

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ВВОДИМЫХ В РАСТВОР КАТИОНОВ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ МОРФОЛОГИЮ И СВЕТОПОГЛОЩЕНИЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕРОВСКИТОВ

Будник Валерия Сергеевна

*Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь*

Аннотация: В данной статье представлены результаты исследований структуры поверхности и светопоглощения моноклорзамещённых металлорганических перовскитов состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ после модификации жидкофазного прекурсора (перовскитного раствора) алкиламмониевыми катионами (RNH_3^+) с заместителями различного скелетного строения.

Ключевые слова: моноклорзамещённый металлорганический перовскит; модификация раствора; алкиламмониевые катионы; светопоглощение, видимый спектр.

Введение

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 металлорганические перовскитные солнечные элементы (ПСЭ). Главными характеристиками, требующими внимательного исследования, являются морфологические и оптические свойства, влияющие на эффективность работы перовскитных элементов [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. Перовскитные плёнки, модифицированные N- и O-донорами, демонстрируют более упорядоченную морфологию вместе с повышенной кристалличностью и размером зёрен. Остаточные молекулы пассивируют мелкие дефекты в границах зёрен и приводят к подавлению рекомбинации носителей заряда [2-6]. 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 [7].

Также полученные плёнки могут быть использованы в качестве антиотражающих покрытий в интегральной оптике при формировании оптических межсоединений и других устройств для преобразования световых сигналов [8-11].

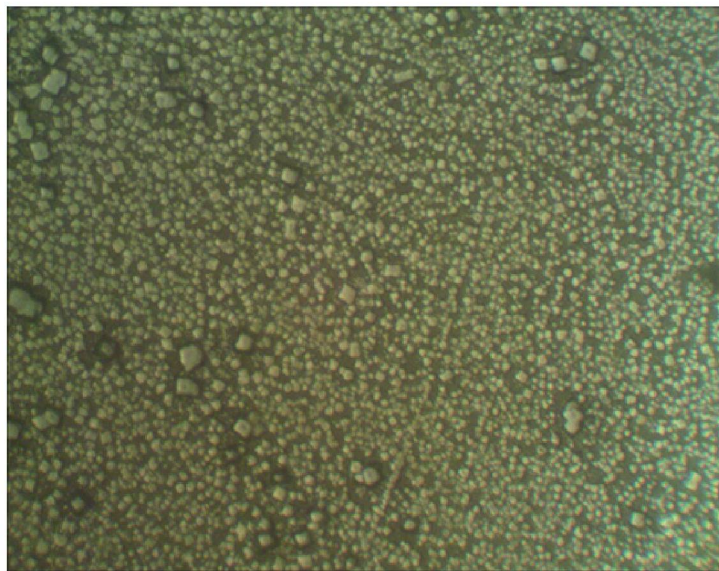
Цель работы — исследование влияния строения вводимых в перовскитный раствор катионов на поверхностную морфологию и светопоглощение хлорсодержащего перовскита состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$.

Методика эксперимента

В данной работе исследовалось воздействие введения катионов RNH_3^+ в жидкофазный прекурсор на структуру и светопоглощение плёнок моноклорзамещённого металлорганического перовскита состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$. Плёнки толщиной 0,8-1,0 мкм были получены центрифугированием (500 об/мин) с последующим отжигом при $T=100^\circ\text{C}$ в течение 5 минут. Раствор перовскита, концентрация которого составила 60 г/л, получали смешиванием хлорида метиламмония ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) с йодидом свинца (II) PbI_2 (молярное соотношение компонентов 1:1) в диметилформамиде, модификация перовскита проводилась катионами аммония (NH_4^+), фениламмония ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$), моноэтаноламмония ($\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3^+$) и этилендиаммония ($^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3^+$), соответствующие иодиды (концентрации иодидаммониевых солей C равны 20 г/л) добавляли при перемешивании. Спектры светопоглощения (A , a. u. — absorbance unit) снимались на спектрофотометре MC-122 в области длин волн (λ) 380-1000 нм. Морфология поверхности плёнок перовскита была исследована с помощью оптического микроскопа МКИ-2М. Воспроизводимость светопоглощения при исследовании образцов оценивалась по измерениям в пяти точках: центральной и четырёх крайних. Погрешность составила $\Delta X = \pm 0,1\%$. Это свидетельствует о достаточно высокой повторяемости измеряемых параметров.

Результаты и их обсуждение

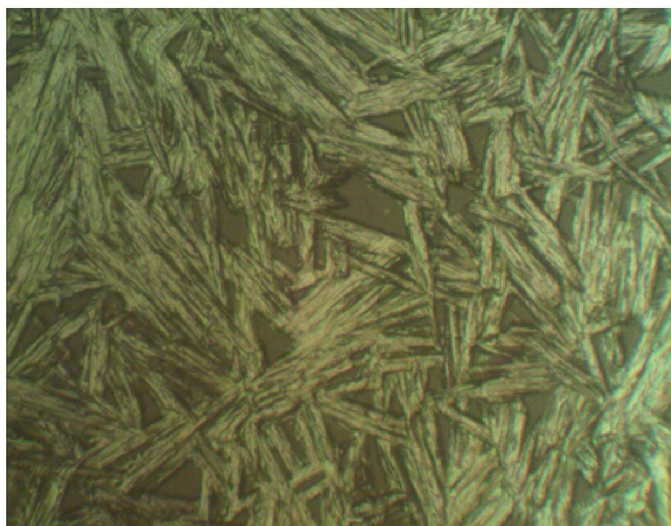
Плётки исходного перовскита имели чёрный цвет. Образец без легирования состоял из мелких квадратных кристаллитов размерами 3,40-6,30 мкм с редкими промежутками между ними. Отдельные микрокристаллы собирались в частицы округлой формы диаметром до 9,0 мкм (рис. 1, а). При модификации перовскита с помощью йодида аммония (NH_4I) сохраняется чёрный цвет плётки, однако структура меняется в сторону образования зёрен, собранных в крупные агломераты разного размера, и отдельных звёздчатых кристаллитов размером 7,10-15,64 мкм (рис. 1, б). При добавлении в монохлорзамещённый перовскит йодида моноэтаноламмония ($\text{HOCH}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{I}$) образуются длинные игольчатые кристаллиты длиной 10 мкм и выше, которые плотно прижаты друг к другу, с образованием мелких промежутков треугольной формы между скоплениями кристаллитов (рис. 1, в). Цвет плётки в данном случае изменяется на тёмно-красный. Исследование тёмно-серых плёнок I/Cl перовскита при содержании в прекурсор е фениламмония йодида ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{I}$) обнаруживает появление больших кристаллитов листовидной формы размерами 70-100 мкм (рис. 1, г). Введение катиона этилендиаммония приводит к образованию красновато-чёрной зернистой практически сплошной (с мелкими единичными пустотами) плётки с размером частиц 0,92-1,37 мкм, объединённых в чешуевидные агломераты (рис. 1, д).



а



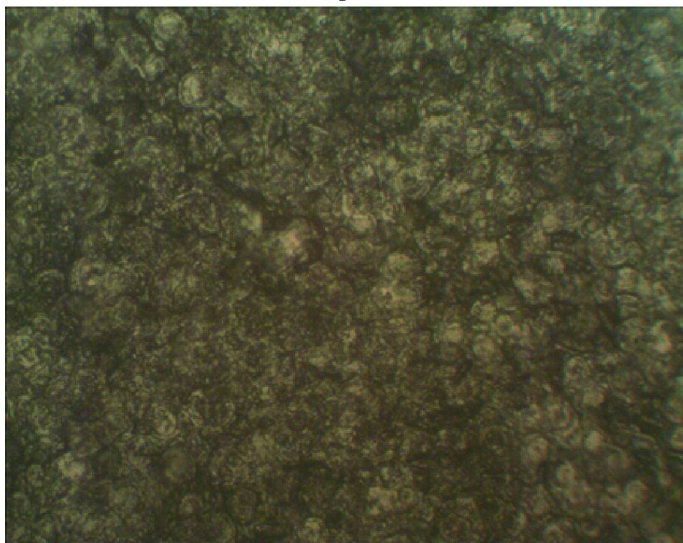
б



в



Г



Д

Рис. 1. Структура плёнок исходного I/СI перовскита (б), модифицированного при помощи аммониевого (в), моноэтаноламмониевого (г), фениламмониевого (д) и этилендиаммониевого (е) катионов

Светопоглощение исходного перовскита падает от максимального значения $A = 1,1$ а. е. при $\lambda = 380$ нм до минимального $A = 1,0$ а. е. при $\lambda = 596$ нм, сменяясь неравномерным ростом до $A = 1,1$ а. е. при $\lambda = 1000$ нм (рис. 2, кривая 1). Для монохлорзамещённого перовскита, допированного катионом аммония (NH_4^+), светопоглощение значительно понижается в среднем на $A = 0,2$ а. е. по сравнению с исходным (минимальное значение $A = 0,8$ а. е. при длине волны $\lambda = 806$ нм, максимальное — $A = 0,9$ а. е. при $\lambda = 380$ нм) (рис. 2, кривая 2). При введении катиона фениламмония поглощение изменяется неравномерно: в начале исследуемого диапазона три перегиба ($\lambda = 396$ нм, $A = 0,6$ а. е.; $\lambda = 434$ нм, $A = 0,7$ а. е.; $\lambda = 471$ нм, $A = 0,7$ а. е.) сменяются быстрым повышением с выходом на плато ($\lambda = 952\text{-}1000$ нм, $A = 0,8$ а. е.) (рис. 2, кривая 4). Для катионов моноэтаноламмония ($\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3^+$) и этилендиаммония ($^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3^+$) самые высокие показатели светопоглощения характерны в начале исследуемого диапазона: в первом случае при длинах волн λ 380-542 нм значения $A = 1,8\text{-}1,9$ а. е.; во втором случае при λ 380-730 нм значения составили $A = 1,9\text{-}2,0$ а. е. (рис. 2, кривые 3 и 5 соответственно).

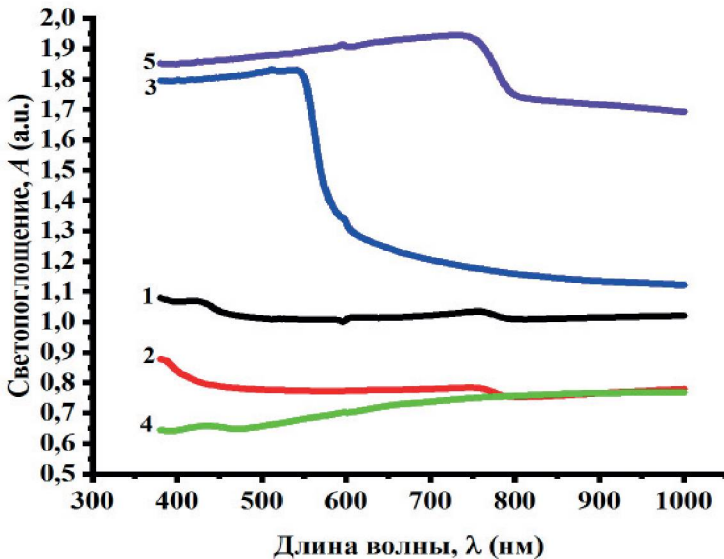


Рис. 2. Спектры светопоглощения исходного перовскита (1), модифицированного при помощи аммониевого (2), моноэтаноламмониевого (3), фениламмониевого (4) и этилендиаммониевого (5) катионов

Заключение

Таким образом, допирование смешанного I/Cl перовскита при помощи катионов моноэтаноламмония и этилендиаммония приводит к повышению качества покрытий за счёт значительного уменьшения структурных дефектов (пустот в плёнках). При светопоглощении энергия солнечного света преобразуется в электрическую форму энергии. Увеличение показателя светопоглощения (A, a. u. — absorbance unit) приводит к росту эффективности преобразования энергии (PCE — power conversion efficiency). Данный параметр является показателем КПД перовскитного солнечного элемента.

Список литературы

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. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Амины с длинными «хвостами» повысили стабильность перовскитных солнечных элементов. [Электронный ресурс] — Режим доступа: https://elementy.ru/novosti_nauki/433621/Aminy_s_dlinnymi_khvostami_povyysili_stabilnost_perovskitnykh_solnechnykh_elementov. — Дата доступа: 03.06.2025.
8. Lazarouk, S.K. *3D Silicon Photonic Structures Based on Avalanche LED with Interconnections Through Optical Interposer* / S. K. Lazarouk, A. A. Leshok, T. A. Kozlova, A. V. Dolbik, L. D. Vi, V. K. Ilkov, V. A. Labunov // *International Journal of Nanoscience*. — 2019. — Vol. 18, No. 3-4. — P. 1940091.

9. Лазарук, С. К. Эффективность лавинных светодиодов на основе пористого кремния / С. К. Лазарук, А. А. Лешок, В. А. Лабунюв, В. Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. — 2005. — Т. 39, №. 1. — С. 149-152.

10. Lazarouk, S. K. Electroluminescence from nanostructured silicon embedded in anodic alumina / S. K. Lazarouk, D. A. Sasinovich, P. S. Katsuba, V. A. Labunov, A. A. Leshok, V. E. Borisenko // Semiconductors. — 2007. — Vol. 41 (9). — P. 1109-1112.

11. Lazarouk, S. K. Spherical plasmoids formed upon the combustion and explosion of nanostructured hydrated silicon / S. K. Lazarouk, A. V. Dolbik, V. A. Labunov, V. E. Borisenko // JETP letters. - 2007. — Vol. 84(11). — P. 581-584.