

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

Будник Валерия Сергеевна

Степанов Андрей Анатольевич

кандидат технических наук, доцент

*Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники,*

Минск, Беларусь

Аннотация: в данной статье представлены результаты исследований структуры поверхности плёнок трийодсодержащих гибридных органо-неорганических перовскитов состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ различной толщины.

Ключевые слова: гибридные органо-неорганические перовскиты; толщина плёнок; структура поверхности.

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 X, 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 (Eg) 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 толщины плёнок перовскитов состава $CH_3NH_3PbI_3$ на структуру таких покрытий.

Раствор перовскита состава $CH_3NH_3PbI_3$, концентрация которого составила 1 моль/л, получали смешиванием иодида метиламмония (CH_3NH_3I) с йодидом свинца (II) PbI_2 (молярное соотношение компонентов 1:1) в диметилсульфоксиде (ДМСО, C_2H_6OS).

Обработанная сухая стеклянная пластина помещалась на центрифугу и нагревалась в течение 5 минут. Получение плёнок осуществлялось

в установленном потоке тёплого воздуха при температуре $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Жидкофазный прекурсор, находящийся при комнатной температуре, капельно наносился на стеклянную подложку. Методом центрифугирования раствор наносился на поверхность горячей подложки при $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в диапазоне скоростей вращения центрифуги 450–750 об/мин. Сушка образца осуществлялась в неизменном воздушном потоке в течение 3 минут. Для готовых плёнок проводился термический отжиг в атмосфере окружающей среды без потока воздуха при $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут.

Структуру полученных покрытий исследовали на оптическом микроскопе МКИ-2М при увеличении $\times 500$. Изображения образцов сохранялись на компьютер при помощи цифровой камеры DCM-310.

Структура полученных покрытий.

Толщина (h) полученных плёнок перовскита состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ варьировалась в диапазоне 1–11 мкм.

Во всех случаях покрытия имели чёрный цвет, не изменявшийся во времени при нахождении в условиях окружающей среды (сравнение проводилось в течение 14 суток после получения плёнок).

Образцы с толщиной 1 мкм характеризуются приблизительно схожим диаметром частиц (d) 6,85–9,88 мкм, отдельные кристаллы имеют $d = 5,58$ мкм, $d = 10,34$ мкм, и $d = 12,06$ мкм (в среднем $d = (8,02 \pm 0,97)$ мкм), имеющих форму правильных многоугольников, вогнутых в центре (большая часть – пятиугольные) (рисунок 1, а – г). Данные микрокристаллы перовскита разбросаны равномерно по поверхности плёнки, имеющей микропоры размерами 7,73–25,64 и более мкм между скоплениями кристаллов. Имеют шероховатую поверхность, возможно, за счёт наличия в самой структуре или на их поверхности зёрен.

В тонких плёнках перовскита пересыщение раствора происходит быстро, поэтому образуется много зародышей кристаллизации. Из-за малого объёма раствора концентрация вещества мгновенно превышает равновесную растворимость. Высокий уровень пересыщения кардинально снижает энергетический барьер, поэтому в объёме раствора самопроизвольно возникает огромное количество центров кристаллизации (ядер новой фазы).

Образцы толщиной 2 мкм характеризуются уменьшением размеров микрокристаллов перовскита в 1,5 раза по сравнению с таковыми для плёнок толщиной 1 мкм: $d = 4,12$ – $6,21$ мкм, отдельные кристаллы имеют $d = 7,40$ – $7,60$ мкм (в среднем $d = (5,38 \pm 0,71)$ мкм) (рисунок 2). Число самих частиц значительно возрастает, способствуя уменьшению количества и размеров микропустот в плёнке, что положительно влияет на структуру покрытия в целом. Микрокристаллы перовскита становятся более однородными по размеру.

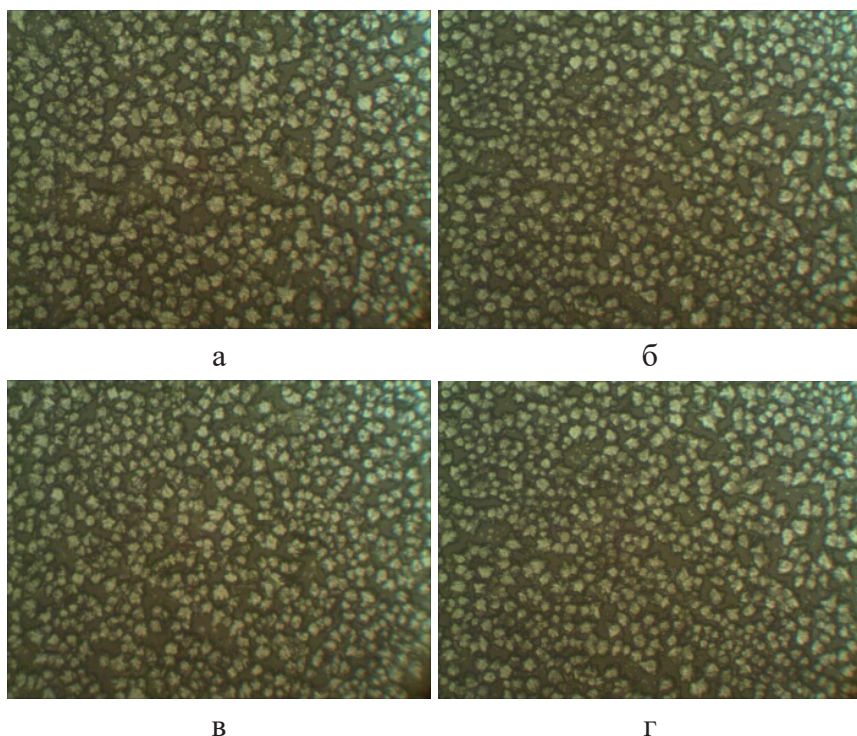


Рис. 1. Морфология плёнок перовскита толщиной h 1 мкм

В таком случае ускоряется образование центров кристаллизации, так как исходный объём растворителя выше. При испарении растворителя такой раствор становится более концентрированным, так как сохраняется первоначальное количество самого перовскита. Появляется множество мелких зародышей, которые начинают расти одновременно, но из-за конкуренции за материал быстро останавливаются в росте, формируя мелкокристаллическую структуру.

Тонкие слои успевают кристаллизироваться быстрее, позволяя единичным микрокристаллам вырасти более крупными.

При исследовании утолщённых образцов ($h = 4$ мкм) наблюдается резкое изменение формы и увеличение размеров кристаллов. Появляется разнообразие форм: вогнутые в центре многоугольники, звёздчатые кристаллы, овальные пластины, кристаллы в форме цветка (рисунок 3). Во всех случаях частицы со схожими размерами объединяются в линейные либо разветвлённые агломераты.

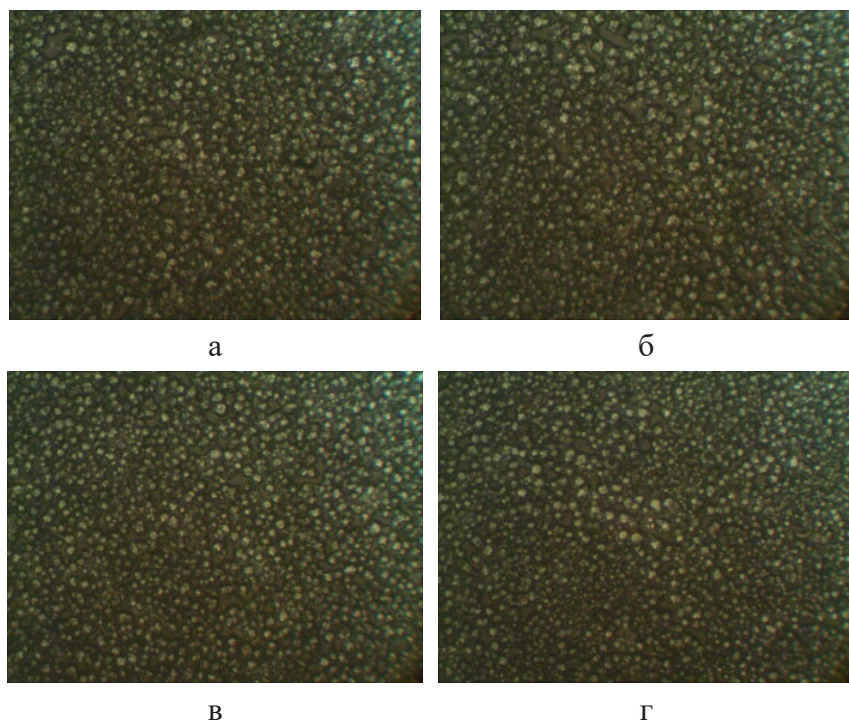


Рис. 2. Морфология плёнок перовскита толщиной h 2 мкм

Звёздчатая форма характерна для мелких частиц, имеющих схожие размеры, в диапазоне d 8,65–18,33 мкм, отдельные в поле зрения микрокристаллы имеют $d = 6,15$ и $23,07$ мкм (в среднем $d = (13,75 \pm 2,94)$ мкм) (рисунок 3, а–в).

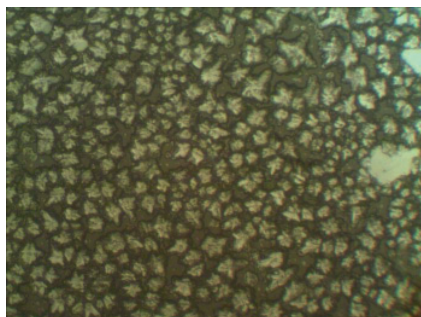
Цветочная форма немного крупнее и приобретает d 9,59–20,94 мкм (в среднем $d = (13,84 \pm 3,71)$ мкм) (рисунок 3, г–е).

Многоугольная форма с вогнутым центром менее распространена и имеет d 10,71–25,21 мкм (в среднем $d = (19,32 \pm 3,49)$ мкм) (рисунок 3, г–з).

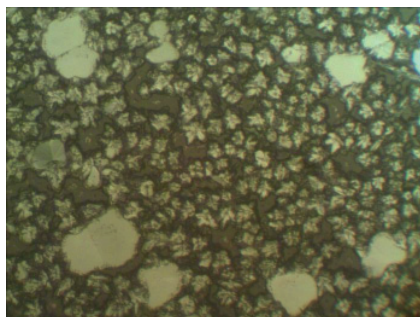
Наиболее крупные кристаллы имеют различные пластинчатые вариации, приобретают вытянутую форму и соотношение длины к ширине до 2:1. Диапазон длин для таких частиц составляет от 20,65 до 57,86 мкм (в среднем $(37,72 \pm 8,80)$ мкм), ширин – от 10,65 до 41,59 мкм (в среднем $(23,27 \pm 8,76)$ мкм) (рисунок 3, в–з). Микропустоты увеличивались по сравнению с таковыми в предыдущих исследованиях в 1,5–3 раза.

В этом случае формировалось более толстое покрытие, с увеличенным количеством перовскита и растворителя в нём. Это обеспечивает больше пространства и времени для того, чтобы мелкие зародыши объединялись,

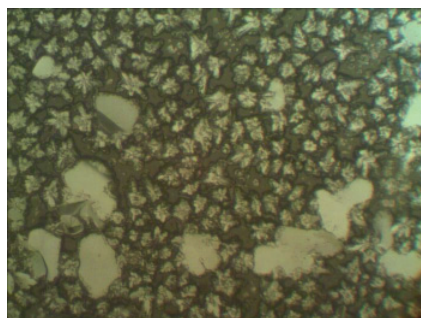
формируя более крупные кристаллические структуры. Так как горизонтальные размеры плёнок оказались меньшими, чем в предыдущих случаях, то размер кристалла в горизонтальной плоскости зависит от толщины самой плёнки (ограничение вертикального роста), поэтому более толстый слой также поспособствовал созданию крупных частиц.



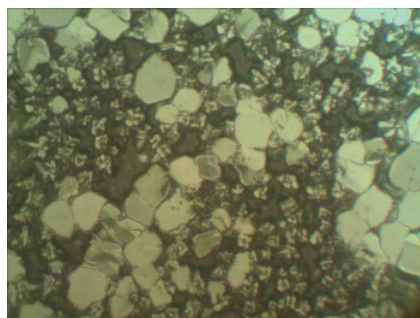
а



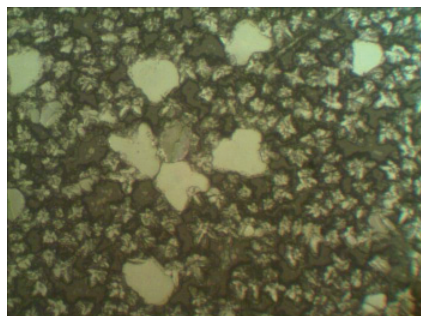
б



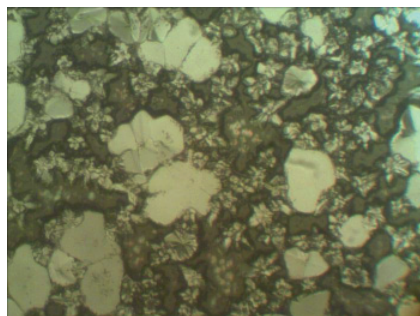
в



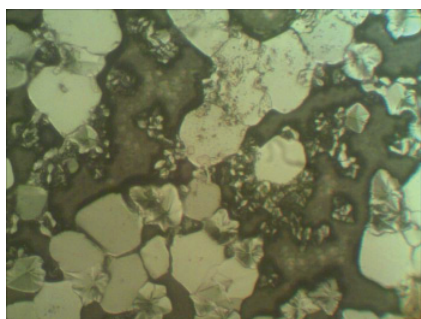
г



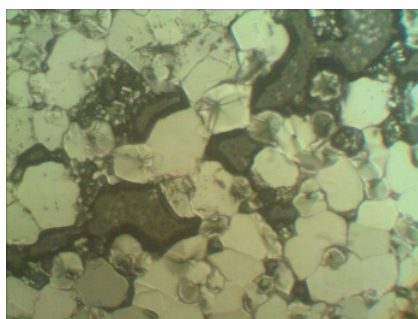
д



е

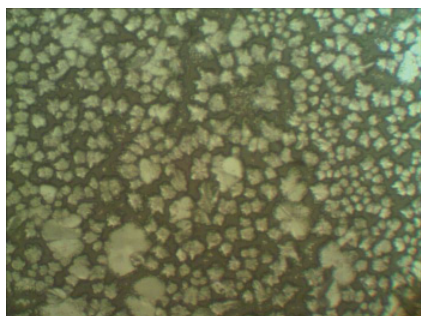


Ж

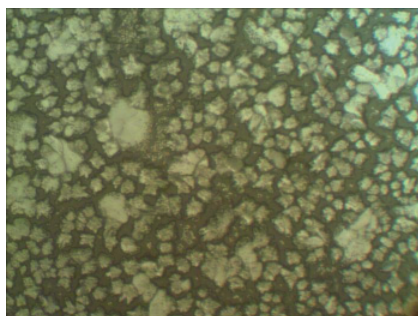


З

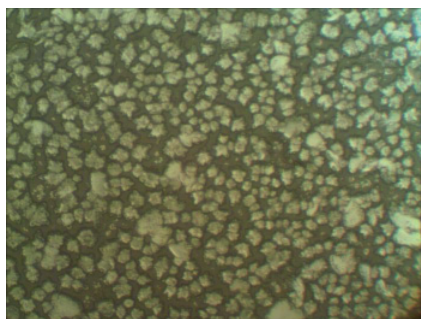
Рис. 3. Морфология плёнок перовскита толщиной $h = 4$ мкм



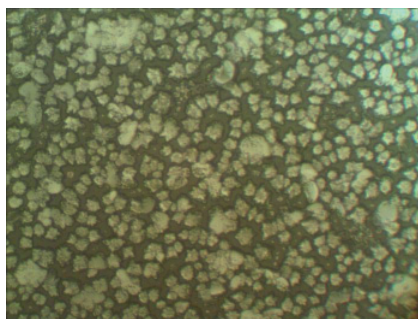
а



б



в



г

Рис. 4. Морфология плёнок перовскита толщиной $h = 11$ мкм

В образцах толщиной 11 мкм уменьшается вариабельность размеров частиц (рисунок 4). Кристаллы обладают размерами d 4,93–18,96 мкм (в среднем

$d = 9,07 \pm 3,85$ мкм). Обнаружены отдельные пластинчатые частицы, размеры которых достигают: $37,13 \times 32,06$ мкм; $30,17 \times 24,40$ мкм; $32,10 \times 26,07$ мкм; $34,88 \times 27,67$ мкм.

Мелкие кристаллы содержат большое количество острых граней. Наблюдается разнообразие форм: от квадратной до правильной многогранной.

Таким образом, с увеличением толщины перовскитных покрытий размеры частиц изменяются неравномерно. Для более тонких плёнок ($h = 1$ и 2 мкм) наблюдается относительное постоянство размеров и формы плёнок во всей поверхности покрытий. При утолщении плёнок ($h = 4$ и 11 мкм) появляются различные варианты оформления микрокристаллов перовскита, варьирования в размерах частиц становятся более заметными, вплоть до формирования пластин размерами около 40 мкм.

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-xIx)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. – Т. 69. – С. 114–117.

10. Jaguiro, P. *Si-based optoelectronic couple* / P. Jaguiro [et al.] // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. – 2009. – Т. 41. – № 6. – С. 1094–1096.

11. Jaguiro, P. *Si-based emissive microdisplays* / P. Jaguiro [et al.] // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2009. – Т. 41. – № 6. – С. 927–930.