

Структурные и оптические преобразования металлорганического перовскита после введения аммониевых соединений

В. С. Будник, К. Е. Буксанов

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013**Минск, Беларусь**E-mail: valeria.budnik@mail.ru*

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. Перовскиты, модифицированные N- и O-донорами, демонстрируют более упорядоченную морфологию, повышенные размеры зёрен и кристалличность. Остаточные молекулы пассивируют мелкие дефекты в границах зёрен и приводят к подавлению рекомбинации носителей заряда [2].

Также получаемые плёнки могут быть использованы в качестве антиотражающих покрытий в интегральной оптике при формировании оптических межсоединений и других устройств для преобразования световых сигналов [3].

1 Методика эксперимента. В данной работе исследовалось воздействие введения катионов RNH_3^+ в жидкофазный прекурсор на структуру и светопоглощение плёнок монохлорзамещённого 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, иодиды моноэтаноламмония и этилендиаммония (концентрации соответствующих иодидаммониевых солей C равны 20 г/л) добавляли при перемешивании. Спектры светопоглощения (A , a.u. – absorbance unit) снимались на спектрофотометре МС-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 четырём крайним. Погрешность составила $\Delta X = \pm 0.1 \%$. Это свидетельствует о достаточно высокой повторяемости измеряемых параметров.

2 Структура полученных покрытий. 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 (Рис. 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 (Рис. 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 агломераты (Рис. 1в).

3 Светопоглощение перовскитных образцов. 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 $A = 1.02$ а.е. при $\lambda = 1000$ нм (Рис. 2, кривая 1). Для катионов моноэтаноламмония ($\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3^+$) и этилендиаммония ($^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3^+$) самые высокие показатели светопоглощения характерны в начале исследуемого диапазона: в первом случае при длинах волн $\lambda = 380 - 542$ нм значения $A = 1.8 - 1.9$ а.е.; во втором случае при $\lambda = 380 - 730$ нм значения $A = 1.9 - 2.0$ а.е. (Рис. 2, кривые 2 и 3 соответственно).

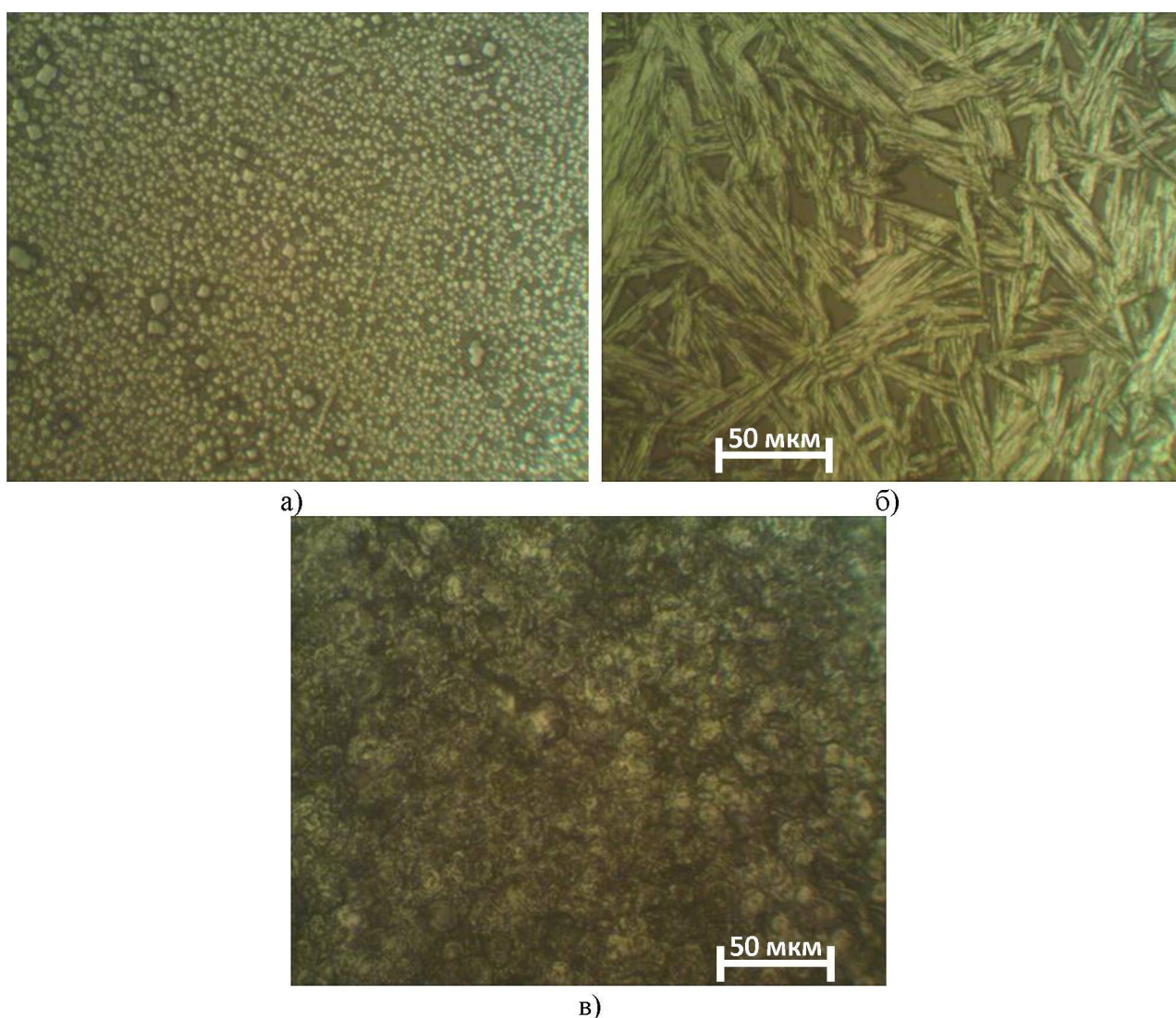


Рис. 1. Структура поверхности плёнок: а – исходного монохлорзамещённого перовскита; модифицированного при помощи катионов: б – моноэтаноламмониевого; в – этилендиаммониевого.

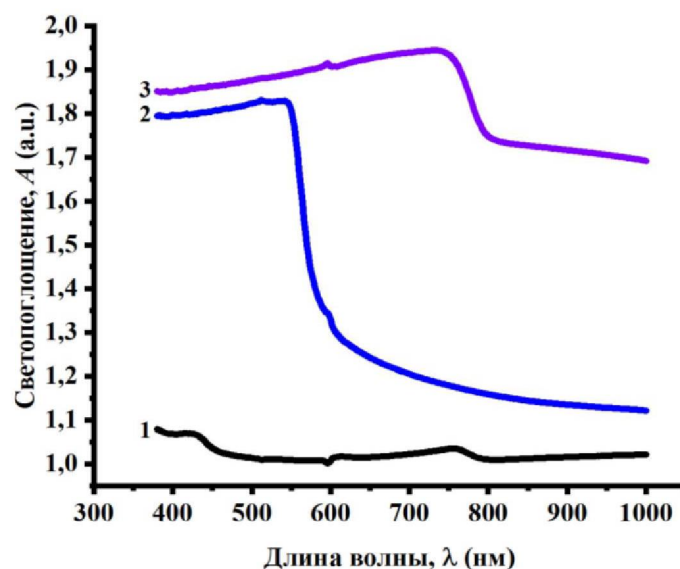


Рис. 2. Спектры светопоглощения: 1 – исходного монохлорзамещённого перовскита; модифицированного при помощи катионов: 2 – моноэтаноламмониевого; 3 – этилендиаммониевого.

Заклучения. Таким образом, вышеописанные преобразования перовскита приводят к повышению качества и покрытий. Такие изменения структуры и катионного состава перовскитов положительно воздействуют на оптические свойства (главным образом, на светопоглощение) и эффективность солнечных элементов.

Литература.

1. McNelis. B. The Photovoltaic Business: Manufactures and Markets. / B. McNelis // Series on Photoconversion of Solar Energy. - 2001. - №1. - P. 713.
2. 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.
3. 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.