

ОПТИЧЕСКИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ХЛОРЗАМЕЩЁННОГО ГИБРИДНОГО ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПЕРОВСКИТА ПОСЛЕ МОДИФИКАЦИИ АРИЛ- И АЛКИЛАММОНИЕВЫМИ КАТИОНАМИ В МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВАХ

Будник Валерия Сергеевна

Белорусский государственный университет информатики

и радиоэлектроники,

Минск, Беларусь

Аннотация: в данной статье представлены результаты исследований структуры поверхности и светопропускания монохлорзамещённых гибридных органо-неорганических перовскитов состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ после модификации жидкофазного прекурсора (перовскитного раствора) арил- и алкиламмониевыми катионами (RNH_3^+) в малых количествах с различным строением углеродсодержащего заместителя.

Ключевые слова: гибридные органо-неорганические перовскиты; модификация раствора; арил- и алкиламмониевые катионы; светопропускание, 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. 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 [2–4].

Исследования перовскитных кристаллов находятся на высоком уровне актуальности. Галогенидные перовскиты с общей формулой ABX_3 (в основном, когда $A = Cs^+$, Rb^+ , органические катионы метиламмония ($CH_3NH_3^+$, MA^+) или формамидиния ($CH(NH_2)_2^+$, FA^+), $B = Pb^{2+}$ или Sn^{2+} , $X = I^-$, Br^- , Cl^-) (рисунок 1, а) являются одним из наиболее перспективных материалов для широкого спектра применения в фотоэлектрических и оптоэлектронных устройствах. Такой успех заключается в составе получаемых перовскитных соединений. Размер катиона A^+ влияет на ориентацию октаэдра $[BX_6]$ за счёт стерических и кулоновских взаимодействий. Это влияние изменяет степень перекрытия атомных орбиталей В и Х, что, в свою очередь, влияет на ширину запрещённой зоны. Например, когда катион A^+ заменяется с FA^+ на MA^+ , а затем на Cs^+ в трийодсодержащем перовските, значения ширины запрещённой зоны (Еg) изменяются с 1,48–1,57 эВ до 1,48–1,51 эВ и 1,67–1,74 эВ для перовскитных соединений $FAPbI_3$, $MAPbI_3$ и $CsPbI_3$ соответственно [5, 6].

Существует несколько способов синтеза перовскитов. Возможно, наиболее известным методом является метод горячей инъекции, поскольку он позволяет получить контролируемый размер фотонных кристаллов, кроме того, он проводится в инертной атмосфере, что также предотвращает быструю деградацию на воздухе. Однако, высокотемпературный синтез, несмотря на свои преимущества, требует определённых навыков и специального оборудования. В этом отношении изучение синтеза в условиях окружающей среды является очень перспективным, поскольку качество получаемых фотонных кристаллов не уступает методам высокотемпературного синтеза [6].

Также полученные плёнки могут быть использованы в качестве антиотражающих покрытий в интегральной оптике при формировании оптических межсоединений и других устройств для преобразования световых сигналов [7–11].

Методика эксперимента. В данной работе исследовалось воздействие введения катионов RNH_3^+ в жидкофазный прекурсор на структуру и светопропускание плёнок моноклорзамещённого металлоорганического перовскита состава $CH_3NH_3PbI_2Cl$. Плёнки толщиной 0,8–1,0 мкм были получены центрифугированием (500 об/мин) с последующим отжигом при $T=100^\circ C$ 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 аммония (NH_4I), моноэтаноламмония ($\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{I}$), фениламмония ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{I}$) и этилендиаммония ($\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{I}$) (концентрации соответствующих иодидаммониевых солей C равны 5 г/л) добавляли при перемешивании. Спектры светопропускания 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 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.

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 (рисунок 1, б). Содержание в перовските катиона аммония (NH_4^+) приводило к значительному уменьшению размера и количества пустот, кристаллиты длиной 2,23–3,40 мкм собирались воедино в звёздчатые агрегаты размерами 11,80–30,33 мкм (рисунок 1, в). Свежеприготовленные образцы смешанного I/Cl перовскита, модифицированного при помощи катиона моноэтаноламмония ($\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+$), имеют микрокристаллическую поверхность красновато-чёрного цвета со средним размером частицы 2,0 мкм (рисунок 1, г). Содержание анилиновой добавки (катион фениламмония $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$) обеспечивает чёрный цвет плёнок. Выявляется микрокристаллическая структура (округлые частицы размером 2,70–3,80 мкм, собранные воедино) со значительными пустотами (рисунок 1, д). Для включения катиона этилендиаммония ($^+\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3$) наблюдается красновато-чёрный цвет и зернистый характер поверхности с кольцеобразными объединениями частиц, размеры которых составляют 0,92–1,37 мкм, между которыми обнаруживаются небольшие промежутки (рисунок 1, е).

Светопропускание перовскитных образцов. 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). Пропускание для смешанного I/Cl перовскита с внедрённым катионом аммония (NH_4^+) сильно понижается по сравнению с исходным соединением. Увеличение показателя светопропускания приостанавливается при $\lambda = 466$ нм (синий цвет) с дальнейшим понижением до 7,4% при перегибе на 764 нм; затем происходит второй перегиб при $\lambda = 804$ нм с монотонным падением пропускания в дальнейшей области спектра (рисунок 2, кривая 2).

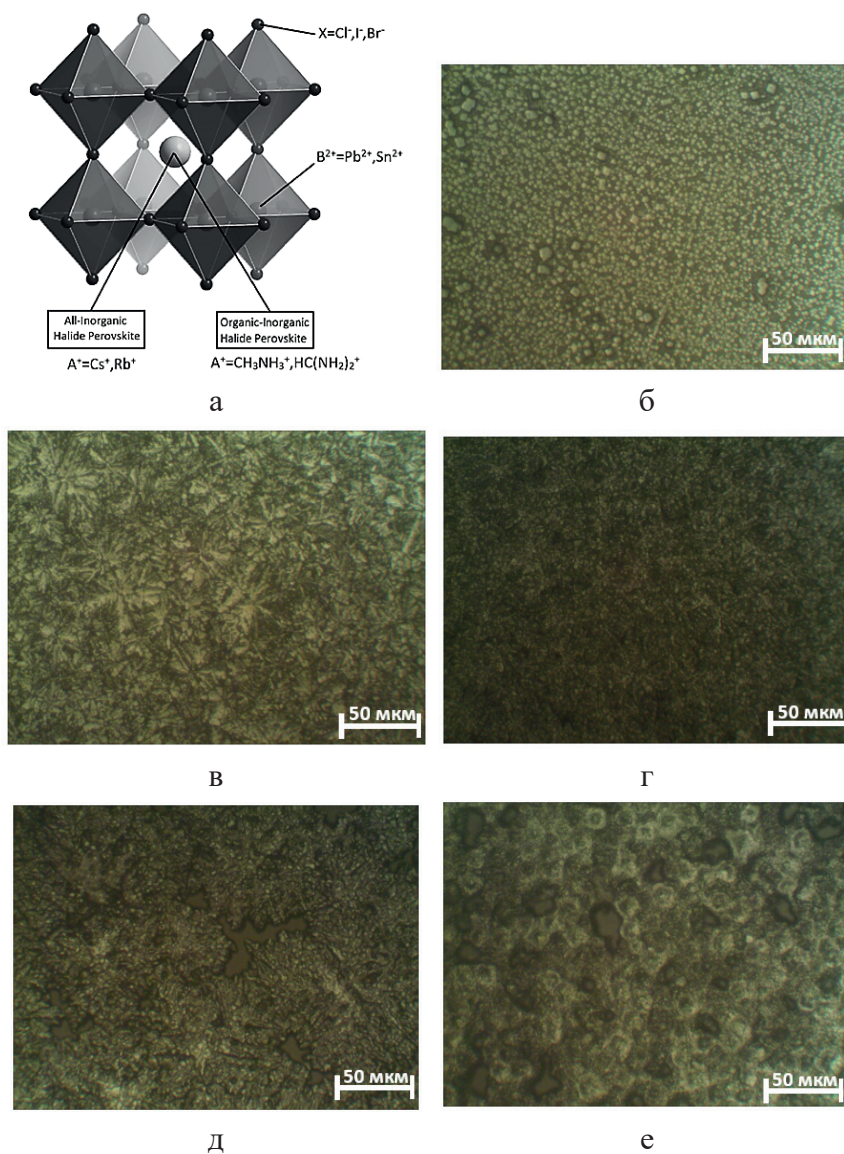


Рис.1. Кристаллическая структура перовскита (а); структура плёнок первоначального монохлорзамещённого I/Cl перовскита (б), модифицированного при помощи аммониевого (в), моноэтаноламмониевого (г), фениламмониевого (д) и этилендиаммониевого (е) катионов

При введении катиона моноэтаноламмония светопропускание сначала постепенно увеличивается от $T = 0\%$ ($\lambda = 330\text{--}338\text{ нм}$) до $T = 0,09\%$ ($\lambda = 400\text{ нм}$), затем происходит резкий, в последующем немонотонный, рост во всей остальной области до $T = 3,04\%$ при $\lambda = 1000\text{ нм}$ (рисунок 2, кривая 3). После введения в перовскит катиона фениламмония в диапазоне длин волн λ 422–1000 нм светопропускание повышается по сравнению с исходным перовскитом в среднем на 1,36% ($T = 8,56\text{--}11,49\%$) (рисунок 2, кривая 4). Для перовскита с катионом этилендиаммония медленный рост светопропускания обнаруживается от $T = 0,06\%$ до $T = 0,12\%$ при λ 330–750 нм, после чего происходит скачок до $T = 0,81\%$ ($\lambda = 808\text{ нм}$) с последующим плавным повышением до $T = 1,02\%$ ($\lambda = 1000\text{ нм}$) (рисунок 2, кривая 5).

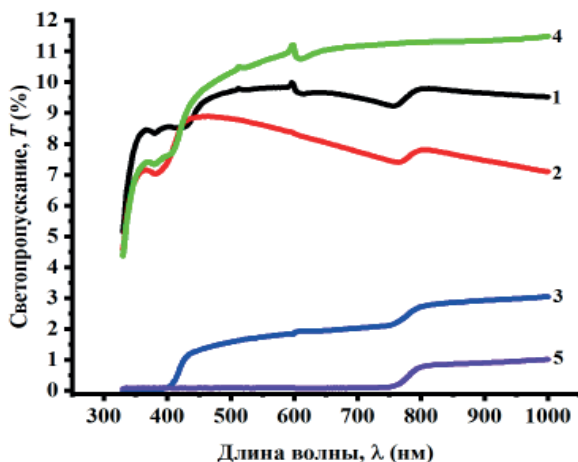


Рис. 2. Спектры светопропускания: 1 – исходного монохлорзамещённого перовскита; модифицированного при помощи катионов: 2 – аммониевого; 3 – моноэтаноламмониевого; 4 – фениламмониевого; 5 – этилендиаммониевого

Таким образом, структурные и оптические трансформации монохлорзамещённых гибридных органо-неорганических перовскитов при помощи введения в жидкофазный прекурсор малых количеств катионов моноэтаноламмония и этилендиаммония приводят к повышению качества покрытий. Светопропускание таких перовскитных плёнок значительно понижается во всей исследуемой области видимого спектра. Подобные изменения положительно влияют на оптические свойства и эффективность перовскитных солнечных элементов.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (грант № 26–3090 М) и Государственной Программы Научных Исследований (ГПНИ) 2026–2030 «Фотоника и микроэлектроника», задание 5.3.09.

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. 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.
6. Turavets, U. *Fabrication, Deposition, Morphology and Composition of Perovskite CsPb(BrI-xI_x)₃* / U. Turavets [et al.] // *2024 IEEE 24th International Conference on Nanotechnology (NANO).* – 2024. – IEEE, 2024. – P. 297–301.
7. Katsuba, P. *Stable electroluminescence of nanostructured silicon embedded into anodic alumina* / P. Katsuba [et al.] // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* – 2009. – T. 41. – № 6. – C. 931–934.
8. Lazarouk, S. K. *Spherical plasmoids formed upon the combustion and explosion of nanostructured hydrated silicon* / S. K. Lazarouk [et al.] // *JETP letters.* – 2007. – T. 84. – № 11. – C. 581–584.
9. Lazarouk, S. *Optical characterization of reverse biased porous silicon light emitting diode* / S. Lazarouk [et al.] // *Materials Science and Engineering: B.* – 2000. – T. 69. – C. 114–117.
10. Jaguiro, P. *Si-based optoelectronic couple* / P. Jaguiro [et al.] // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures.* – 2009. – T. 41. – № 6. – C. 1094–1096.
11. Jaguiro, P. *Si-based emissive microdisplays* / P. Jaguiro [et al.] // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* – 2009. – T. 41. – № 6. – C. 927–930.