

УДК 549.641.1

В. С. БУДНИК

Беларусь, Минск, БГУИР

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ МАЛЫМИ
КОНЦЕНТРАЦИЯМИ АММОНИЯ ИОДИДА НА ПРОЦЕСС
ДЕГРАДАЦИИ МОНОХЛОРИЗАМЩЕННЫХ
МЕТАЛЛОРОГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ**

Внимание ученых 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 металлоорганические перовскитные элементы [1].

Кристаллическая структура гибридных галогенплюмбатных металлоорганических перовскитов вида $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ рассматривается как неорганический блок соединенных по вершинам октаэдрических соединений PbI_6 , в кубооктаэдрических пустотах которого расположены метиламмониевые органические катионы CH_3NH_3^+ , связанные с анионной подрешеткой за счет электростатического взаимодействия (рисунок 1, а) [2].

Управляемая кристаллизация имеет практическое значение для получения высококачественных тонких пленок перовскита с уменьшенным количеством структурных дефектов. Доноры электронных пар (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, повышенную кристалличность и размер зерен. В некоторых исследованиях использовались амины с длинными углеводородными хвостами для морфологической регуляции тонких пленок перовскита, но данные соединения показали неудовлетворительные результаты [3].

Влага является одним из наиболее распространенных факторов окружающей среды, влияющих на стабильность солнечных элементов. Предполагается деградация перовскитных пленок, механизм которой можно описать следующим образом: молекулы воды проникают в структуру перовскита и образуют промежуточный моногидрат $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и конечный дигидрат $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ перовскита. Молекулы воды в кристаллах перовскита образуют прочные водородные связи с органическими катионами $\text{O} \cdots \text{H}$, ослабляя связь $\text{H} \cdots \text{I}$ между

катионом и PbI_6 , что ускоряет депротонирование органического катиона и разрушение перовскита [4].

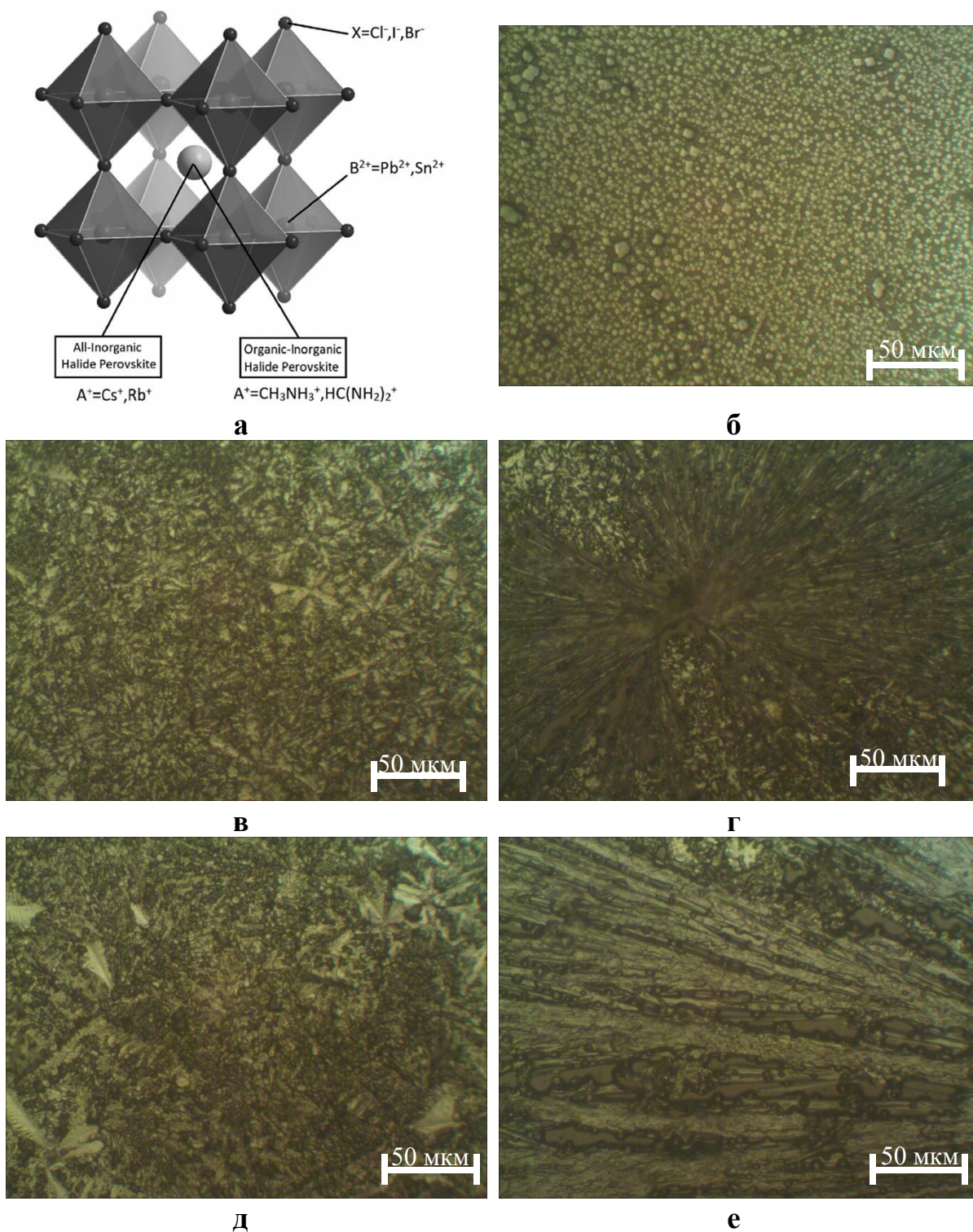


Рисунок 1 – Кристаллическая структура перовскита (a); морфология пленок исходного смешанного I/Cl перовскита (б), модифицированных: до (в – 5 г/л, д – 10 г/л) и после (е – 5 г/л, е – 10 г/л) деградации

Целью работы является исследование влияния модификации иодидом аммония в малых концентрациях (5 и 10 г/л) на химический состав и структуру перовскитных пленок до и после деградации. Пленки толщиной 0,8–1,0 мкм были получены центрифугированием (500 об/мин), затем отжигались при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 минут. Жидкофазный прекурсор перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2$ (60 г/л) получали смешиванием хлорида метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ с PbI_2 (1 : 1) в диметилформамиде, NH_4I добавляли в нужном количестве при перемешивании небольшими порциями. Структуру полученных покрытий исследовали на оптическом микроскопе МКИ-2М при увеличении $\times 500$. Для фазового анализа перовскитных покрытий после 12 дней выдерживания в окружающей среде использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0. Съемку рентгенограмм проводили с использованием излучения CoK_α ($\lambda = 1,78896\text{ \AA}$) со скоростью $1\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$. Линии на рентгенограммах идентифицировали по данным картотек JCPDS и COD.

Пленки смешанного I/Cl перовскита, полученные при отсутствии модификаций и с добавкой NH_4I , имели черный 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 (рисунок 1, б). Содержание NH_4I 5 г/л приводило к значительному уменьшению размера и количества пустот, кристаллиты длиной 2,23–3,40 мкм собирались воедино в звездчатые агрегаты размерами 11,80–30,33 мкм (рисунок 1, в). Примерно через 20 минут после получения пленки образовались белые бантообразные кристаллы длиной около 2,0 мм (рисунок 1, г), что указывает на интенсивную деградацию с течением времени допированного перовскита.

Аналогичное поведение выявлено для концентрации аммониевой соли 10 г/л. В свежеприготовленном образце обнаружены многочисленные мелкие точечные и крупные листообразные кристаллиты длиной около 30 мкм, хаотично разбросанные по всей поверхности пленки (рисунок 1, д). Характер межкристаллитных промежутков не менялся. Через 30 минут образовались белые ветвящиеся соединения на всем образце (рисунок 1, е).

При изучении рентгенограмм смешанного I/Cl перовскита деградация исходного вещества ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{ClPbI}_2$) проявлялась в наличии рефлексов PbCl_2 ($2\theta = 25,80; 50,60; I = 2\text{--}3\%$), PbCl , HCl , HI и других продуктов разложения. Также обнаружены гидроксиды галогенидов ($\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$) и оксигалогениды ($\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$, Pb_2OCl_2 , $\text{Pb}_7\text{O}_8\text{Cl}_2$) свинца, $\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (рисунок 2, кривая 1). Содержание атомарного и молекулярного йода в незначительных количествах (2θ (I_2) = 34,10 и 36,60; 2θ (I) = 39,20 и 50,60) обнаруживается из-за окислительных и радикальных превращений Г.

Наличие рефлексов соединения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ объясняется протеканием реакции замещения с образованием более устойчивого йодного перовскита:



После обработки NH_4I изменение внешнего вида пленки указывало на усиление деградации, о чем свидетельствует увеличение количества и интенсивностей рефлексов, соответствующих продуктам разложения, основные из которых: PbICl , Pb_2OCl_2 , PbCl_2 , $\text{Pb}_{0,5}\text{Cl}_2$, $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$ (рисунок 2, кривая 2).

В отличие от исходного соединения, образующего моногидрат состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в модифицированном перовските содержится и второй моногидрат $\text{NH}_4\text{ClPbI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, наличие которого ускоряет разложение перовскита. Из-за отсутствия алкильных заместителей у катиона NH_4^+ , следствием чего является повышенная способность соответствующих веществ к гидратации, второй тип моногидрата образуется в большем количестве. О количестве молекул воды в гидратах свидетельствует обратимый характер изменения пленок: при нагревании в течение 20 с при $T = 100^\circ\text{C}$ происходит восстановление внешнего вида до первоначального, что характерно только для моногидратов.

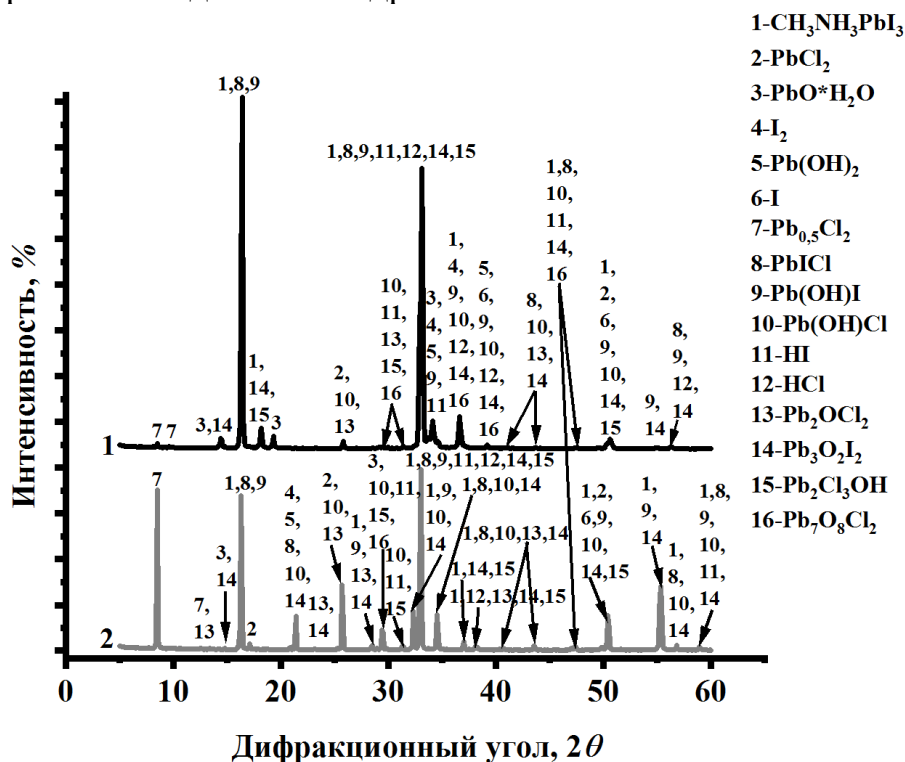
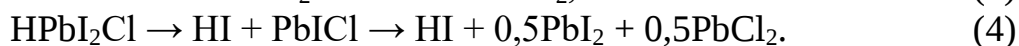
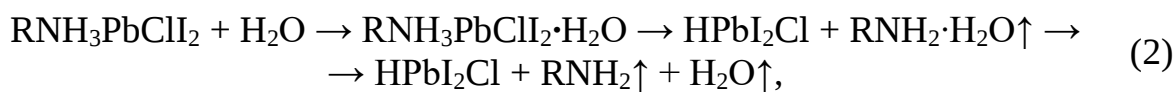


Рисунок 2 – Фазовый состав исходного I/Cl перовскита (1) и с добавлением NH_4I (10 г/л) (2) после нахождения 12 дней в окружающей среде

Основной процесс деградации может быть изображен ($R = \text{CH}_3, \text{H}$):



Таким образом, в ходе исследования структуры и фазового состава первоначального моноклорзамещенного перовскита была выявлена мелкокристаллическая структура поверхности, неизменная во времени. Деградация с образованием солей, оксигалогенидов и других соединений свинца обнаруживается только при фазовом исследовании пленок, которые подвергались воздействию факторов окружающей среды, основными из которых являются кислород и пары воды.

После добавления малых количеств NH_4I отмечалось ускорение разложения, которое заключалось в образовании белых кристаллов, состоявших в основном из PbCl_2 , PbICl , $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ и оксигалогенидов свинца, через 20–30 минут после получения пленок. Об ускорении процесса также свидетельствует заметное увеличение количества и интенсивности рефлексов, соответствующих продуктам разложения.

Определен состав образующихся в ходе деградации гидратов. На основании восстановления внешнего вида пленок до исходного при нагревании при $T = 100^\circ\text{C}$ в течение 20 с выявлен обратимый тип гидратации, который характерен только для моногидратов.

Исходя из выполненных исследований и полученных результатов, было установлено негативное влияние малых количеств аммония йодида из-за его структурных и химических особенностей на морфологию и стабильность в окружающей среде I/Cl перовскитов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. McNelis, B. The Photovoltaic Business: Manufactures and Markets / B. McNelis // Series on Photoconversion of Solar Energy. – 2001. – Nr. 1. – P. 713.
2. Hydrogen Bonding and Stability of Hybrid Organic–Inorganic Perovskites / F. El-Mellouhi, A. Marzouk, El Tayeb Bentría [et al.] // ChemSusChem. – 2016. – Vol. 9, nr. 18. – P. 2648–2655.
3. Амины с длинными «хвостами» повысили стабильность перовскитных солнечных элементов // Элементы.ру. – URL: https://elementy.ru/novosti_nauki/433621/Aminy_s_dlinnymi_khvostami_povysili_stabilnost_perovskitnykh_solnechnykh_elementov (дата обращения: 08.02.2025).
4. Temperature-dependent thermal decomposition pathway of organic-inorganic halide perovskite materials / Lin Ma, Deqiang Guo, Mengting Li [et. al.] // Chemistry of Materials. – 2019. – Vol. 31, nr 20. – P. 8515–8522.

[К содержанию](#)