

В. С. БУДНИК, К. Е. БУКСАНОВ

**ВОЗДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ СОСТАВА RNH_3^+
НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ
И СВЕТОПРОПУСКАНИЕ МОНОХЛОРЗАМЕЩЁННЫХ
МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ**

Представлены результаты исследований структуры поверхности и светопропускания монохлорзамещённых металлорганических перовскитов состава $CH_3NH_3PbI_2Cl$ после модификации жидкофазного прекурсора (перовскитного раствора) алкиламмониевыми катионами (RNH_3^+) с различными углеродсодержащими заместителями.

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].

¹Работа выполнена по договору БРФФИ Ф25М-010.

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].

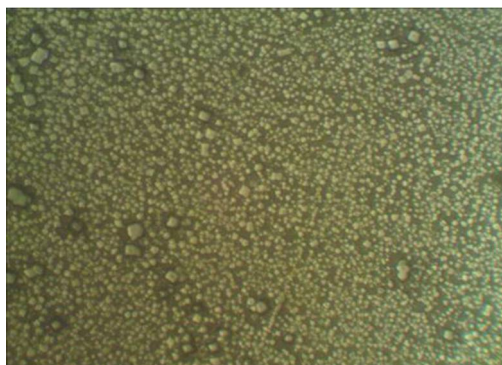
Перовскитные плёнки, модифицированные *N*- и *O*-донорами, демонстрируют более упорядоченную морфологию вместе с повышенной кристалличностью и размером зёрен. Остаточные молекулы пассивируют мелкие дефекты в границах зёрен и приводят к подавлению рекомбинации носителей заряда [3, 4].

В данной работе исследовалось воздействие введения катионов RNH_3^+ в жидкофазный прекурсор на структуру и светопропускание плёнок монохлорзамещённого металлоорганического перовскита состава $CH_3NH_3PbI_2Cl$. Плёнки толщиной 0,8–1,0 мкм были получены центрифугированием (500 об./мин.) с последующим отжигом при $T = 100$ °C в течение 5 минут. Раствор перовскита, концентрация которого составила 60 г/л, получали смешиванием хлорида метиламмония (CH_3NH_3Cl) с йодидом свинца (II) PbI_2 (молярное соотношение компонентов 1:1) в диметилформамиде, иодиды моноэтаноламмония и этилендиаммония (концентрации соответствующих иодидаммониевых солей C равны 20 г/л) добавляли при перемешивании. Спектры светопропускания снимались на спектрофотометре МС-12 в области длин волн (λ) 380–1000 нм. Морфология поверхности плёнок перовскита была исследована с помощью оптического микроскопа МКИ-2М. Воспроизводимость светопропускания при исследовании образцов оценивалась по измерениям в пяти точках: центральной и четырём крайним. Погрешность составила $\Delta X = \pm 0,1$ %. Это свидетельствует о достаточно высокой повторяемости измеряемых параметров.

Плёнки 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 (рисунок 1а). При добавлении в монохлорзамещённый перовскит иодида моноэтаноламмония образуются длинные игольчатые кристаллиты длиной 10 мкм и выше, которые плотно прижаты друг к другу, с образованием мелких промежутков треугольной формы между скоплениями кристаллитов (рисунок 1б). Цвет плёнки в данном случае изменяется на тёмно-красный. Введение катиона этилендиаммония приводит к образованию красновато-чёрной зернистой практически сплошной (с мелкими единичными пустотами) плёнки с размером частиц 0,92–1,37 мкм, объединённых в чешуевидные агрегаты (рисунок 1в).

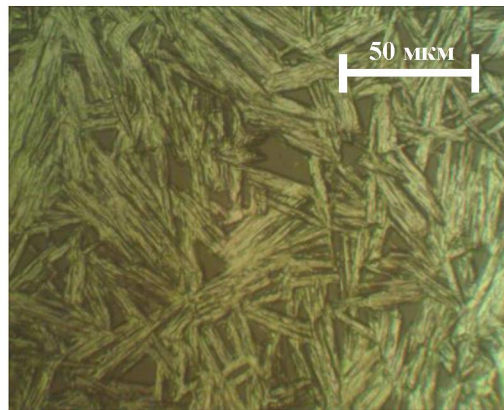
Для исходного перовскита светопропускание не превышало $T = 10,0$ % при $\lambda = 596$ нм и не опускалось ниже отметки $T = 8,3$ % при $\lambda = 380$ нм (рисунок 2, кривая 1). При введении в перовскитный раствор иодида моноэтаноламмония после $\lambda = 546$ нм ($T = 1,5$ %) происходит значительное падение светопропускания до значения $T = 7,6$ % при длине волны $\lambda = 1000$ нм (рисунок 2, кривая 2). Во втором случае (с катионом этилендиаммония в прекурсор перовскита) показатели светопропускания не опускаются ниже $T = 1,1$ % при диапазоне значений λ 710–744 нм и не превышают $T = 2,0$ % при $\lambda = 1000$ нм во всей исследуемой области длин волн (рисунок 2, кривая 3). Значительное понижение светопропускания T обусловлено уменьшением пустот в перовскитных плёнках и увеличением площади перовскитного слоя, поглощающего излучение.

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.

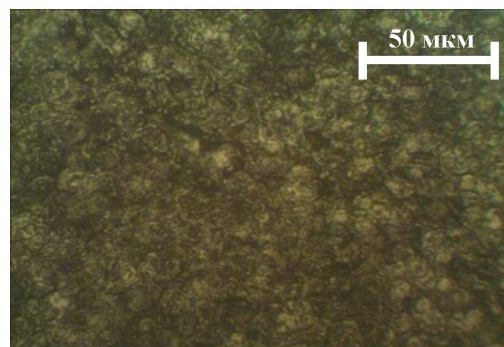


а

Рисунок 1 – Структура поверхности плёнок:
а – исходного монохлорзамещённого перовскита



а



б

Рисунок 1 – Структура поверхности плёнок, модифицированных при помощи катионов:
а – моноэтаноламмониевого; б – этилендиаммониевого

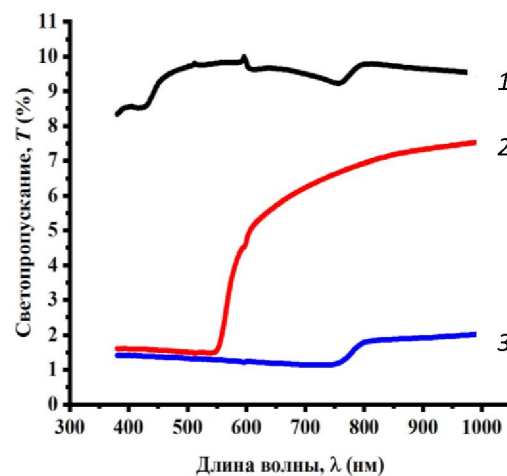


Рисунок 2 – Спектры светопропускания:
1 – исходного монохлорзамещённого перовскита, модифицированного при помощи катионов:
2 – моноэтаноламмониевого; 3 – этилендиаммониевого

Таким образом, вышеописанные преобразования перовскита приводят к повышению качества покрытий. Светопропускание модифицированных перовскитных плёнок понижается во всей исследуемой области видимого спектра. Такие изменения структуры и катионного состава перовскитов положительно воздействуют на оптические свойства и эффективность перовскитных солнечных элементов.

Также полученные плёнки могут быть использованы в качестве антиотражающих покрытий в интегральной оптике при формировании оптических межсоединений и других устройств для преобразования световых сигналов [5–8].

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. 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.
5. 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.
6. Лазарук, С. К. Эффективность лавинных светодиодов на основе пористого кремния / С. К. Лазарук, А. А. Лешок, В. А. Лабунов, В. Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, № 1. – С. 149–152.
7. 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.
8. 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.

This article presents the results of studies of the surface structure and light transmission of monochlorinated organometallic perovskites of the composition $CH_3NH_3PbI_2Cl$ after modification of the liquid-phase precursor (perovskite solution) with alkylammonium cations (RNH_3^+) with various carbon-containing substituents.

Будник Валерия Сергеевна, магистрант 2 курса факультета радиотехники и электроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, valeria.budnik@mail.ru.

Буксанов Кирилл Евгеньевич, факультет радиотехники и электроники, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, kbuksanov@mail.ru.

Научный руководитель – *Лабунов Владимир Архитович*, доктор технических наук, профессор, академик НАН Беларуси, НИЛ 4.6 «Интегрированные микро- и наносистемы» НИЧ БГУИР, Минск, Республика Беларусь, labunov@bsuir.by.