

Воздействие высоких концентраций алкиламмониевых катионов на структуру и светопоглощение металлоорганических перовскитных пленок

В.С. Будник, А.К. Тучковский

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

В данной работе продемонстрированы результаты исследований трийодсодержащего металлоорганического перовскита до и после включения в его состав алкиламмониевых соединений с различным типом углеводородного радикала. Модификация раствора перовскита вышеуказанным способом приводит к поверхностным и оптическим изменениям при исследовании перовскитных образцов. В зависимости от конкретного соединения, которое было введено в исходный перовскит, обнаруживаются изменения в поверхностной структуре пленок, выраженные в наличии перовскитных микрокристаллов либо зерен разного размера, а также в характере промежутков между ними. Оптические изменения определяются изменением значений светопоглощения в зависимости от структуры алкиламмониевого иодида, включенного в первоначальный перовскитный раствор.

Ключевые слова: металлоорганический перовскит; допирование; алкиламмониевые иодиды; светопоглощение.

Введение

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 галогенплатчатых 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 (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 металлоорганического материала аминными соединениями, имеющими различные радикальные заместители, на морфологию и оптические свойства пленок.

1 Методика эксперимента

В выполненном эксперименте использовались добавки на основе аммиака, анилина, моноэтаноламина и этилендиамина, концентрации которых равны 40 г/л. Пленки толщиной 0,8 мкм были получены центрифугированием (500 об/мин) с последующим отжигом при температуре 100°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 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 380–1000 нм.

2 Структура полученных покрытий

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. 1б).

При содержании аммония иодида наблюдается осветление пленки до темно-серого цвета. Размер кристаллитов уменьшается в 1,2 раза по сравнению с исходным перовскитом без добавок, форма частиц – в виде розеток цветов (рис. 1в). Обнаруживаются также отдельные округлые зерна диаметром 1,20–1,60 мкм и вытянутые микрокристаллы длиной 2,13–2,60 мкм (в некоторых случаях до 3,50 мкм и выше). Отличительной чертой данного образца является объединение кристаллитов в более крупные образования. Между кристаллитами присутствуют промежутки свободного пространства, которые занимают до 30% общей площади поверхности. Наличие пустот между кристаллитами делают пленку некачественной и непригодной для изготовления солнечных ячеек.

Содержание фениламмония иодида (анилиновой соли) проявляется в виде обнаружения многочисленных мелких вытянутых (длиной до 10,80 мкм) и крупных кристаллитных образований в форме шестиконечной звезды с вытянутыми лучами длиной 21,00–34,85 мкм (рис. 1г). Покрытие приобретает темно-зеленый цвет и структуру с округлыми малочисленными пустотами. При модификации перовскита при помощи моноэтаноламмониевого соединения 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. 1д). После добавления этилендиаммониевого катиона 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. 1е).

3 Светопоглощение полученных покрытий

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).

Для NH_4^+ -содержащего образца максимальные показатели A (2,92–2,88 а.е.), обнаруженные при значениях λ 380–406 нм (фиолетовый диапазон), сменяются значительным снижением светопоглощения при остальной области видимого спектра, которое сопровождается резкими падениями при $\lambda=744$ нм ($A=2,21$ а.е.) и $\lambda=800$ нм ($A=1,93$ а.е.) (рис. 2, кривая 2).

Следует отметить повышение поглощения при включении фениламмониевого катиона в перовскит до 4,00–5,28 а.е. при длинах волн 380–484 нм (рис. 2, кривая 3). Уменьшение в виде перегибов происходит при 744–824 нм, что характерно для красной области видимого спектра и инфракрасного излучения (рис. 2, кривая 3).

При содержании в перовските моноэтаноламмония иодида поглощение значительно падает из-за увеличения количества пустот в пленке (рис. 2, кривая 4). Показатель поглощения падает от $A=0,70$ а.е. при $\lambda=380$ нм до перегиба при $A=0,61$ а.е. и $\lambda=506$ нм (голубая область видимого спектра), затем проходит через второй перегиб при $A=0,54$ а.е. 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 в диапазоне длин волн 380–434 нм, что

соответствует фиолетовой области спектра. Затем происходит резкое падение до $A=1,90$ а. у. при $\lambda=564$ нм (зеленая область) с дальнейшим плавным понижением ($A=1,57$ а. у., $\lambda=1000$ нм) (рис. 2, кривая 5).

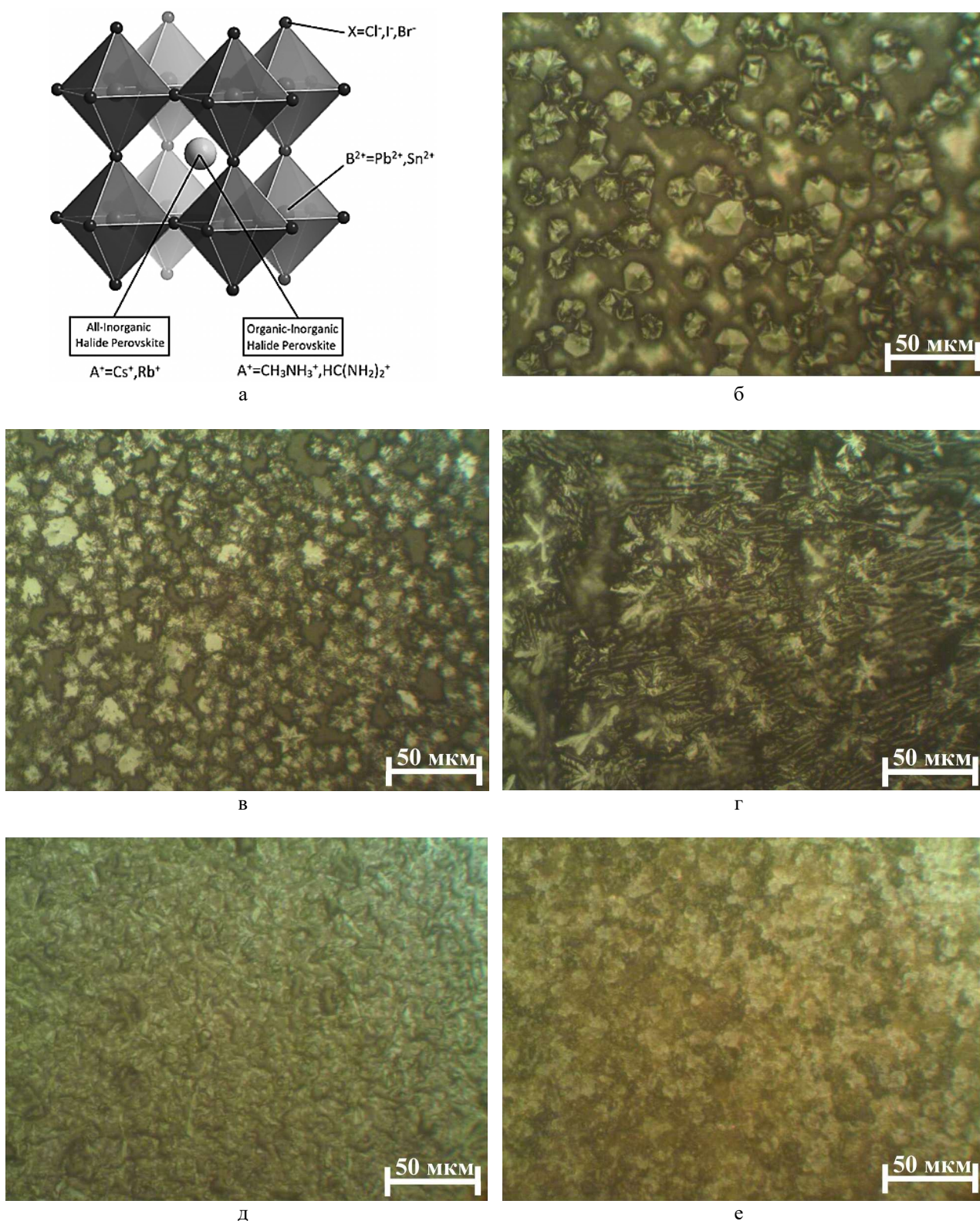


Рис. 1 Кристаллическая структура перовскита (а); морфология пленок исходного перовскита (б), модифицированного при помощи аммониевого (в), фениламмониевого (г), моноэтаноламмониевого (д) и этилендиаммониевого (е) соединений

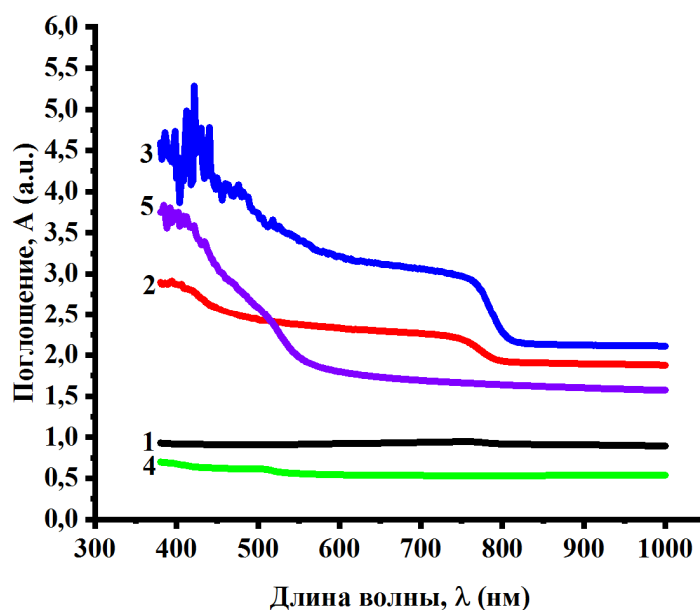


Рис. 2 Спектры поглощения исходного перовскита (1), модифицированного при помощи аммиачного (2), фениламмониевого (3), моноэтаноламмониевого (4) и этилендиаммониевого (5) соединений

Заключение

Увеличение светопоглощения после модификации перовскитов объясняется уменьшением пустот в пленках, однако внедрение моноэтаноламмониевого катиона приводит к увеличению количества промежутков между кристаллитами и уменьшению поглощения. Внедрение катионов в кристаллическую решетку перовскита за счет реакции замещения приводит к увеличению расстояний I–I, Pb–I, Pb–Pb и соответствующих длин ребер в октаэдрических соединениях PbI_6 , однако для NH_4^+ происходит уменьшение этих параметров из-за меньшего размера по сравнению с метиламмониевым катионом.

Таким образом, только модификация при помощи катиона этилендиаммония приводит к повышению качества покрытий за счет создания сплошной структуры.

Литература

1. McNelis B. The Photovoltaic Business: Manufacturers and Markets //Clean Electricity from Photovoltaics. – 2001. – С. 713-739.
2. El-Mellouhi F. et al. Hydrogen bonding and stability of hybrid organic–inorganic perovskites //ChemSusChem. – 2016. – Т. 9. – №. 18. – С. 2648-2655.
3. Xie J. et al. Modulating MAPbI₃ perovskite solar cells by amide molecules: Crystallographic regulation and surface passivation //Journal of Energy Chemistry. – 2021. – Т. 56. – С. 179-185.