

ВЛИЯНИЕ ВНЕДРЕНИЯ АЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ

В. С. Будник, А. К. Тучковский

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Беларусь, e-mail: valeria.budnik@mail.ru*

В данной статье подробно описываются исследования металлоорганического йодсодержащего галогенплюмбатного перовскита до и после внедрения в его структуру йодидов алкиламмониевых солей с различным строением углеродного скелета. При допировании йодных перовскитов малыми концентрациями йодидных аминоксодержащих добавок (5 г/л) обнаруживаются изменения в характере поверхности и оптических свойствах. В зависимости от типа азотсодержащего катиона, выступающего в

качестве допирующего компонента, обнаруживаются те или иные преобразования в морфологии, выраженные в образовании перовскитных кристаллитов либо зёрен в широком размерном диапазоне, а также в размерах и расположении промежутков между перовскитными структурами. Варьирование оптических свойств выражается в изменении показателей светопоглощения и светопропускания в зависимости от внедряемого в исходную структуру перовскита аминного соединения.

Ключевые слова: перовскитные плёнки; кристаллиты; алкиламмониевые соли; светопоглощение; светопропускание; видимый спектр.

THE INFLUENCE OF ALKYLAMMONIUM SALTS INTRODUCTION ON THE PROPERTIES OF ORGANOMETALLIC PEROVSKITES

V. S. Budnik, A. K. Tuchkovsky

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovka St., 6,
220013, Minsk, Belarus*

Corresponding author: V. S. Budnik (valeria.budnik@mail.ru)

This article describes in detail the studies of organometallic iodine-containing halogen plumbate perovskite before and after the introduction of alkylammonium salt iodides with different carbon skeleton structures into its structure. When doping iodine perovskites with low concentrations of iodide amine-containing additives (5 g/l), changes in the surface character and optical properties are detected. Depending on the type of nitrogen-containing cation acting as a doping component, certain transformations in morphology are detected, expressed in the formation of perovskite crystallites or grains in a wide size range, as well as in the sizes and arrangement of gaps between perovskite structures. The variation in optical properties is expressed in a change in the light absorption and light transmission indices depending on the amine compound introduced into the original perovskite structure.

Key words: perovskite films; crystallites; alkylammonium salts; light absorption; light transmission; visible spectrum.

ВВЕДЕНИЕ

Внимание учёных и специалистов уже давно привлечено к разработке эффективных средств преобразования солнечной энергии в электроэнергию. Использование этого типа энергии никак не связано с загрязнением окружающей среды и нарушением теплового баланса планеты. Повышенный интерес к фотоэлектрическому методу преобразования энергии обусловлен реальной возможностью создания стабильных в эксплуатации, дешёвых и высокоэффективных солнечных элементов с большим коэффициентом полезного действия [1].

Гибридные галогенплумбатные металлоорганические перовскитные элементы востребованы в фотовольтаике из-за их достаточно простого изготовления, недорогих исходных материалов и относительно высокого коэффициента преобразования энергии. Главными характеристиками, требующими внимательного исследования, являются морфологические и оптические свойства, влияющие на эффективность работы перовскитных элементов [2].

Управляемая кристаллизация имеет практическое значение для получения высококачественных тонких плёнок перовскита с пониженным количеством структурных

дефектов. Электронодонорные химические вещества могут координироваться с катионами свинца и широко используются для контроля роста кристаллитов перовскита. В некоторых исследованиях демонстрируется использование таких доноров, как амины с многоатомным углеводородным скелетом, для морфологической регуляции тонких плёнок трийодоплюмбата метиламмония, однако подобные соединения показали неудовлетворительные результаты [2].

Доноры электронных пар, такие как азот, кислород и сера, связывают катионы металлов в перовскитах. Широкий спектр вышеуказанных доноров в качестве посторонних добавок координируется с катионами свинца и сильно влияет на латеральный рост кристаллитов. Плёнки перовскита, модифицированные N- и O-донорами, показывают более упорядоченную морфологию вместе с повышенной кристалличностью и размером зёрен. Остаточные молекулы пассивируют мелкие дефекты в границах зёрен и приводят к подавлению рекомбинации носителей заряда [3, 4].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В выполненном эксперименте изучалось воздействие допирования аминами, имеющими различные алкильные заместители, на морфологию и оптические свойства плёнок. Использовались добавки аммиака, диэтиламина, моноэтаноламина, анилина, концентрации которых составляли 5 г/л. Плёнки толщиной 0,8–1,0 мкм были получены blade-coating методом, затем отжигались при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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. 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 (видимая часть спектра).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В перовските без добавок плёнка имеет чёрный цвет. Обнаруживаются крупные кристаллиты в форме неправильного шестиугольника. Кристаллиты вогнуты в центре, размерами от 8,14 до 23,56 мкм (средний размер 15,70 мкм) (рис. 1, а). Концентрация йодного перовскита в диметилформамиде составляет 120 г/л.

При добавлении иодида аммония NH_4I в концентрации 5 г/л цвет плёнок сохраняется, но существенно изменяется морфология плёнок. Возникают звёздчатые образования, содержащих продолговатые пластинчатые кристаллиты диаметром от 3,95 до 21,68 мкм и округлые зёрна диаметром 550–790 нм (рис. 1, б). Промежутки между частицами упорядочиваются и становятся замкнутыми. Добавление диэтиламмониевой соли приводит к незначительному осветлению плёнки в сторону тёмно-жёлтого оттенка, при этом содержание 5 г/л приводит к образованию крупных звёздчатых выпуклых кристаллитов размерами 27,67–40,20 мкм (рис. 1, в). При низких концентрациях соли моноэтаноламина образуется сплошная жёлто-оранжевая плёнка с мелкими округлыми зёрнами диаметром 1,00–2,23 мкм, с отдельными образованиями эллипсоидной формы до 3,36 мкм (рис. 1, г). Допирование йодных перовскитов небольшим количеством фениламмониевой соли сохраняет чёрный цвет плёнок, но

значительно меняет характер образования перовскитных частиц. Округлые зёрна диаметром около 1 мкм собраны в ветвящиеся образования размерами 35 мкм и более (рис. 1, *д*). Содержание этилендиаммония диiodида в количестве 5 г/л приводит к появлению кристаллитов в виде листов клевера размерами 9,37–40,42 мкм (средний размер 19–20 мкм) с ярко выраженными пустотами в тёмно-бордовой плёнке (рис. 1, *е*).

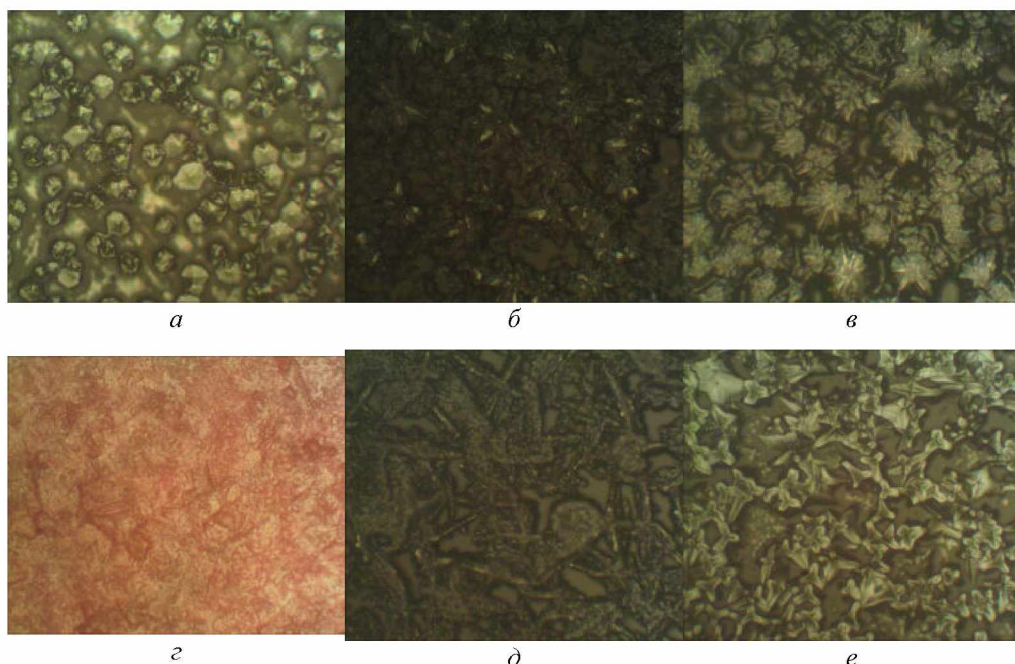
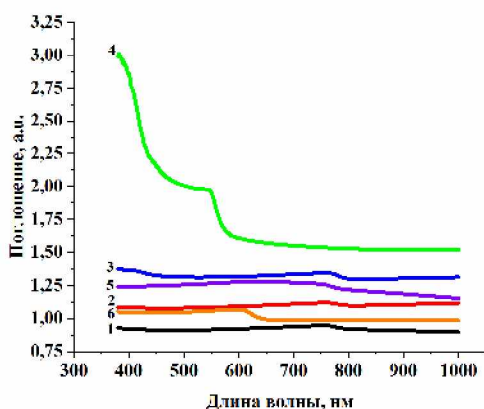


Рис. 1. Внешний вид кристаллитов йодных перовскитов: *а* – без добавок; *б* – с добавлением солей аммония; *в* – диэтиламмония; *г* – моноэтаноламмония; *д* – фениламмония; *е* – этилендиаммония

При изучении светопоглощения шести вышеописанных перовскитных образцов наблюдается незначительное увеличение поглощения света при добавлении аммиачной соли с максимальными значениями при 750 нм (красная область спектра) (рис. 2, 1–2). Это связано с незначительным сужением кубооктаэдрической кристаллической решётки перовскита за счёт меньшего размера молекулы аммиака по сравнению с метиламином и характером промежутков между кристаллитами. При модификации с помощью иодида диэтиламмония выявлено резкое повышение светопоглощения (рис. 2, 3). Это связано с увеличением кристаллитных агрегатов и уменьшением пустот между ними, которые и отвечают за поглощение света. Выявлен как незначительный перегиб при 598 нм (оранжевая область), так и ярко выраженный после 764 нм (инфракрасная область), что связано с расширением кристаллической решётки перовскита двумя алкильными группами диэтиламина. При модификации с помощью моноэтаноламмония иодида выявлены наибольшие показатели поглощения, что связано с отсутствием пустот в плёнке (рис. 2, 4). Показатель поглощения в таком случае падает до перегиба при 546 нм (зелёная область видимого спектра),

затем проходит через второй перегиб при 582 нм (жёлтый диапазон) и остаётся неизменным на дальнейшей области видимого спектра. Наивысшее поглощение будет в области спектра 380–560 нм (фиолетовая и зелёная области спектра), затем непрерывно понижается в остальной области спектра из-за расширения решётки перовскита за счёт большего размера катиона моноэтаноламмония по сравнению с метиламмониевым. Для концентрации фениламмония иодида 5 г/л наивысшее поглощение обнаружено при 598–640 нм (оранжевая и красная области спектра), затем оно монотонно понижается до 1,15 а.е. (рис. 2, 5). Наибольшее повышение поглощения наблюдается при 380–500 нм (фиолетовый и синий области спектра) из-за сильного расширения кристаллической решётки перовскита при помощи больших размеров бензольного кольца молекулы анилина. При допировании этилендиаммониевой солью перегибы в сторону уменьшения показателя поглощения наблюдаются при 606–635 нм (оранжевая область спектра), не превышая значения 1,20 а.е. (рис. 2, 6).



Вид добавки: 1 – без добавок; 2 – аммиачная; 3 – диэтиламмониевая;
4 – моноэтаноламмониевая; 5 – анилиновая; 6 – этилендиамминная

Рис. 2. Спектры поглощения
перовскитов с добавлением аммониевых
солей в концентрации 5 г/л

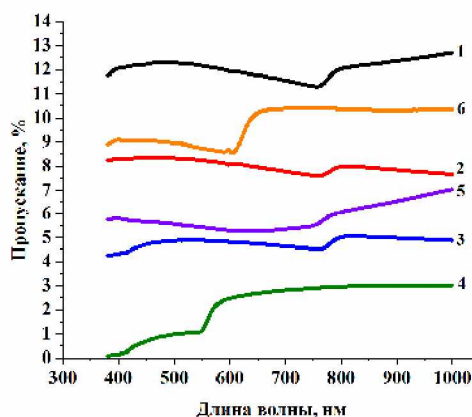


Рис. 3. Спектры пропускания
перовскитов с добавлением аммониевых
солей в концентрации 5 г/л

Для образцов было также исследовано оптическое пропускание. Для концентрации 5 г/л наибольшее пропускание было выявлено для перовскита без добавок, наименьшее – для моноэтаноламмониевого соединения (рис. 3, 1 и 4), для которого после перегибов в области 548–590 нм наблюдался выход на плато. Допирование во всех случаях приводило к понижению пропускания. Для большинства (образцы без добавок, с аммиаком, диэтиламином, анилином) характерны перегибы в области 760–800 нм в инфракрасной области (рис. 3, 1, 2, 3, 5 соответственно). Для этилендиамминового перовскита ярко выраженные перегибы обнаружены при 604–650 нм (оранжевая и красная области), после которых значения показателей пропускания остаются неизменными (рис. 3, 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что наивысшее поглощение достигается при введении моноэтаноламмониевого включения за счёт его влияния на кристаллизацию, низшее – при от-

сутствии допирования йодного органического перовскита. Наименьшее пропускание достигается при введении моноэтаноламмония иодида, наибольшее – при отсутствии модификаций.

Зернистость достигается за счёт введения иодидов аммиака, моноэтаноламина и анилина, остальные амины способствуют образованию кристаллитов. Качественные плёнки (равномерные, без аморфных фаз и пустот) получаются при моноэтаноламмониевом внедрении.

Реакция замещения между первоначальным перовскитом и добавляемым четвертичным иодидаммониевым соединением повышает светопоглощение и понижает светопропускание.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. McNelis, B. The Photovoltaic Business: Manufactures and Markets. / B. McNelis // Series on Photoconversion of Solar Energy. – 2001. – №1. – P. 713.
2. Barboni, D. The Thermodynamics and Kinetics of Iodine Vacancies in the Hybrid Perovskite Methylammonium Lead Iodide / D. Barboni, R.A. De Souza // Energy Environ. Sci. – 2018. – Vol. 11. – P. 3266–3274.
3. Ching-Ho, T. Methylammonium halide salt interfacial modification of perovskite quantum dots/triple-cation perovskites enable efficient solar cells / T. Ching-Ho, L. Hong-Ye, L. Chen // Nature. – 2023. – Vol 13. – № 5387. – P. 13–20.
4. Eperon, G. The role of dimethylammonium in bandgap modulation for stable halide perovskites / G. Eperon // ACS Energy Lett. – 2020. – Vol 5. – № 6. – P. 1856–1864.