

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ВЫСОКИМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ ЭТИЛЕНДИАММОНИЕВОВОГО ВКЛЮЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВЕТОПОГЛОЩЕНИЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ

Будник В. С.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь

Лабунов В. А. – д-р техн. наук, профессор

В данной статье представлены результаты исследований структуры и светопоглощения плёнок металлоорганического трийодоплюмбатного перовскита до и после включения в его состав этилендиаммония диодида. Вышеуказанная модификация приводит к заметным положительным изменениям морфологических и оптических свойств.

Внимание учёных и специалистов уже давно привлечено к разработке эффективных способов преобразования солнечной энергии в электроэнергию. Повышенный интерес к фотоэлектрическому методу обусловлен реальной возможностью создания относительно стабильных в эксплуатации, недорогих и простых в изготовлении солнечных элементов с относительно высоким коэффициентом преобразования энергии. Именно по этим причинам в фотовольтаике востребованы гибридные металлоорганические перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) [1].

Управляемая кристаллизация имеет практическое значение для получения высококачественных тонких плёнок перовскита с уменьшенным количеством структурных дефектов. Доноры электронных пар, такие как азот, кислород и сера, в качестве посторонних добавок координируются с катионами свинца в перовскитах и значительно влияют на латеральный рост кристаллитов. В некоторых исследованиях для морфологической регуляции тонких плёнок перовскита использовались амины с многоатомными углеводородными хвостами, однако данные соединения показали неудовлетворительные результаты [2].

Перовскиты, модифицированные N- и O-донорами, демонстрируют более компактную морфологию вместе с повышенной кристалличностью и размером зёрен. Остаточные молекулы пассивируют мелкие дефекты в границах зёрен, подавляя рекомбинацию носителей заряда [3, 4].

В выполненном эксперименте изучалось воздействие модифицирования этилендиаммониевым соединением перовскитного металлоорганического материала на морфологию и светопоглощение плёнок. Плёнки толщиной 0,5–0,8 мкм были получены центрифугированием (500 об/мин) с последующим отжигом при $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 мин. Жидкофазный прекурсор получен смешиванием иодида метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ с иодидом свинца (II) PbI_2 (молярное соотношение 1:1) в диметилформамиде, этилендиаммония диодид $\text{INH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{I}$ (60 г/л) добавляли в готовый раствор. Структура покрытий исследована на оптическом микроскопе МКИ-2М при увеличении $\times 500$, светопоглощение (A) – на спектрофотометре МС-122 в области длин волн (λ) 380–1000 нм.

В первоначальном перовските плёнка имеет чёрный цвет. Обнаруживаются отдельные крупные кристаллиты неправильной шестиугольной формы с вогнутым центром, размеры которых варьируются от 8,14 до 23,56 мкм (средний размер 15,70 мкм) (рисунок 1, а). При добавлении этилендиаммониевой соли покрытие становится сплошным и приобретает оранжевый цвет, зёрна диаметром 1,80–2,00 мкм объединены в округлые агломераты размерами до 20 мкм (рисунок 1, б).

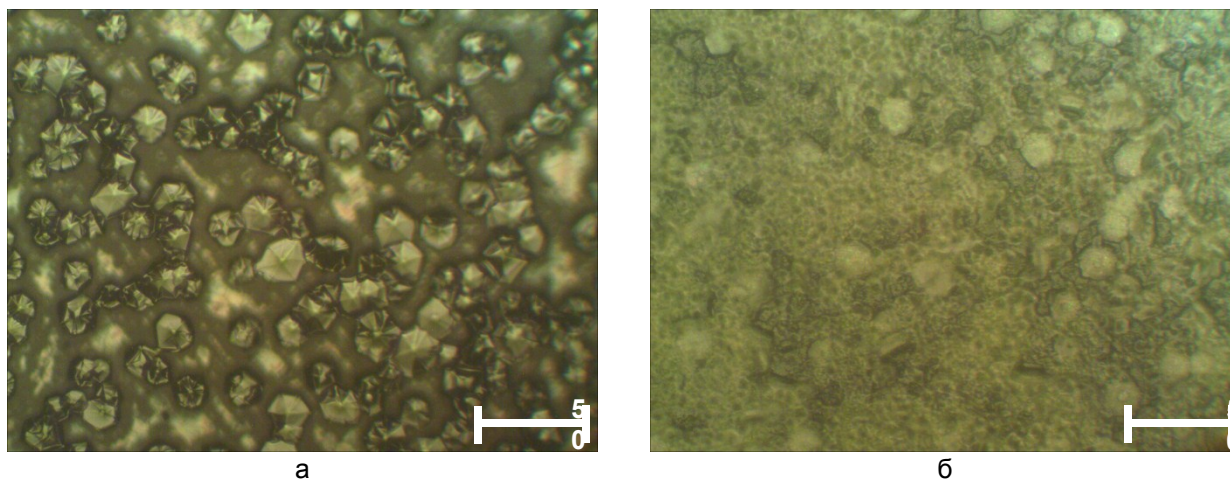


Рисунок 1 – Структура перовскитного покрытия до (а) и после (б) модификации этилендиаммониевым включением

При изучении светопоглощения исходного перовскита в начале исследуемого диапазона длин волн наблюдается падение показателей от $A=0,93$ а.у. ($\lambda=380$ нм) до перегиба в значении $A=0,91$ а.у. при $\lambda=472$ нм (фиолетовая и синяя области видимого спектра), которое сменяется резким повышением в остальной области видимого спектра до значения $A=0,95$ а. у. при $\lambda=758$ нм (второй перегиб). В инфракрасной области показатель поглощения после второго перегиба понижается до $A=0,90$ а. у. (рисунок 2, кривая 1).

Максимальные значения A от 3,27 до 3,46 а.у. для модифицированного перовскита наблюдаются при 380–416 нм, что соответствует фиолетовой области спектра. Затем происходит резкое падение до $A=1,17$ а. у. при $\lambda=498$ нм (зелёная область) с дальнейшим плавным понижением ($A=0,73$ а. у., $\lambda=1000$ нм) (рисунок 2, кривая 2). Вышеуказанные спектральные изменения объясняются устранением пустот в модифицированной плёнке и внедрением этилендиаммониевого катиона в кристаллическую решётку перовскита за счёт реакции замещения.

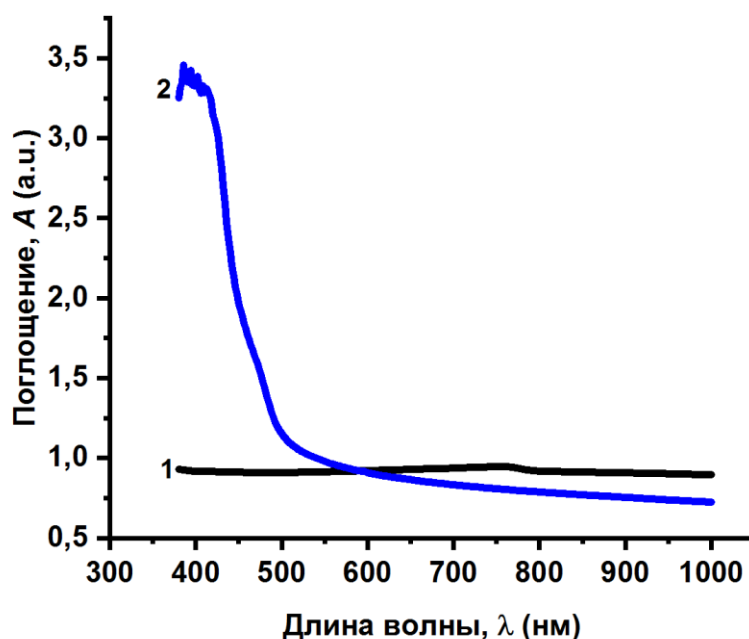


Рисунок 2 – Спектры поглощения перовскитов до (1) и после (2) модификации этилендиаммониевым включением

Таким образом, модификация металлоорганического перовскита при помощи высоких концентраций этилендиаммония диiodида приводит к повышению качества покрытий за счёт создания сплошной зернистой структуры. Светопоглощение по сравнению с исходным перовскитом повышено в области 380–600 нм (от красной до оранжевой области спектра) и незначительно снижено (максимальное падение составляет 0,17 а.у.) в остальной области видимого спектра из-за изменений структуры и катионного состава перовскитов.

Список использованных источников:

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.