DOI 10.34660/INF.2025.55.80.112

СТРУКТУРА И СВЕТОПОГЛОЩЕНИЕ МОНОХЛОРЗАМЕЩЁННЫХ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ, ДОПИРОВАННЫХ КАТИОНАМИ RNH_3^+ В МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВАХ

Будник Валерия Сергеевна
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь

Аннотация. *В данной работе демонстрируются результаты исследований монохлорзамещённого металлорганического перовскита состава $CH_3NH_3PbI_2Cl$ до и после допирования первичными аммониевыми катионами состава RNH_3^+ в малых количествах. Подобное воздействие способствует преобразованиям структуры плёнок, изменению размеров и характера перовскитных частиц. Оптические изменения определяются варьированием значений светопоглощения в зависимости от строения внедряемого катиона.*

Ключевые слова: *металлорганические перовскиты, первичные аммониевые катионы, светопоглощение, допирование.*

Введение

Внимание учёных уже давно привлечено к разработке эффективных средств преобразования солнечной энергии в электроэнергию. Повышенный интерес к фотоэлектрическому методу обусловлен реальной возможностью создания относительно стабильных, недорогих и простых в изготовлении солнечных элементов с относительно высоким коэффициентом преобразования энергии. По этим причинам в фотовольтаике востребованы гибридные металлорганические перовскитные элементы [1].

Кристаллическая структура гибридных галогенплюмбатных металлорганических перовскитов вида $CH_3NH_3PbI_3$ рассматривается как неорганический блок соединённых по вершинам октаэдрических соединений PbI_6, в кубооктаэдрических пустотах которого расположены метиламмониевые органические катионы $CH_3NH_3^+$, связанные с анионной подрешёткой за счёт электростатического взаимодействия (рис. 1, а) [2].

Управляемая кристаллизация имеет практическое значение для получения высококачественных тонких плёнок перовскита с уменьшенным количеством структурных дефектов. Такие доноры электронных пар, как азот, кислород и сера, в качестве посторонних добавок связывают катионы металлов в перовскитах и влияют на латеральный рост кристаллитов. Образцы, модифицированные N- и O-донорами, показывают более компактную морфологию вместе с повышенной кристалличностью и размером зёрен. Остаточные молекулы пассивируют мелкие дефекты в границах зёрен и приводят к подавлению рекомбинации носителей заряда. В некоторых исследованиях использовались амины с длинными углеводородными хвостами для морфологической регуляции тонких плёнок перовскита, но данные соединения показали неудовлетворительные результаты [3].

Каждая молекула амина содержит NH_2-группу, которой он может прикрепляться к перовскиту, и длинную углеводородную цепь, которая встраивается между элементарными ячейками. В итоге перовскитные кристаллиты или зёрна оказываются разделены тонкой прослойкой из углеводородных хвостов, которые связаны между собой Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием [4].

Цель работы – исследование допирования первичными аммониевыми катионами состава RNH_3^+ в малых количествах на морфологию и светопоглощение плёнок монохлорзамещённого металлорганического перовскита состава $CH_3NH_3PbI_2Cl$.

Методика эксперимента

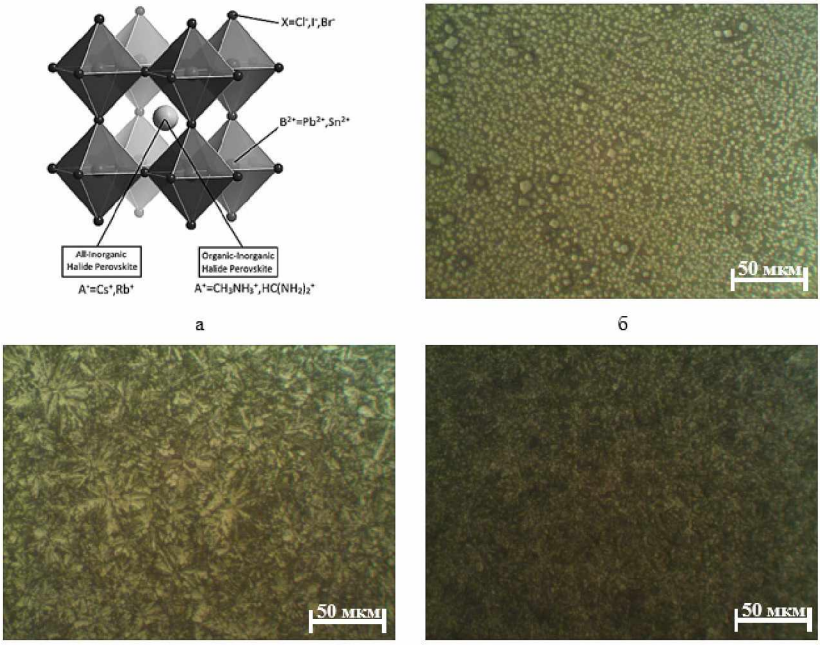
В выполненном эксперименте модификация перовскита проводилась катионами аммония (NH_4^+), фениламмония ($C_6H_5–NH_3^+$), моноэтаноламмония ($HO–C_2H_4–NH_3^+$) и этилендиаммония ($^+H_3N–C_2H_4–NH_3^+$) в концентрациях 5 г/л. Плёнки толщиной 0,8 мкм были получены центрифугированием (500 об/мин) с последующим отжигом при T=100 °C в течение 5 минут. Раствор перовскита $CH_3NH_3PbI_2Cl$ получали смешиванием хлорида метиламмония CH_3NH_3Cl с иодидом свинца (II) PbI_2 в диметилформамиде (молярное соотношение компонентов 1:1), необходимые амины в виде алкиламмониевых иодидов добавляли при перемешивании небольшими порциями. Концентрация монохлорзамещённого перовскита в диметилформамиде составляла 60 г/л. Структура покрытий исследована на оптическом микроскопе МКИ-2М при увеличении x500, светопоглощение (A, a.u. – absorbance unit) – на спектрофотометре МС-122 в области длин волн (λ, нм) 380–1000 нм.

Результаты и их обсуждение

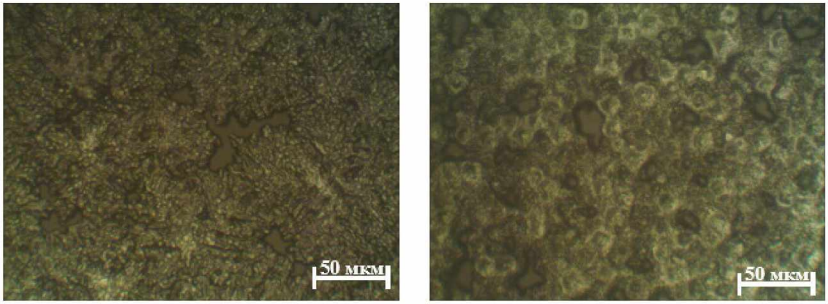
Плёнки смешанного I/Cl перовскита, полученные при отсутствии модификаций и с добавкой NH_4I, имели чёрный цвет. Образец без добавок состоял из мелких квадратных кристаллитов 3,40 – 6,30 мкм с редкими промежутками между ними. Отдельные микрокристаллы собирались в частицы

округлой формы диаметром до 9,0 мкм (рис. 1, б). Содержание NH_4I приводило к значительному уменьшению размера и количества пустот, кристаллиты длиной 2,23 – 3,40 мкм собирались воедино в звёздчатые агрегаты размерами 11,80 – 30,33 мкм (рис. 1, в). Свежеприготовленные образцы перовскита, модифицированного при помощи моноэтаноламмониевой соли, имеют микрокристаллическую поверхность тёмно-красного цвета со средним размером частицы 2,0 мкм (рис. 1, г). Содержание анилиновой добавки (фениламмониевый катион) обеспечивает чёрный цвет плёнок. Выявляется микрокристаллическая структура (округлые частицы размером 2,70–3,80 мкм, собранные воедино) со значительными пустотами (рис. 1, д). Для этилендиаммониевого включения наблюдается красновато-чёрный цвет и зернистый характер поверхности с кольцеобразными объединениями частиц, размеры которых составляют 0,92–1,37 мкм, между которыми обнаруживаются небольшие промежутки (рис. 1, е).

Модификации перовскита во всех случаях, кроме фениламмониевого включения, приводят к повышению светопоглощения (рис. 2). Для исходного образца (рис. 2, кривая 1) показатели не превышают A=1,08 a.u.



а б в г



д е

Рисунок 1. *Кристаллическая структура перовскита (а); структура плёнок первоначального смешанного I/Cl перовскита (б), модифицированного при помощи аммониевого (в), моноэтаноламмониевого (г), фениламмониевого (д) и этилендиаммониевого (е) катионов*

После добавление аммониевого катиона поглощение изменяется неравномерно (рис. 2, кривая 2): сначала уменьшается от A=1,15 a.u. (λ=380 нм) до первой точки перегиба при A=1,05 a.u. (λ=464 нм) в фиолетовой и частично синей областях видимого спектра, затем повышается до второй точки перегиба A=1,13 a.u. (λ=766 нм) в ИК-области, после которой наблюдается падение до третьей точки перегиба A=1,11 a.u. (λ=804 нм). В остальной области видимого спектра поглощение увеличивается. Включение моноэтаноламмониевого катиона значительно повышает поглощение: резкое падение от A=3,95 a.u. до A=1,92 a.u. в области длин волн 380–436 нм (фиолетовая область спектра) сменяется плавным понижением в остальной части спектра (рис. 2, кривая 3). Фениламмониевый катион в составе перовскита способствует понижению светопоглощение до диапазона значений A 0,94–1,14 a.u. (рис. 2, кривая 4), причём до λ=596 нм (A=0,95 a.u.) падение A приобретает более интенсивный характер, чем после вышеуказанного значения. Для этилендиаммониевого включения характерно относительное постоянство светопоглощения до λ=742 нм (A в диапазоне 2,96–3,06 a.u.), сменяющееся понижением до A=2,00 a.u. (рис. 2, кривая 5).

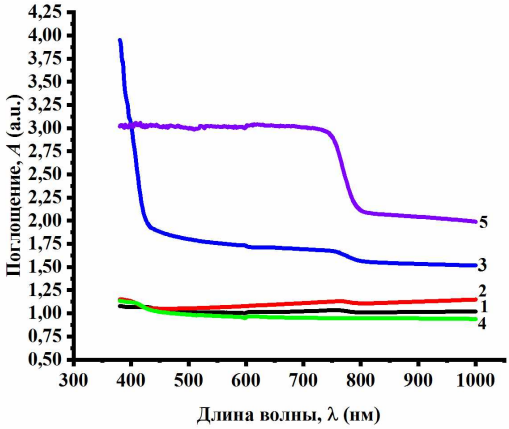


Рисунок 2. *Спектры поглощения исходного перовскита (1), модифицированного при помощи аммиачного (2), моноэтаноламмониевого (3), фениламмониевого (4) и этилендиаммониевого (5) катионов*

Заключение

Увеличение светопоглощения после воздействия катионов на структуру перовскита объясняется уменьшением пустот в плёнках, однако модификация при помощи фениламмониевого катиона приводит к увеличению количества промежутков между кристаллитами и незначительному понижению поглощения. Внедрение катионов в кристаллическую решётку перовскита за счёт реакции замещения приводит к увеличению расстояний I–I, Pb–I, Pb–Pb и соответствующих длин рёбер в октаэдрических соединениях PbI_6, однако для NH_4^+ происходит уменьшение вышеназванных величин из-за меньшего по сравнению с метиламмониевым катионом размера.

Таким образом, допирование смешанного I/Cl перовскита при помощи катионов моноэтаноламмония и этилендиаммония приводит к повышению качества покрытий за счёт значительного уменьшения структурных дефектов.

Список литературы

1. McNelis. B. The Photovoltaic Business: Manufactures and Markets. / B. McNelis // Series on Photoconversion of Solar Energy. – 2001. – №1. – P. 713.

2. El-Mellouhi, F. Hydrogen Bonding and Stability of Hybrid Organic–Inorganic Perovskites / F. El-Mellouhi [et al.] // ChemSusChem. – 2016. – Vol. 9, № 18. – P. 2648 – 2655.

3. Xie, J. Modulating MAPbI3 perovskite solar cells by amide molecules: Crystallographic regulation and surface passivation / J. Xie // Journal of Energy Chemistry. – 2020. – Vol 56. – № 7. – P. 20–26.

4. Амины с длинными «хвостами» повысили стабильность перовскитных солнечных элементов. [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://elementy.ru/novosti_nauki/433621/Aminy_s_dlinnymi_khvostami_povysili_stabilnost_perovskitnykh_solnechnykh_elementov. – Дата доступа: 03.06.2025.