

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ КАТИОНАМИ МОНОЭТАНОЛАММОНΙΑ И ЭТИЛЕНДИАММОНΙΑ НА СТРУКТУРУ И СВЕТОПОГЛОЩЕНИЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТНЫХ ПЛЕНОК

В. С. Будник, А. К. Тучковский

Учреждение образования «Белорусский государственный
университет информатики и радиоэлектроники», г. Минск

Научный руководитель И. А. Врублевский

Продемонстрированы результаты исследований металлорганического галогенилплатного йодного перовскита до и после включения в его состав аминоксодержащих соединений (алкиламмониевых йодидов) с различным строением углеродного заместителя. Отмечено, что модификация добавками солей раствора перовскита 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 пленок, выраженные в наличии перовскитных микрокристаллов либо зерен разного размера, а также в характере промежутков между ними. Показано, что оптические изменения определяются изменением значений светопоглощения в зависимости от структуры аминного соединения, включенного в первоначальный перовскитный раствор.

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

Внимание ученых уже давно привлечено к разработке эффективных средств преобразования солнечной энергии в электроэнергию. Повышенный интерес к фотоэлектрическому методу обуславлен 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 галогенилплатных металлорганических 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 (рис. 1, а) [2].

Управляемая кристаллизация имеет практическое значение для получения высококачественных тонких пленок 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 кристаллическостью и размером зерен. Остаточные молекулы пассивируют мелкие дефекты в границах зерен и приводят к подавлению рекомбинации носителей заряда. В некоторых исследованиях использовались амины с длинными углеводородными хвостами для морфологической регуляции тонких пленок перовскита, но данные соединения показали неудовлетворительные результаты [3].

Цель работы – изучение влияния модифицирования перовскитного металлорганического материала аминными соединениями, имеющими различные радикальные заместители, на морфологию и оптические свойства пленок.

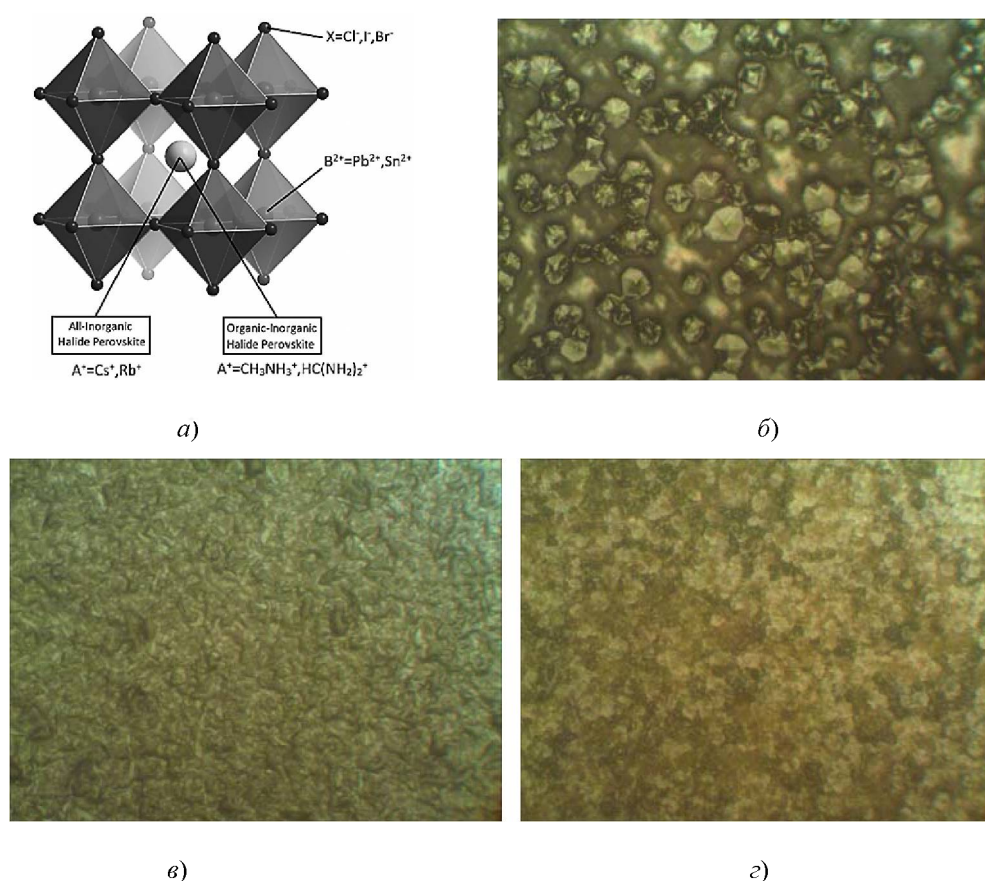


Рис. 1. Кристаллическая структура перовскита (а); морфология пленок исходного перовскита (б), модифицированного при помощи моноэтаноламинного (в) и этилендиаминного (г) соединений

В выполненном эксперименте использовались добавки на основе моноэтаноламина и этилендиамина, концентрации которых равны 40 г/л. Пленки толщиной 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 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 диметилформамиде (молярное соотношение компонентов 1 : 1), необходимые амины в виде иодидаммониевых солей добавляли при перемешивании небольшими порциями. Концентрация йодного перовскита в диметилформамиде составляла 120 г/л. Структура покрытий исследована на оптическом микроскопе

МКИ-2М при увеличении $\times 500$, светопоглощение (A , а. е.) – на спектрофотометре МС-122 в области длин волн (λ , нм) 380–1000 нм.

В исходном перовските пленка имеет черный 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) (рис. 1, б). При модификации перовскита при помощи моноэтаноламмониевой соли покрытие приобретает темно-красный цвет и кристаллическую структуру с большим количеством пустот. Образуются многочисленные вытянутые включения длиной 5,50–14,00 мкм со средней длиной 12,0 мкм (рис. 1, в). При добавлении этилендиаммониевой соли пленки становятся оранжевыми и сплошными. Образуются крупные зерна диаметром 0,84–2,40 мкм, различимы отдельные округлые скопления зерен 6,30–6,50 мкм (рис. 1, г).

При исследовании показателей светопоглощения исходного перовскита в начале исследуемого диапазона длин волн наблюдается падение показателей от $A = 0,93$ а. е. ($\lambda = 380$ нм) до перегиба в значении $A = 0,91$ а. е. 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. е. при $\lambda = 758$ нм (второй перегиб). В инфракрасной области показатель поглощения после второго перегиба понижается до $A = 0,90$ а. е. (рис. 2, кривая 1). При содержании в перовските моноэтаноламмония иодида поглощение значительно падает из-за увеличения количества пустот в пленке (рис. 2, кривая 2). Показатель поглощения падает от $A = 0,70$ а. е. при $\lambda = 380$ нм до перегиба при $A = 0,61$ и $\lambda = 506$ нм (голубая область видимого спектра), затем проходит через второй перегиб при $A = 0,54$ и $\lambda = 600$ нм (оранжевый диапазон) и остается практически неизменным на дальнейшей области видимого спектра. Максимальные значения A от 3,40 до 3,84 а. е. для перовскита, модифицированного катионом этилендиаммония, наблюдаются при диапазоне λ 380–434 нм, что соответствует фиолетовой области спектра. Затем происходит резкое падение до $A = 1,90$ а. е. при $\lambda = 564$ нм (зеленая область) с дальнейшим плавным понижением ($A = 1,57$ а. е., $\lambda = 1000$ нм) (рис. 2, кривая 3). Вышеуказанные спектральные изменения объясняются устранением пустот в модифицированной пленке и внедрением этилендиаммониевого катиона в кристаллическую решетку перовскита за счет реакции замещения.

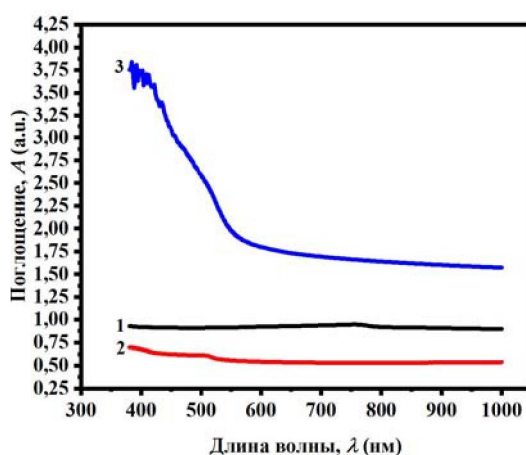


Рис. 2. Спектры поглощения исходного перовскита (1), модифицированного при помощи моноэтаноламмониевого (2) и этилендиаммониевого (3) соединений

Таким образом, модификация металлоорганического перовскита при помощи катиона этилендиаммония приводит к повышению качества покрытий.

Л и т е р а т у р а

1. McNelis, B. The Photovoltaic Business: Manufactures and Markets. / B. McNelis // Series on Photoconversion of Solar Energy. – 2001. – N 1. – P. 713.
2. El-Mellouhi, F. Hydrogen Bonding and Stability of Hybrid Organic–Inorganic Perovskites / F. El-Mellouhi [et al.] // Chem. Sus. Chem. – 2016. – Vol. 9, N 18. – P. 2648–2655.
3. Амины с длинными «хвостами» повысили стабильность перовскитных солнечных элементов. – URL: https://elementy.ru/novosti_nauki/433621/Aminy_s_dlinnymi_khvostami_povysili_stabilnost_perovskitnykh_solnechnykh_elementov (дата обращения: 08.02.2025).