

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ МАЛЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ
АМИНОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ
И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ**

**В.С. Будник, инженер-химик, И.А. Кашко, научный сотрудник,
В.А. Лабунюк, д-р техн. наук, проф., главный научный сотрудник**
*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь*

В данной статье показаны результаты исследований металлоорганического галогенплюмбатного йодного перовскита до и после включения в его состав аминоксодержащих соединений (алкиламмониевых йодидов) с различным типом углеродного заместителя. Модификация малыми концентрациями солей (10 г/л) приводит к поверхностным и оптическим изменениям при исследовании перовскитных образцов. В зависимости от конкретного соединения, которым был допирован исходный перовскит, выявляются изменения в структуре поверхности плёнок, выраженные в наличии перовскитных микрокристаллов либо зёрен разного размера, а также в характере промежутков между ними. Оптические свойства определяются варьированием значений светопоглощения и светопропускания в зависимости от аминного допанта, включённого в первоначальный перовскитный прекурсор.

Ключевые слова: перовскит; допирование; алкиламмониевые йодиды; светопоглощение; светопропускание; видимый спектр.

Традиционная энергетика уже сейчас сталкивается с исчерпанием своих классических сырьевых запасов. Главная причина такого явления – ограниченность ископаемых энергетических природных ресурсов. Сохранять высокие темпы прироста производства электроэнергии путём использования лишь традиционных ископаемых источников энергии с годами становится всё сложнее. Загрязнение окружающей среды продуктами сгорания и переработки ископаемых источников энергии, главным образом, нефтепродуктов и каменного угля, является причиной ухудшения экологической обстановки на Земле. Уже при современных масштабах производства энергии возможны необратимые изменения климата, одним из самых существенных из которых является глобальное потепление. Такими негативными тенденциями и обусловлен возрастающий интерес к возобновляемым и неисчерпаемым источникам энергии, широкое использование которых в будущем не станет причиной нарушения земного экологического баланса [1].

Когда речь заходит об энергетике, базирующейся на возобновляемых источниках энергии (альтернативной энергетике), то в первую очередь говорят именно про солнечную энергетику. Учёные уже давно пришли к разработке эффективных средств для преобразования солнечной энергии в электрическую, так как такой тип энергии никак

не связан с загрязнением окружающей среды и нарушением теплового баланса планеты. Повышенный интерес к фотоэлектрическому методу преобразования энергии объясняется реальной возможностью создания стабильных в эксплуатации, дешёвых и высокоэффективных солнечных элементов, что обуславливает перспективность использования материалов [2].

Материалы на основе гибридных органических перовскитов являются перспективными материалами для применения в солнечной энергетике и оптоэлектронике благодаря уникальному набору оптоэлектронных свойств, включая высокую подвижность электронов и дырок ($> 200 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$), большую длину свободного пробега носителей заряда (10^{-1} – 10^{-2} мкм), высокий коэффициент поглощения видимого излучения (10^4 – 10^5 см^{-1}), низкую концентрацию дефектов (10^9 – 10^{10} см^{-3}), а также возможность варьировать ширину запрещённой зоны в широких пределах (1,5–2,3 эВ) путём изменения соотношения I/Br в составе [3].

В выполненном эксперименте изучалось воздействие модифицирования перовскитного металлоорганического материала аминными соединениями, имеющими различные радикальные заместители, на морфологию и оптические свойства плёнок. Использовались добавки аммиака, диэтиламина, моноэтаноламина, анилина, этилендиамина, концентрации которых равны 10 г/л. Плёнки толщиной 0,5–0,8 мкм были получены методом центрифугирования, затем отжигались при $T=100^\circ\text{C}$ в течение 5 минут. Жидкофазный прекурсор перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ получали смешиванием иодида метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ с иодидом двухвалентного свинца PbI_2 в молярном соотношении 1:1 в диметилформамиде, необходимые амины в виде иодидаммониевых солей добавляли в нужных количествах при перемешивании небольшими порциями. Концентрация йодного перовскита в диметилформамиде составляет 120 г/л. Структуру полученных покрытий исследовали на оптическом микроскопе МКИ-2М при увеличении $\times 500$. Изображения образцов сохранялись на компьютер при помощи цифровой камеры DCM-310. Оптические параметры (светопропускание и поглощение) исследовали при помощи спектрофотометра MC-122 в области длин волн 380–1000 нм.

В первоначальном перовските плёнка имеет чёрный цвет. Обнаруживаются крупные кристаллиты в форме неправильного шестиугольника. Кристаллиты вогнуты в центре, обладают размерами от 8,14 до 23,56 мкм (средний размер 15,70 мкм) (рис. 1, а). Введение соли аммония NH_4I приводит к уменьшению размеров кристаллитов до 3,12–13,86 мкм со средним размером 4,71 мкм, размеры округлых зёрен составляют 550–790 нм (рис. 1, б). Пустоты между частицами уменьшаются в размерах и увеличиваются количественно. Чёрный цвет плёнок сохраняется. Добавление диэтиламмониевой соли $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{I}$ приводит к изменению оттенка плёнки на тёмно-жёлтый и появлению мелкозернистых образований диаметром 18–27 мкм со средним размером зерна 1,0 мкм (рис. 1, в). При добавлении моноэтаноламмония иодида $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{I}$ плёнки приобретают жёлто-оранжевый цвет и аморфную структуру с образованием немногочисленных продолговатых тонких кристаллитов длиной 6,38–15,32 мкм, появляются пустоты в плёнке (рис. 1, г). Допирование йодных перовскитов соединением анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{I}$ способствует сохранению чёрного цвета плёнок, но значительно меняет характер

образования перовскитных частиц: вместе с зёрнами образуются и кристаллиты в форме снежинок размерами 10,0–63,8 мкм (средний размер 41,10 мкм), сохраняется тенденция к образованию промежутков между частицами (рис. 1, *д*).

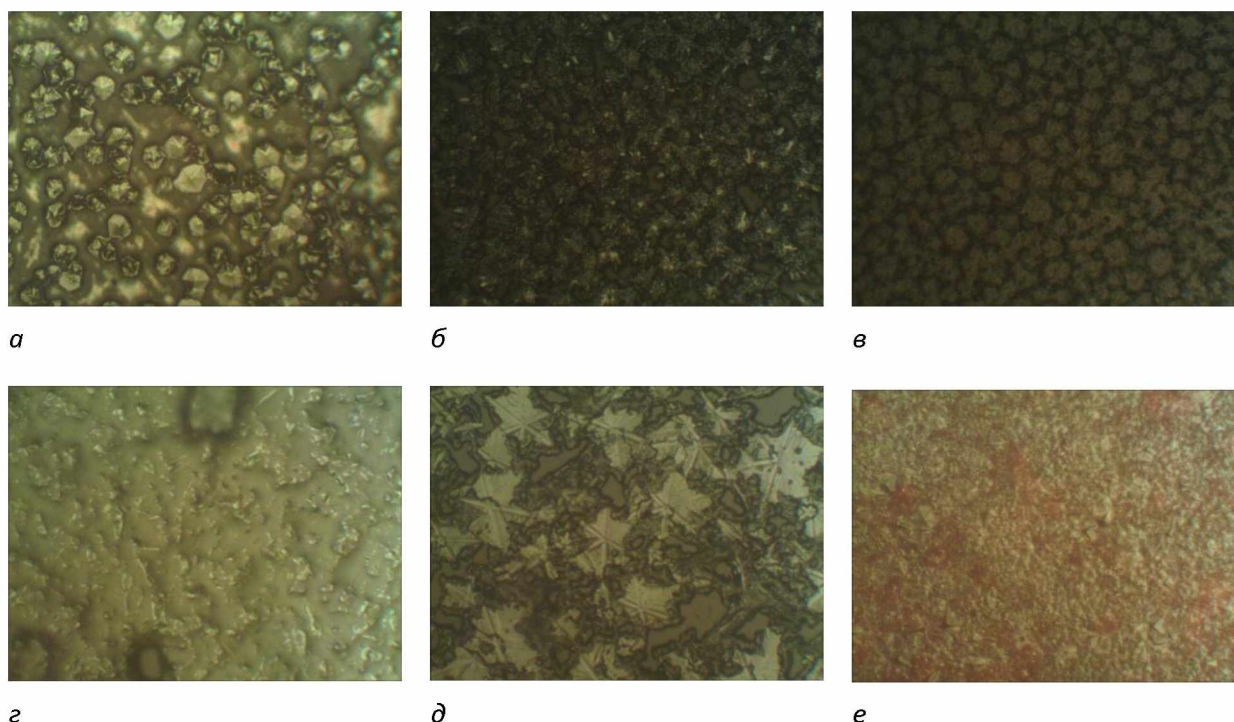


Рисунок 1. – Внешний вид кристаллитов йодных перовскитов без добавок (*а*), с добавлением солей аммония (*б*), диэтиламмония (*в*), моноэтаноламмония (*г*), фениламмония (*д*), этилендиаммония (*е*)

При внедрении этилендиаммония диодида $\text{I}(\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)\text{I}$ образуется сплошное кристаллическое покрытие тёмно-бордового цвета, где многоугольные частицы различной формы содержат углубление в центре. Размеры частиц разбросаны в широком диапазоне 2,30–17,70 мкм (рис. 1, *е*).

При изучении светопоглощения шести вышеописанных образцов наблюдается значительное увеличение показателя от (по сравнению с исходным перовскитом, наибольший показатель поглощения которого равен 0,94) до 1,25 а. е. при модификации аммонийным соединением. Происходит небольшое сужение кубооктаэдрической кристаллической решётки перовскита из-за меньшего размера молекулы аммиака по сравнению с метиламином и характером промежутков между кристаллитами (рис. 2, 1–2). При включении диэтиламмониевой соли выявляются как незначительный перегиб при 598 нм (оранжевая область), так и ярко выраженный после 764 нм (инфракрасная область) (рис. 2, 3), показатель поглощения. Подобные изменения происходят за счёт расширения решётки перовскита двумя этильными группами диэтиламина. Показатель поглощения по сравнению с предыдущими материалами снижен незначительно и не превышает отметку в 1,29 а. е., что связано с уменьшением зернистых агрегатов и увеличением пустот между ними, которые и ответственны за поглощение излучения. Резкое и значительное падение (1,07 а. е. и ниже, вплоть до 0,64 а. е.) при добавлении в состав

перовскита четвертичной моноэтаноламмониевой соли объясняется наличием крупных аморфных зон в покрытии и последующим ухудшением его качества (рис. 2, 4). Обнаружены два перегиба при 404 и 432 нм, расположенные в фиолетовой области спектра. Наивысшее поглощение для такого случая наблюдается в области спектра 380–560 нм (фиолетовая и зелёная области спектра), затем непрерывно понижается в остальной области спектра из-за расширения перовскитной кристаллической решётки за счёт увеличенного размера катиона моноэтаноламмония по сравнению с метиламмониевым. Для перовскита с содержанием катиона фениламмония показатель поглощения непрерывно понижается на всей области спектра, самые высокие показатели (1,60–1,67 а. е.) обнаружены в фиолетовой области спектра при 380–400 нм. Подобные изменения в спектральных характеристиках данного перовскита происходят из-за сильного расширения кристаллической решётки перовскита при помощи сравнительно больших размеров бензольного кольца молекулы анилина (рис. 2, 5). Для добавки этилендиамина перегибы в сторону уменьшения показателя поглощения, не превышающего 1,20 а.е., наблюдаются при длинах волн 565 – 610 нм (жёлтый и оранжевый диапазоны) (рис. 2, 6).

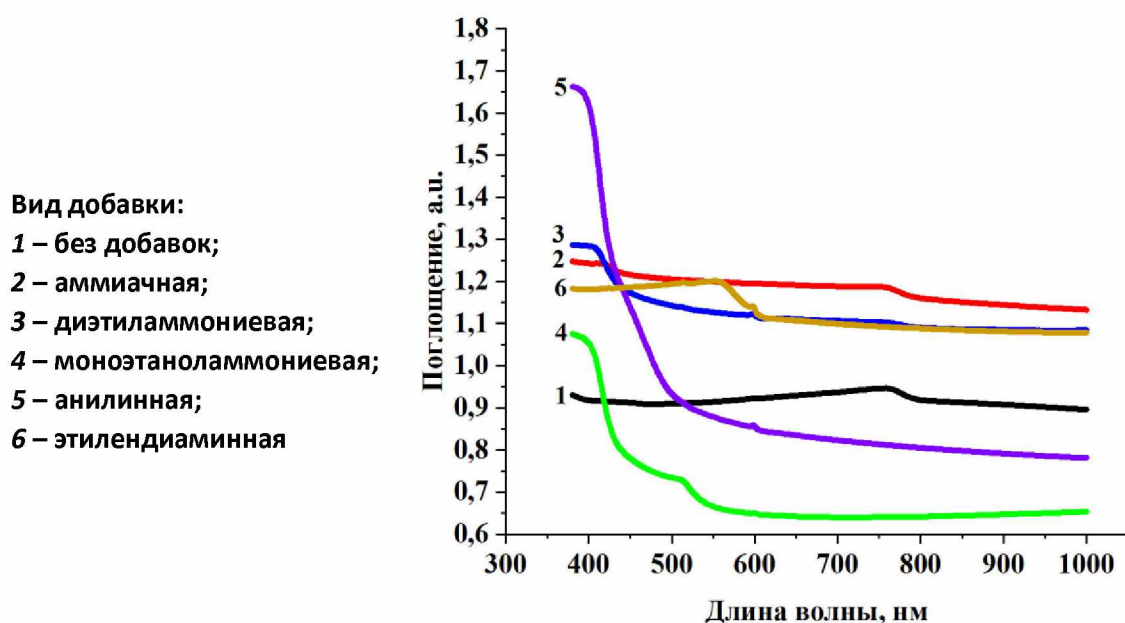


Рисунок 2. – Спектры поглощения перовскитов с добавлением алкиламмониевых солей в концентрации 10 г/л

Выявлено понижение пропускания при всех типах допантов, кроме случаев с анилином и моноэтаноламином (рис. 3, 1–6).

Наибольшее пропускание обнаружено для йодида моноэтаноламмониевого катиона из-за аморфного характера его покрытия (рис. 3, 4). Для модифицированных перовскитов (кроме этилендиаминового) выявлена закономерность в виде резкого повышения процента пропускания после 410 нм (фиолетовый спектр), совсем небольшое уменьшение отмечается при 598 нм (оранжевая область) (рис. 3, 2–5). Для этилендиаминового соединения повышающие перегибы обнаружены при 558 и 608 нм (зелёный и оранжевый диапазоны соответственно) (рис. 3, 6).

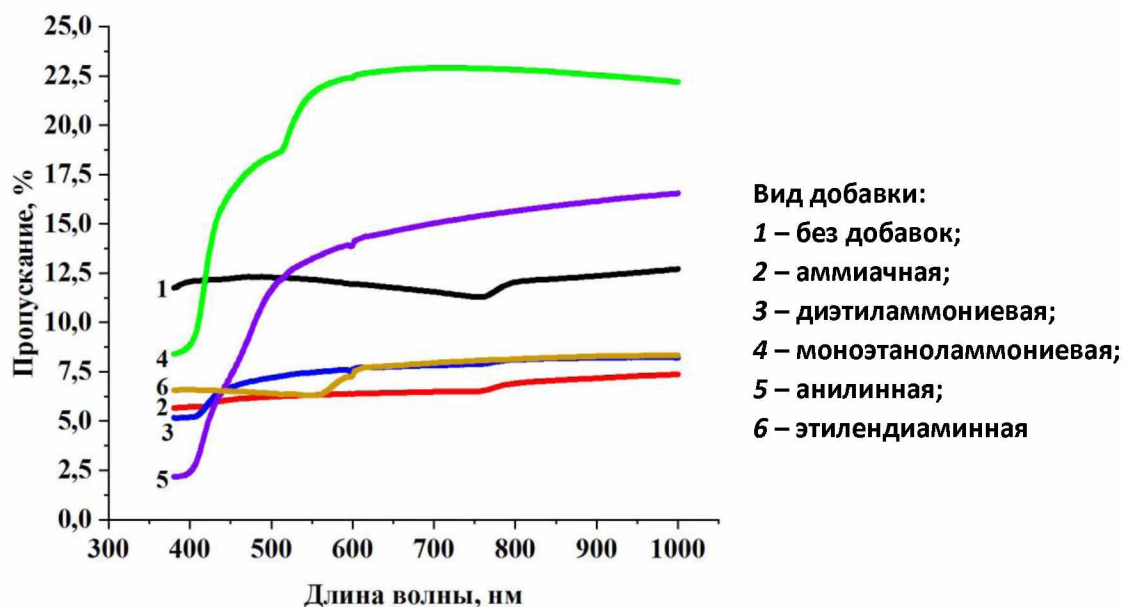


Рисунок 3. – Спектры пропускания перовскитов с добавлением алкиламмониевых солей в концентрации 10 г/л

Таким образом, установлено, что наибольшее поглощение достигается при внедрении анилинного включения (1,25–1,67 а. у. в диапазоне длин волн 380–450 нм, что соответствует фиолетовой и синей областям спектра) и диэтиламинового (1,20–1,25 а. у. в остальном диапазоне видимого излучения), наименьшее – при допировании моноэтаноламмониевым соединением (1,07 а.у. и менее). Наименьшее пропускание достигается при введении диэтиламмония иодида, наибольшее – при добавлении моноэтаноламмония, аморфный характер поверхности с которым сильно ухудшает оптические характеристики покрытия.

Зернистая структура поверхности достигается за счёт введения иодидов аммиака и диэтиламина, остальные соединения способствуют образованию кристаллитов. Внедрение соли анилина в состав перовскита способствует получению смешанного типа покрытия, содержащего зёрна и крупные кристаллиты, окружённые пустотами. Качественные равномерные плёнки (без аморфных включений и промежутков между структурными элементами, которые пропускают солнечный свет без его преобразования в электрическую энергию), пригодные для дальнейшего использования в солнечной энергетике, получаются при этилендиаминовом допировании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sen, Z. Solar energy in progress and future research trends / Z. Sen // Progress in Energy & Combustion Science. – 2004. – Vol. 30, № 4. – P. 367.
2. McNelis. B. The Photovoltaic Business: Manufactures and Markets. / B. McNelis // Series on Photoconversion of Solar Energy. – 2001. – №1. – P. 713.
3. Korshunova, K. Thermodynamic stability of mixed Pb:Sn methyl-ammonium halide perovskites / K. Korshunova [et al.] // Phys. Status Solidi Basic Res. –2016. – Vol. 253, № 10. – P. 1907–1915.