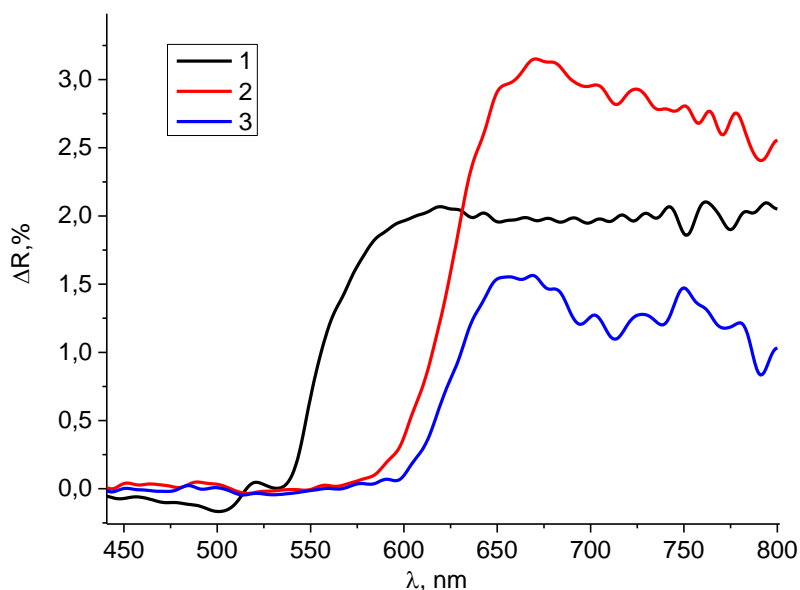


**Рис. 12.** а) Разностные спектры диффузного отражения содопированных образцов после засветки в течение 60 мин. б) Разность спектров отражения содопированных и чистого образцов и содопированных образцов между собой после засветки в течение 60 мин. Образцы: CsPbBr<sub>3</sub> допированный 1 (1.5% Bi, 0.5% Ag), 2 (1% Bi, 1% Ag), 3 (0.5% Bi, 1.5% Ag)

В отличие от монодопированных образцов, где происходит фотоиндуцированное дефектообразование ( $\Delta D > 0$  при  $N_0 \left( \frac{p}{p+q} \right) > D_0$  положительное окрашивание, по формуле 19), в содопированных окрашивание отрицательно (также этот процесс называют обесцвечиванием,  $\Delta D < 0$  при  $N_0 \left( \frac{p}{p+q} \right) < D_0$  по формуле 20), и происходит фотоиндуцированное разрушение центров окраски. В рамках модели, описанной в пункте 2.4.2, это означает то, что в содопированных образцах еще до фотовозбуждения существует некоторое число центров окрашивания, которое больше числа центров в насыщении ( $D_0 > D_e^-(t = \infty)$ ), и в ходе засветки скорость разрушения центров сгенерированными фотоносителями превышает скорость создания этих центров ( $q > p$  в терминах модели).

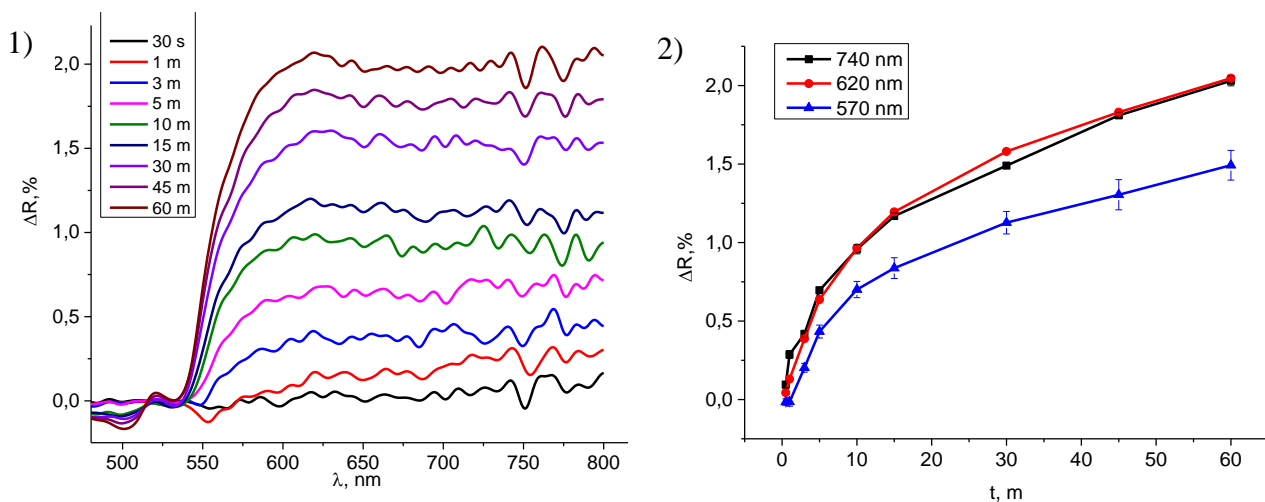
Также сравним разности разностных спектров диффузного отражения содопированных образцов и разностный спектр диффузного отражения чистого образца на рисунке 13. Обратим внимание на то, что у всех спектров есть общий участок в длинноволновой области, но полоса в районе 570 нм, свойственная окрашиванию монодопированных образцов, исчезает для

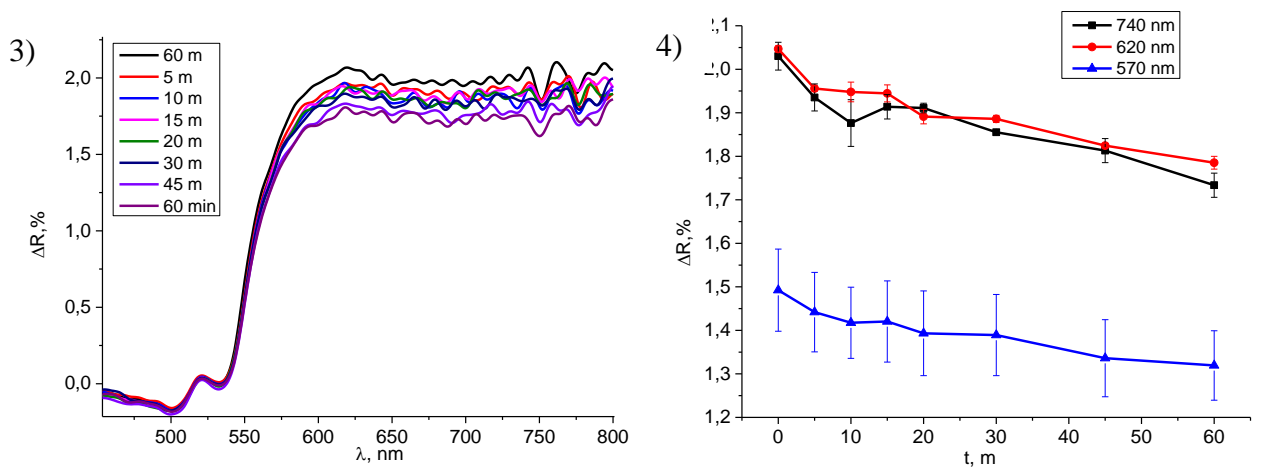
содопированных. Это можно свидетельствовать о компенсации примесей  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Ag}^+$  друг другом.



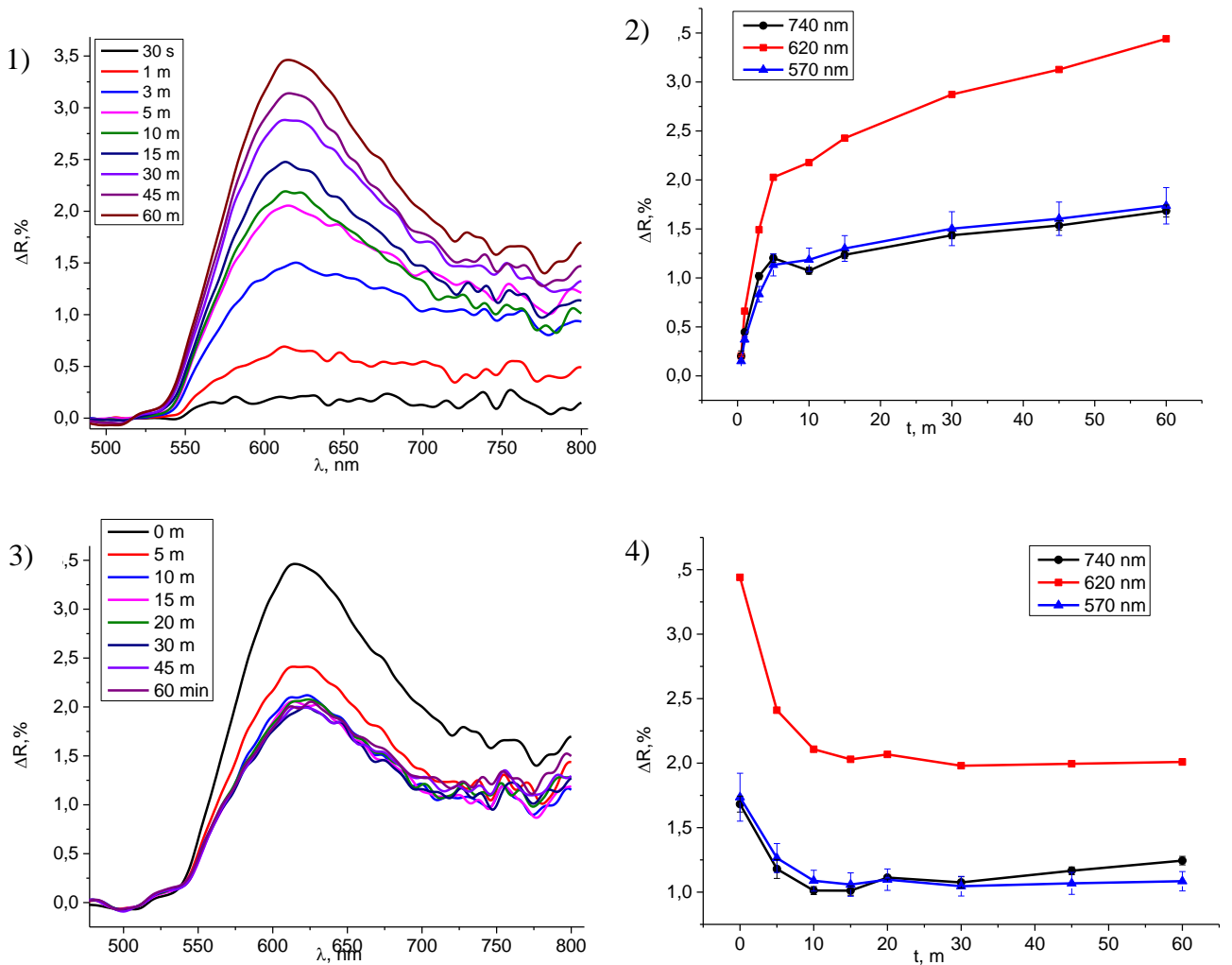
**Рис. 13.** Разностные спектры диффузного отражения после засветки 60 мин: 1 – чистый образец  $\text{CsPbBr}_3$ ; 2 – разность спектров образцов (1%Ag, 1%Bi) и (1.5%Ag, 0.5%Bi); 3 – разность спектров образцов (0.5%Ag, 1.5%Bi) и (1.5%Ag, 0.5%Bi);

Далее для каждого из шести образцов [ $\text{CsBi}_{0.02x}\text{Ag}_{0.02(1-x)}\text{Pb}_{0.98}\text{Br}_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ )] представлены разностные спектры диффузного отражения после фотовозбуждения в течение 30с - 60мин, разностные спектры диффузного отражения во время фотоотжига (после засветки в 60 мин), а также кинетики фотоокрашивания и фотоотжига на выбранных длинах волн (570 нм, 620 нм, 740 нм).

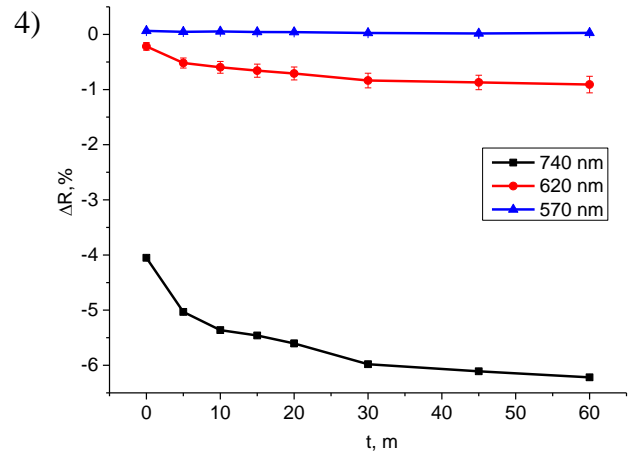
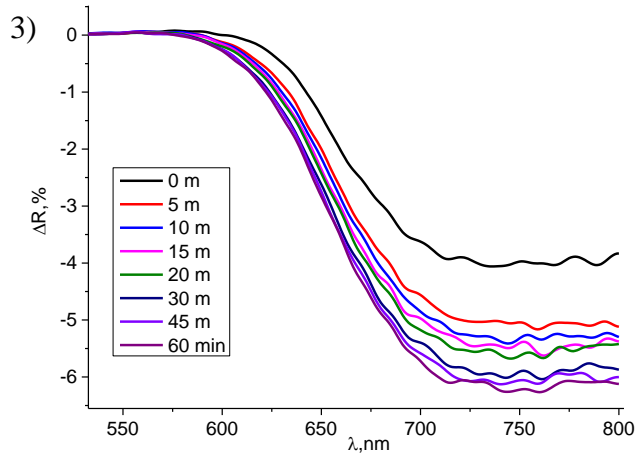
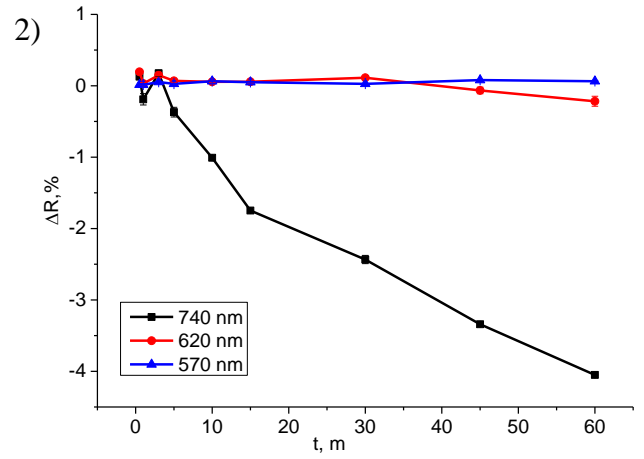
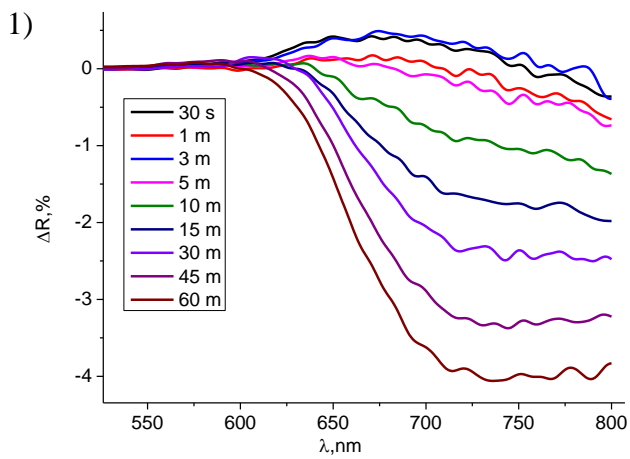




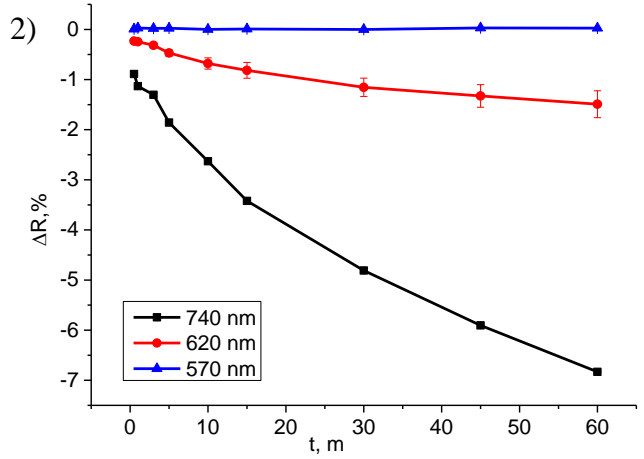
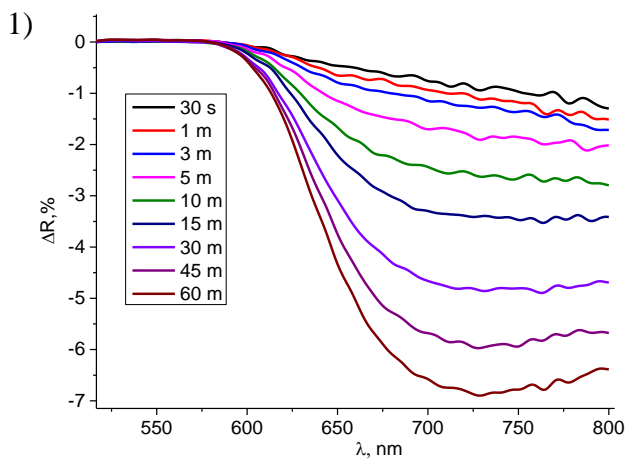
**Рис. 14.** Образец  $\text{CsPbBr}_3$ . 1) Разностные спектры диффузного отражения после засветки в течение 30 с - 60 мин; 2) Кинетика фотоиндуцированного окрашивания образца; 3) Разностные спектры диффузного отражения в течение фотоотжига после 60 минут возбуждения светом; 4) Кинетика фотоотжига образца

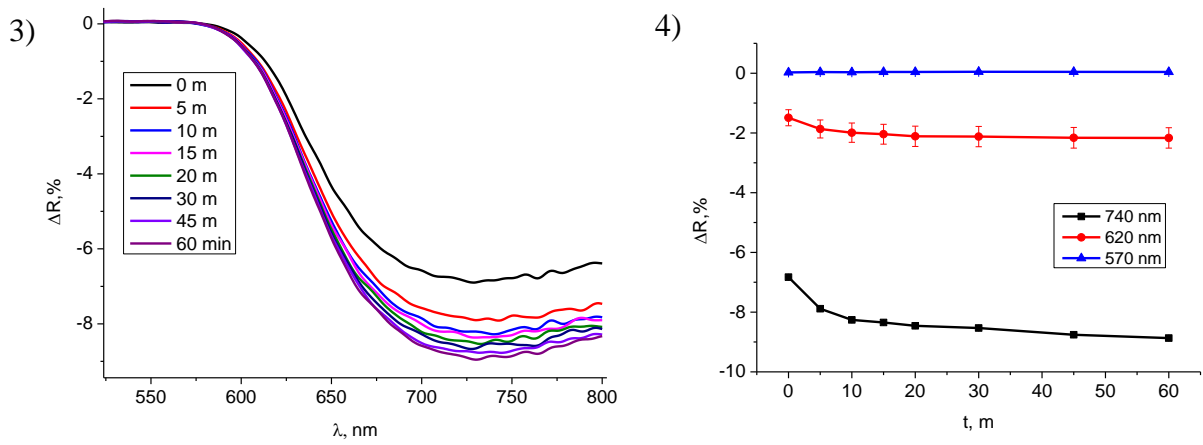


**Рис.15.** Образец  $\text{CsPbBr}_3$ , допированный 2% Ag. 1) Разностные спектры диффузного отражения после засветки в течение 30 с - 60 мин; 2) Кинетика фотоиндуцированного окрашивания образца; 3) Разностные спектры диффузного отражения в течение фотоотжига после 60 минут возбуждения светом; 4) Кинетика фотоотжига образца

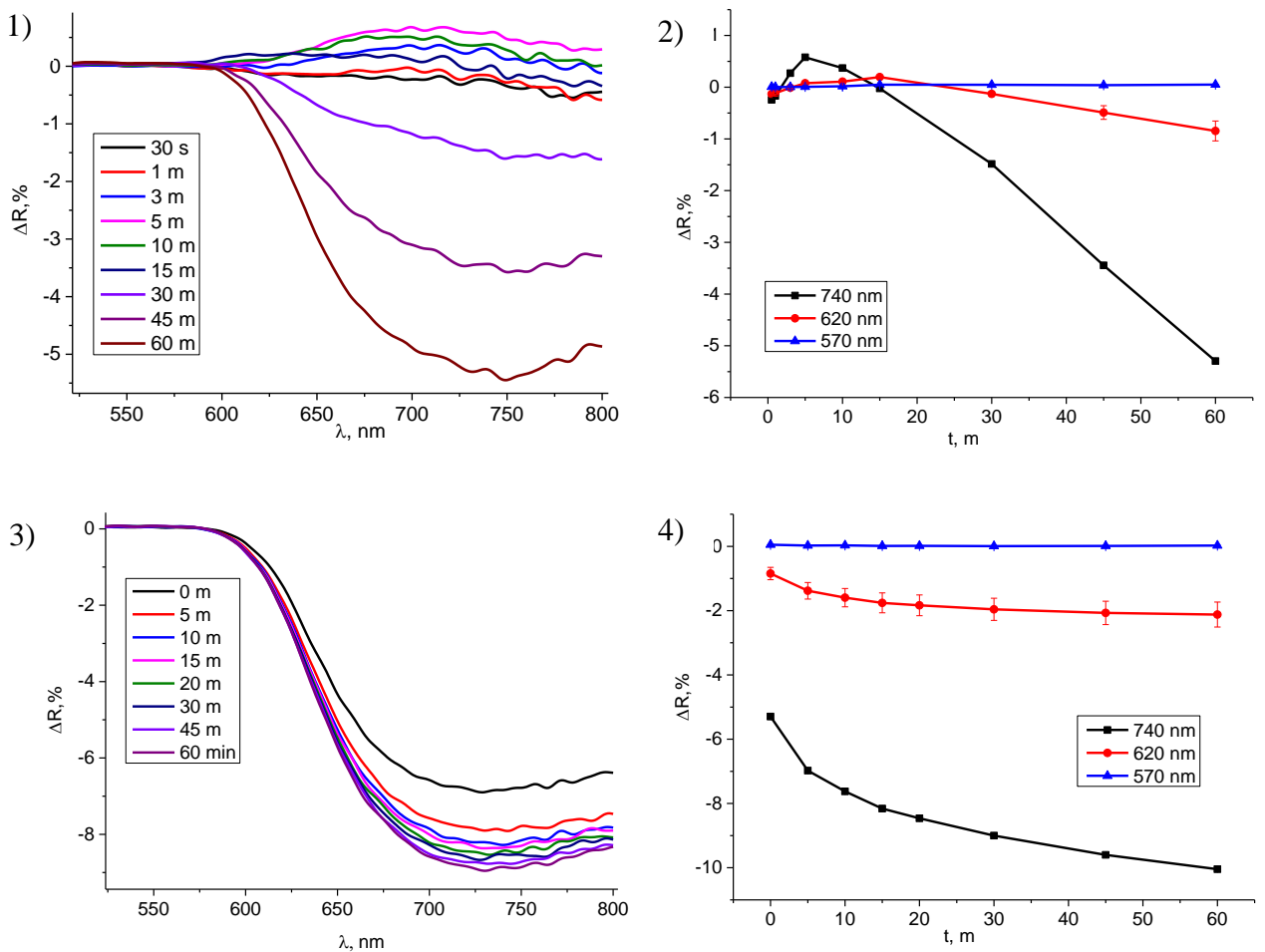


**Рис. 16.** Образец  $\text{CsPbBr}_3$ , допированный 1.5%Ag 0.5%Bi. 1) Разностные спектры диффузного отражения после засветки в течение 30 с - 60 мин; 2) Кинетика фотоиндуцированного окрашивания образца; 3) Разностные спектры диффузного отражения в течение фотоотжига после 60 минут возбуждения светом; 4) Кинетика фотоотжига образца



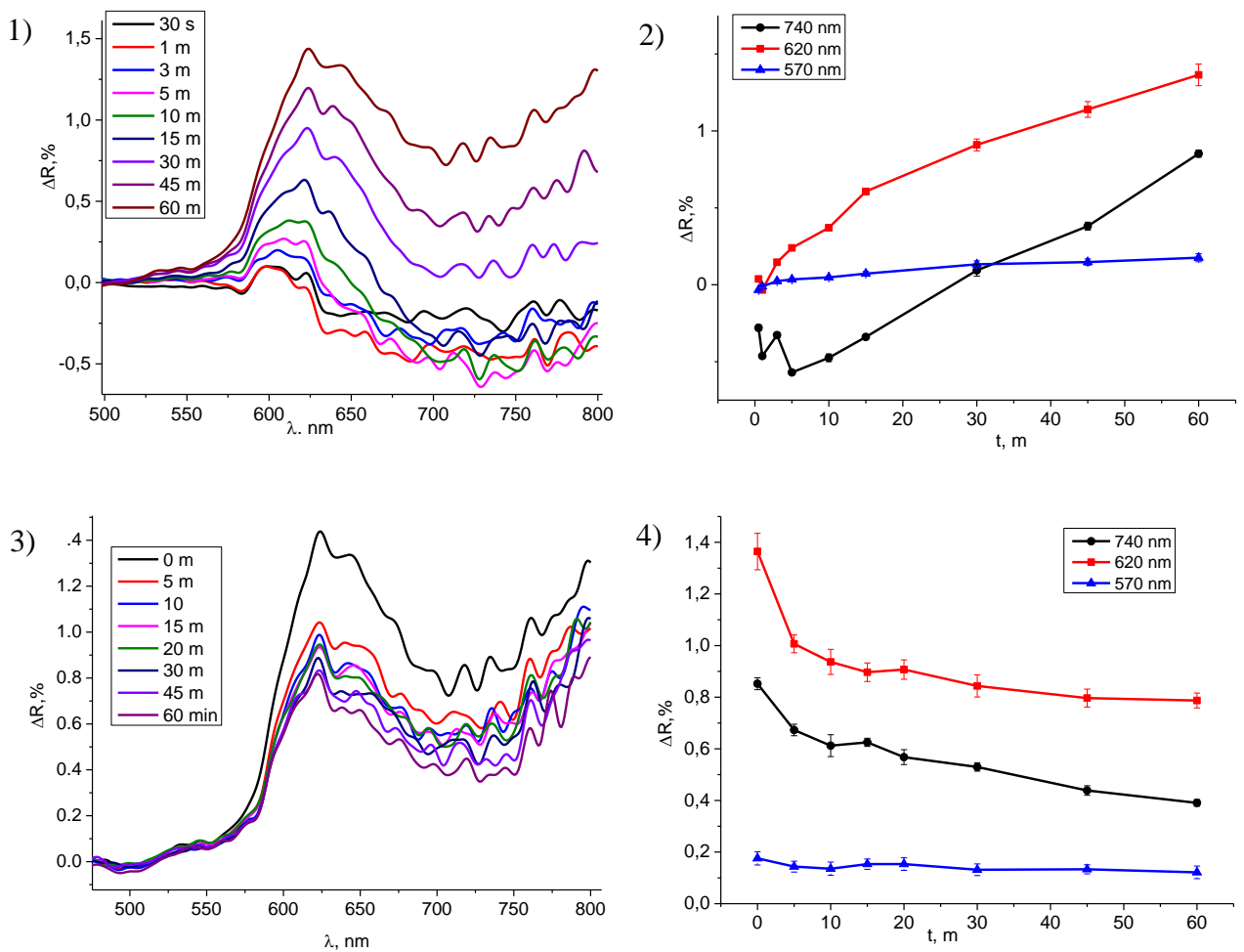


**Рис. 17.** Образец  $\text{CsPbBr}_3$ , допированный 1%Ag 1%Bi. 1) Разностные спектры диффузного отражения после засветки в течение 30 с - 60 мин; 2) Кинетика фотоиндуцированного окрашивания образца; 3) Разностные спектры диффузного отражения в течение фотоотжига после 60 минут возбуждения светом; 4) Кинетика фотоотжига образца



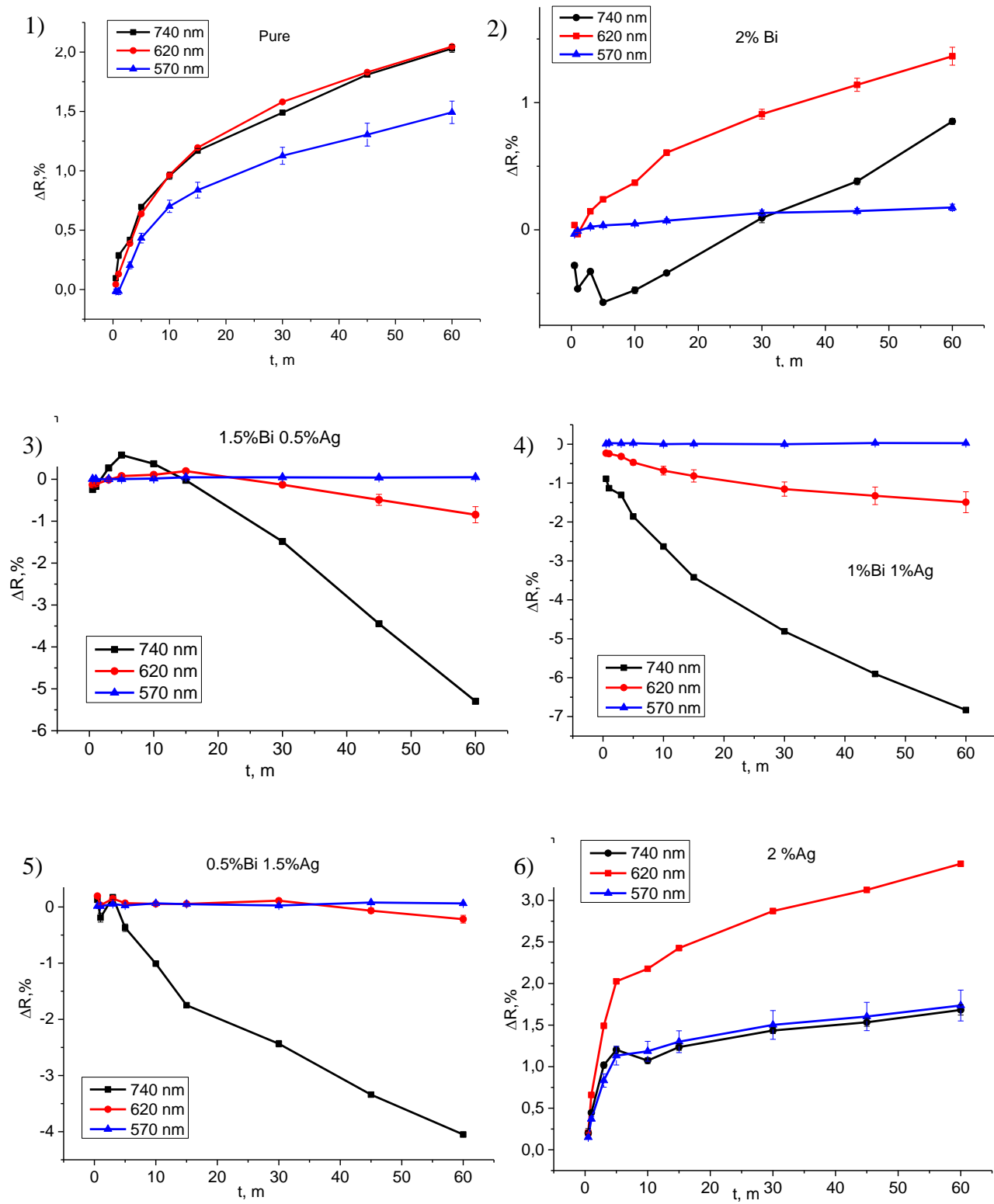
**Рис. 18.** Образец  $\text{CsPbBr}_3$ , допированный 0.5%Ag 1.5%Bi. 1) Разностные спектры диффузного отражения после засветки в течение 30 с - 60 мин; 2) Кинетика фотоиндуцированного окрашивания образца; 3) Разностные спектры диффузного отражения в течение фотоотжига после 60 минут возбуждения светом; 4) Кинетика фотоотжига образца





**Рис. 19.** Образец CsPbBr<sub>3</sub>, допированный 2%Bi. 1) Разностные спектры диффузного отражения после засветки в течение 30 с - 60 мин; 2) Кинетика фотоиндуцированного окрашивания образца; 3) Разностные спектры диффузного отражения в течение фотоотжига после 60 минут возбуждения светом; 4) Кинетика фотоотжига образца

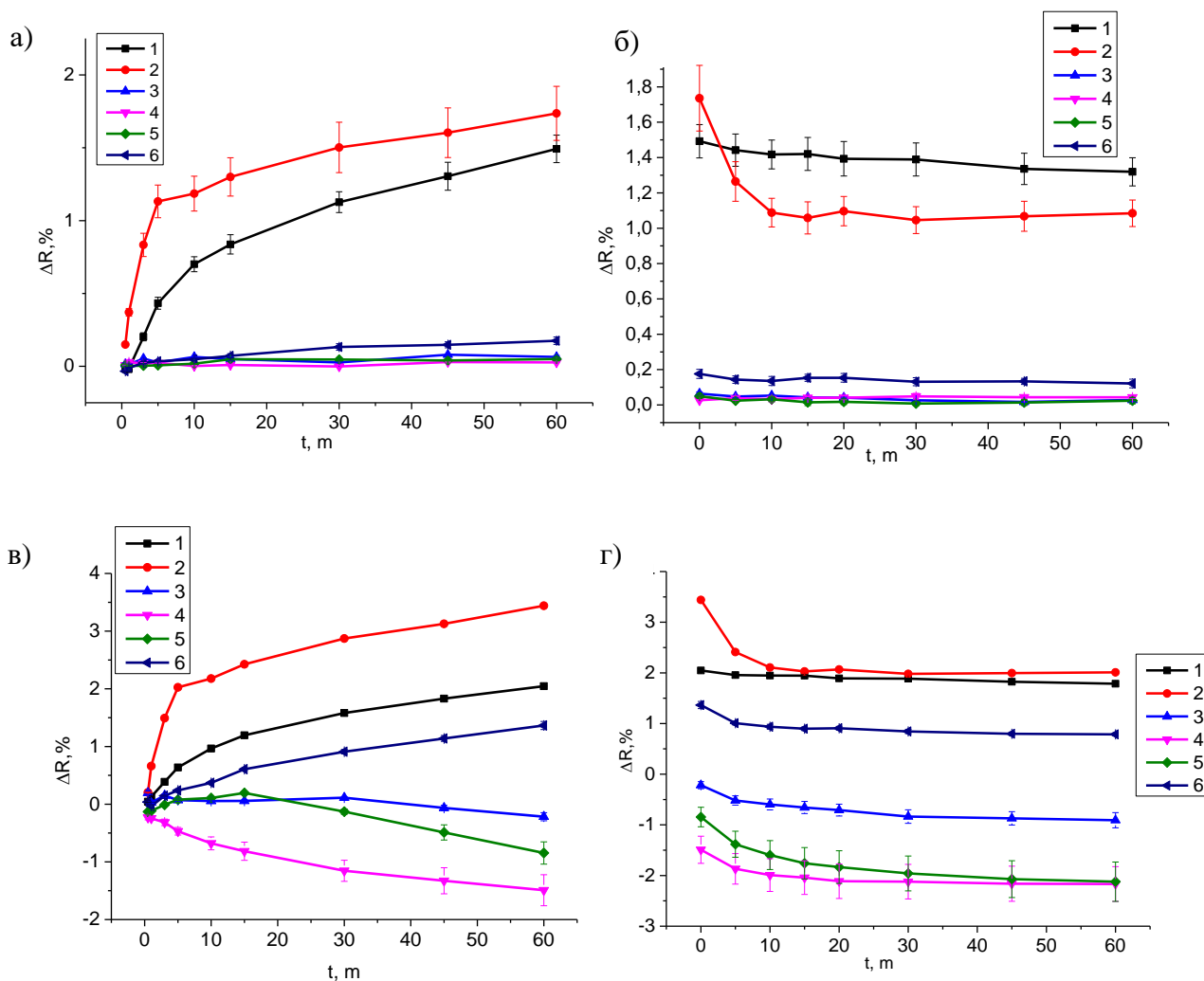
На рисунке 20 представлены кинетики окрашивания каждого образца. Обратим внимание на то, что в чистом CsPbBr<sub>3</sub> и CsPbBr<sub>3</sub>, допированном 2%Ag, характер всех кинетик одинаковый, происходит образование центров окраски на всех длинах волн. В образце, допированном 2%Bi, на длине волны 740 нм происходит сначала быстрое разрушение центров, а затем более медленное, но преобладающее, создание центров окраски; на длине волны 740 нм идёт только образование центров, а на 570 нм видимых изменений нет. В образце, допированном 1.5%Bi 0.5%Ag, в целом происходит только обесцвечивание, но заметно также быстрое и менее интенсивное создание центров на 740 нм и 620 нм.

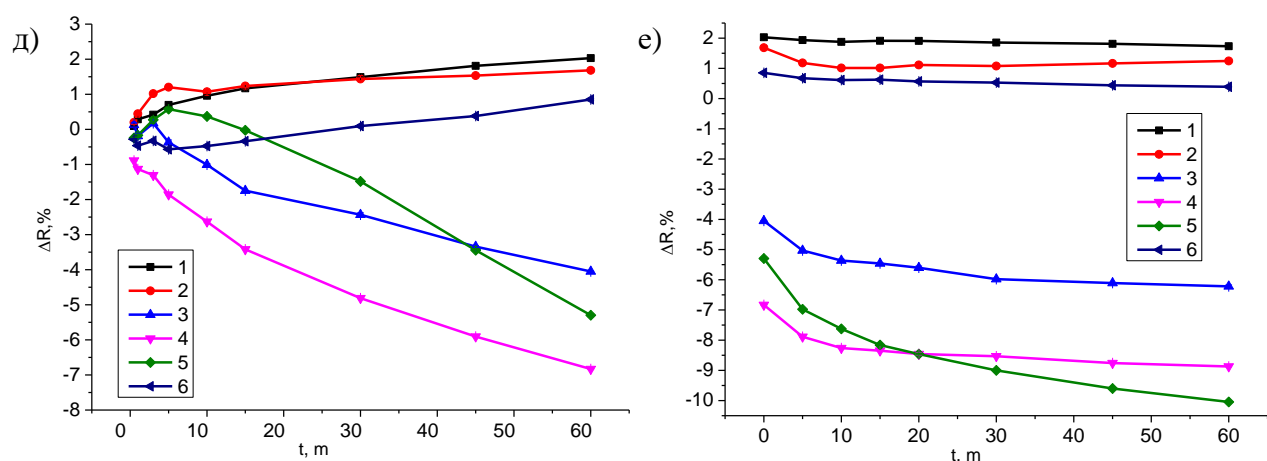


**Рис. 20.** Кинетики окрашивания для образцов: 1 – чистый  $\text{CsPbBr}_3$ , далее допированные образцы 2 (2% Bi), 3 (1.5%Bi, 0.5%Ag), 4 (1%Bi, 1%Ag), 5 (0.5%Bi, 1.5%Ag), 6 (2%Ag)

В содопированном образце 1%Bi 1%Ag заметно только разрушение центров окрашивания. В образце, допированном 0.5%Bi 1.5%Ag, также заметно только разрушение центров в длинноволновой области.

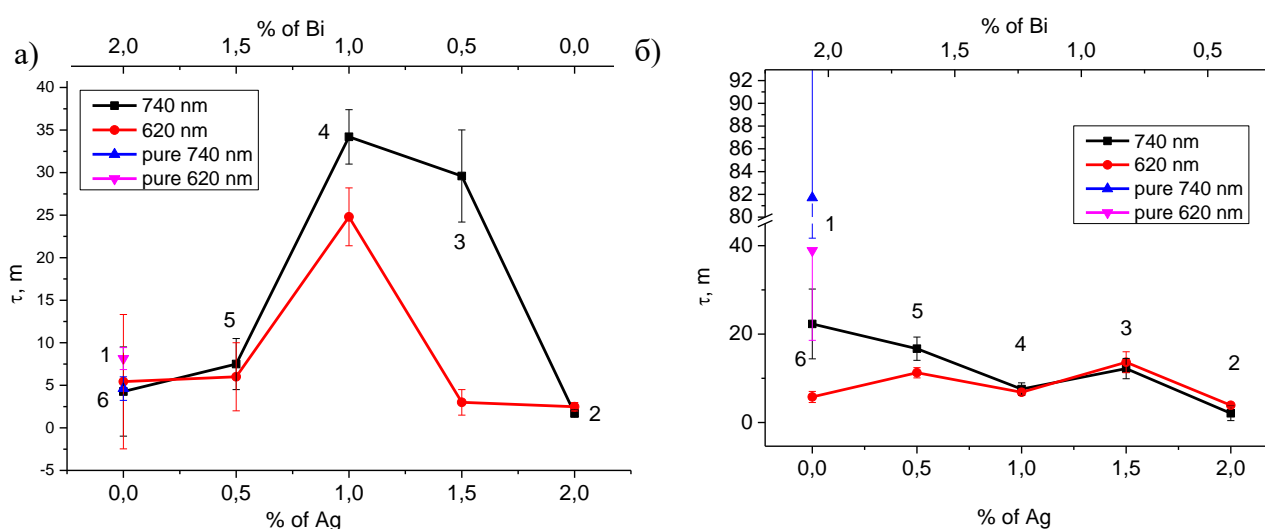
Также для удобства представим на рисунке 21 все кинетики окрашивания и фотоотжига для каждой длины волны в отдельности. В целом, характер фотоотжига во всех случаях сходные, отличается только скорость разрушения центров. Примечательно, что на длине волны 570 нм окрашиваются только чистый образец и монодопированный серебром. Примесь висмута в остальных образцах приводит к исчезновению собственных дефектов, поглощающих в области длины волны 570 нм.





**Рис. 21.** Кинетики окрашивания (а, в, д) и фотоотжига (б, г, е) на длинах волн 570 нм (а, б), 620 нм (в, г) и 740 нм (д, е) для образцов: 1 – чистый CsPbBr<sub>3</sub>, далее допированные образцы 2 (2% Ag), 3 (0.5% Bi, 1.5% Ag), 4 (1% Bi, 1% Ag), 5 (1.5% Bi, 0.5% Ag), 6 (2% Bi).

Аппроксимация кинетик окрашивания и фотоотжига экспоненциальными функциями согласно модели, изложенной в пункте 2.4.2., даёт значения постоянных времён окрашивания и обесцвечивания, по которым можно оценить скорость создания и разрушения центров окраски. На рисунке 22 показаны зависимости постоянных времён окрашивания и обесцвечивания в зависимости от концентрации примеси на рисунке 22.



**Рис. 22** Зависимость постоянного времени окрашивания (а) и фотоотжига (б) от концентрации допанта. Образцы: 1 – чистый CsPbBr<sub>3</sub>, далее допированные образцы 2 (2% Ag), 3 (0.5% Bi, 1.5% Ag), 4 (1% Bi, 1% Ag), 5 (1.5% Bi, 0.5% Ag), 6 (2% Bi).

Обратим внимание на то, что наибольшие значения постоянного времени окрашивания принадлежат содопированному образцу 1%Ag, 1%Bi. Можно предположить, что в этом образце происходит близкая к полной компенсация примесных дефектов и собственных дефектов чистого образца, и образование центров окрашивания становится менее выгодным, чем в чистом и монодопированных образцах. Причём в содопированных образцах более сильным процессом является разрушение изначально существующих центров окраски ( $D_0$  в рамках модели), что можно объяснить компенсацией глубоких центров примесями. Схожие значения постоянных времён отжига может говорить о том, что дефекты, участвующие в окрашивании и отжиге, одинаковы для всех образцов, Таким образом изменение постоянных времён окрашивания вызвано не изменением типов ловушек, участвующих в окрашивании, а тем, что в образцах различаются стационарные концентрации носителей заряда ( $\tau = \frac{1}{p+q}$ ,  $p = k_f^e [n_e]$ ,  $q = k_d^h [n_h]$ ,  $\tau$  увеличивается,  $k_f^e$  и  $k_d^h$  не изменяются, следовательно, меняются  $[n_e]$  и  $[n_h]$ ).

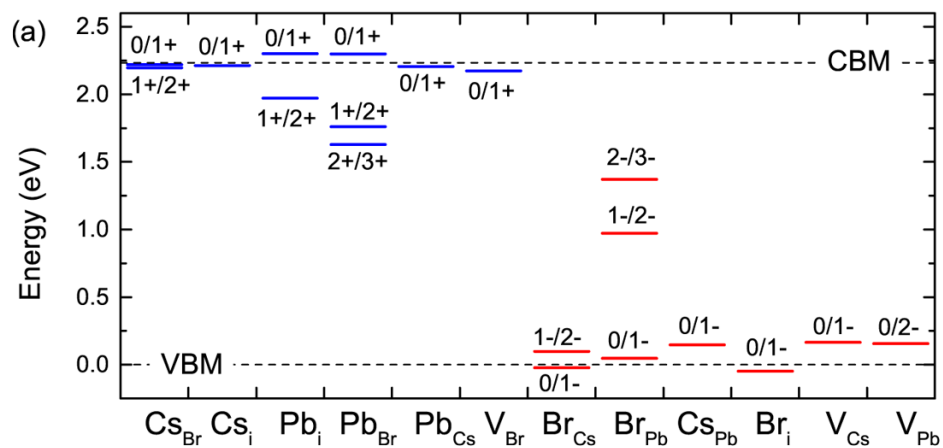
Учитывая то, что при фотоотжиге остаётся только процесс разрушения центров окрашивания, постоянная времени обесцвечивания зависит только от вероятности разрушения центров окрашивания  $\tau = \frac{1}{q}$ . Можно предполагать, что основным путём разрушения центров окрашивания является термоионизация электронных ловушек за счёт колебания кристаллической решётки. Частота актов термоионизации  $\nu$  зависит от частоты колебания кристаллической решётки  $\nu_0$  (величина порядка  $10^{12} \text{ c}^{-1}$ ), энергии активации ловушки  $E_a$  и температуры  $T$ , и описывается уравнением (22)

$$\nu = \nu_0 e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (22)$$

Таким образом, сделав переход от частоты актов к характеристическому времени термоионизации  $\tau = \frac{1}{\nu}$  и прологарифмировав выражение (22),

можно оценить энергию активации ловушки  $E_a$  по постоянному времени обесцвечивания. В среднем,  $\tau = 600$  с,  $\tau_0 = 10^{12}$  с,  $kT=0.025$  эВ при комнатной температуре. Следовательно,  $E_a \approx 0.5$  эВ, и максимальная оценочная глубина ловушек, участвующих в окрашивании и обесцвечивании, имеет порядок 0.5 эВ.

Для удобства восприятия построена схема компенсации собственных дефектов  $\text{CsPbBr}_3$  примесями в виде зонной структуры. На рисунке 23 представлена зонная схема, взятая из статьи [14], на которой отображены теоретически рассчитанные уровни энергии собственных точечных дефектов  $\text{CsPbBr}_3$ . Дефекты обозначены следующим образом: вакансии ( $V_{\text{Cs}}$ ,  $V_{\text{Pb}}$ ,  $V_{\text{Br}}$ ), атомы замещения ( $\text{Cs}_{\text{Br}}$  – цезий в позиции брома,  $\text{Cs}_{\text{Pb}}$  – цезий в позиции свинца,  $\text{Pb}_{\text{Cs}}$  – свинец в позиции цезия,  $\text{Pb}_{\text{Br}}$  – свинец в позиции брома,  $\text{Br}_{\text{Pb}}$  – бром в позиции свинца,  $\text{Br}_{\text{Cs}}$  – бром в позиции цезия) и межузельные атомы ( $\text{Cs}_i$ ,  $\text{Pb}_i$ ,  $\text{Br}_i$ ). Цифры рядом с уровнями энергии означают возможные зарядовые состояния дефекта.



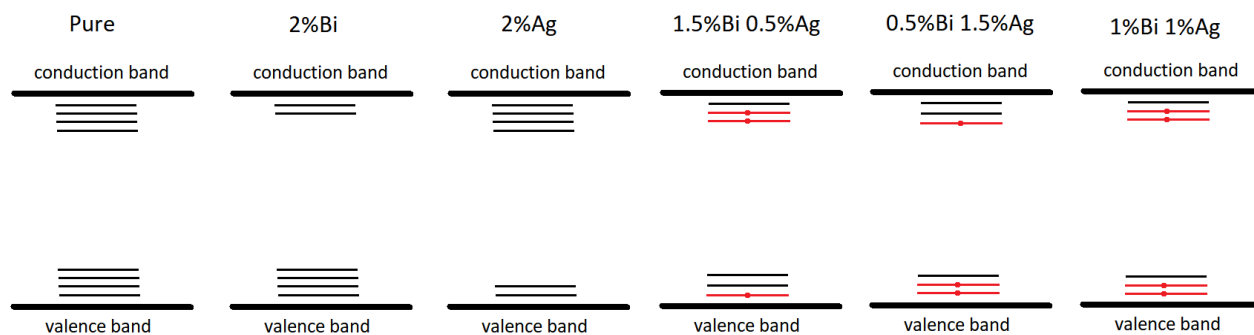
**Рис. 23.** Уровни энергии собственных дефектов в запрещенной зоне  $\text{CsPbBr}_3$ .

Исходя из условий синтеза (избыток Br вследствие растворения солей в  $\text{HBr}$ ) и условий стабильности кристаллической решётки наложены ограничения на возможные собственные дефекты  $\text{CsPbBr}_3$ .

Маловероятны встраивания катиона в регулярные позиции аниона и наоборот. При этом маловероятны дефекты  $Cs_{Br}$  и  $Pb_{Br}$ , которые подразумевают встраивание катиона в бромные вакансии, вероятность образования которых очень низка из-за избытка брома. С точки зрения того, что в растворе  $PbBr_2$  в  $HBr$  свинец уже находится в октаэдрической координации (окружён 6 анионами  $Br$ ) [19], встраивание ионов в позицию свинца (дефекты  $Cs_{Pb}$  и  $Br_{Pb}$ ) невозможно, ведь в таком случае не будет сформирован октаэдр из анионов  $Br^-$ , который затем вместе с катионом  $Cs^+$  и выстраивают кристаллическую структуру перовскита. Таким образом, более вероятными собственными дефектами в  $CsPbBr_3$  являются:  $Cs_i$ ,  $Pb_i$ ,  $Br_i$ ,  $V_{Cs}$ ,  $V_{Pb}$ .

На рисунке 24 представлена предполагаемая схема компенсации дефектов. В зонной схеме, соответствующей чистому образцу  $CsPbBr_3$ , отображены собственные дефекты глубиной не более 0.5 эВ – неглубокие электронные и неглубокие дырочные. В чистом и монодопированных образцах преобладает фотоокрашивание при засветке (эти свободные изначально ловушки отмечены черным). Введение чистого висмута стабилизирует ловушки, проявляющиеся на 570 нм (например,  $Pb_i$ ), и компенсирует часть менее глубоких электронных ловушек (например,  $Cs_i$ ). Введение чистого серебра стабилизирует неглубокие дырочные ловушки (например,  $V_{Pb}$ ,  $V_{Cs}$ ).

В содопированных образцах более активным является разрушение центров окрашивания. Это означает, что изначально в образце находится много уже существующих центров окрашивания (обозначены красными линиями с точкой), больше чем число насыщения ( $D_0 > D_e^-(t = \infty)$ ). В образце 1.5%  $Bi$ , 0.5%  $Ag$  будет больше электронных изначально существующих ловушек, в образце 0.5%  $Bi$ , 1.5%  $Ag$  будет больше дырочных, а в 1%  $Bi$ , 1%  $Ag$  примерно одинаково, при этом будет большая скомпенсированность примесных и собственных дефектов.



**Рис. 24.** Предложенная схема компенсации собственных дефектов CsPbBr<sub>3</sub> примесями Bi,Ag. Черными линиями отмечены уровни пустых ловушек, красными с точкой – изначально существующих центров окрашивания.



## 5. Выводы

В результате выполненного исследования сделаны следующие выводы:

1. Получены образцы  $\text{CsBi}_{0.02x}\text{Ag}_{0.02(1-x)}\text{Pb}_{0.98}\text{Br}_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) и чистый  $\text{CsPbBr}_3$ . Согласно данным рентгеновского дифракционного анализа, образцы кристаллизуются в фазу перовскита. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтвердили встраивание примесей в решётку.
2. Продемонстрировано влияние примесей на спектры диффузного отражения образцов и фотоиндуцированное дефектообразование. Внесение примесей не влияет на истинную ширину запрещённой зоны образцов. В монодопированных образцах происходит окрашивание при фотовозбуждении ( $\Delta D > 0$  при  $N_0 \left(\frac{p}{p+q}\right) > D_0$ ), в содопированных – обесцвечивание образцов ( $\Delta D < 0$  при  $N_0 \left(\frac{p}{p+q}\right) < D_0$ ). Характер кинетик окрашивания и обесцвечивания свидетельствует об изменении стационарных концентраций фотоносителей при введении примесей при неизменности типа ловушек, участвующих в фотоиндуцированном дефектообразовании.
3. Допирование и содопирование являются методом управления собственными дефектами перовскита. Донорная примесь может компенсировать собственные электронные ловушки полупроводника, а акцепторная – дырочные. Изменяя количество и соотношение разных примесей, можно управлять оптическими свойствами материала в разных областях спектра и влиять на электронный состав дефектов.

## 6. Литература

- [1] V. A. Milichko *et al.*, “Solar photovoltaics: current state and trends,” *Uspekhi Fiz. Nauk*, vol. 186, no. 8, pp. 801–852, 2016.
- [2] A. L. A. Martí, “Next Generation Photovoltaics: High Efficiency through Full Spectrum Utilization,” (*Series Opt. Optoelectron.*, p. 136, 2003.
- [3] M. a. Green, *Third generation photovoltaics: advanced solar energy conversion*, vol. 10. 2006.
- [4] P. Reinhard, S. Buecheler, and A. N. Tiwari, “Technological status of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>-based photovoltaics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 119, pp. 287–290, 2013.
- [5] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, “The emergence of perovskite solar cells,” *Nature Photonics*, vol. 8, no. 7. pp. 506–514, 2014.
- [6] В. С. Урусов, “Теоретическая Кристаллохимия,” p. 275, 1987.
- [7] T. Baikie *et al.*, “Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> for solid-state sensitised solar cell applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 18, p. 5628, 2013.
- [8] T. C. Sum and N. Mathews, “Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 2518–2534, 2014.
- [9] T.-B. Song *et al.*, “Perovskite solar cells: film formation and properties,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9032–9050, 2015.
- [10] S. Yamanaka *et al.*, “Electronic structures and chemical states of methylammonium lead triiodide thin films and the impact of annealing and moisture exposure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 16, p. 165501, 2018.
- [11] N. J. Jeon *et al.*, “Compositional engineering of perovskite materials for

- high-performance solar cells,” *Nature*, vol. 517, no. 7535, pp. 476–480, 2015.
- [12] D. Wang, M. Wright, N. K. Elumalai, and A. Uddin, “Stability of perovskite solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 147, pp. 255–275, 2016.
- [13] R. E. Beal *et al.*, “Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 5, pp. 746–751, 2016.
- [14] J. Kang and L. W. Wang, “High Defect Tolerance in Lead Halide Perovskite CsPbBr<sub>3</sub>,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 2, pp. 489–493, 2017.
- [15] L. A. Frolova, D. V. Anokhin, K. L. Gerasimov, N. N. Dremova, and P. A. Troshin, “Exploring the Effects of the Pb<sup>2+</sup> Substitution in MAPbI<sub>3</sub> on the Photovoltaic Performance of the Hybrid Perovskite Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 21, pp. 4353–4357, 2016.
- [16] Kubelka and Munk, “The Kubelka-Munk Theory of Reflectance,” *Zeit. Für Tekn. Physik*, vol. 12, p. 593, 1931.
- [17] A. Tauc, J., Grigorovici, R., vancu, “Tauc J Phy. stat. sol. 15, 627 (1966).pdf,” *Materials Research Bulletin*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, 1966.
- [18] L. Shaitanov *et al.*, “UV-induced formation of color centers in dispersed TiO<sub>2</sub> particles: Effect of thermal treatment, metal (Al) doping, and adsorption of molecules,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 354, pp. 33–46, 2017.
- [19] W. Zhang *et al.*, “Ultrasmooth organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 6, 2015.

## **7. Благодарности**

Выражаю благодарность ресурсным центрам: «Физические методы исследования поверхности», «Рентгенодифракционные методы исследования» за возможность проведения эксперимента, анализ образцов и обработку полученных данных.

Отдельно хочу сказать спасибо д. ф-м. н., проф. Емелину Алексею Владимировичу за организацию рабочего процесса и полезные советы в ходе выполнения работы, к.х.н., с. н. с. Мурашкиной Анне Андреевне за помощь в проведении эксперимента, а также д. ф-м. н., проф. Рябчуку Владимиру Константиновичу за помощь в освоении нового материала.