# ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ, СФОРМИРОВАННЫХ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

В.С. Будник, У.Е. Гога, М.А. Волынец, А.А. Позняк

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь;
valeria.budnik@mail.ru

## Введение

Гибридные органо-неорганические перовскиты широко исследуются ввиду перспективы их применения в высокоэффективных и относительно недорогих в изготовлении солнечных элементах. Для получения высококачественных тонких пленок перовскита важным процессом является контролируемая кристаллизация, которая позволяет уменьшить количество структурных дефектов [1].

## Методика эксперимента

Растворы перовскитов составов $CH_3NH_3PbI_2Cl$ и $CH_3NH_3PbI_3$, концентрации которых в диметилсульфоксиде (ДМСО) составили 1 моль/л, а в диметилформамиде (ДМФА) – 0,1 и 0,2 моль/л соответственно, получали смешиванием йодида либо хлорида метиламмония с йодидом свинца(II) при молярном соотношении компонентов 1:1. Пленки перовскитов были получены из растворов методом *drop-coating* на стеклянную подложку, нагретую до 100 °С. После нанесения проводили отжиг в атмосфере окружающей среды: из растворов в ДМСО при 110 °С в течение 30 мин, из ДМФА – при 100 °С в течение 5 минут.

Морфология исследована с помощью оптического микроскопа МКИ-2М при увеличении ×500. Оптические спектры пропускания ($T$, %) сняты на спектрофотометре *МС*-122 в области длин волн ($\lambda$) 330–1000 нм.

## Результаты и обсуждение

Все сформированные образцы имели черный цвет. На рис. 1 представлены оптические микрофотографии поверхности плёнок $CH_3NH_3PbI_2Cl$, сформированных как из ДМФА, так и из ДМСО. При использовании ДМФА пленки $CH_3NH_3PbI_3$ содержат крупные кристаллиты в форме неправильного шестиугольника, вогнутые в центре, размерами от 8,1 до 23,6 мкм (средний размер 15,7 мкм). Пленки $CH_3NH_3PbI_2Cl$ состоят из мелких квадратных кристаллитов размерами 3,4–6,3 мкм с редкими промежутками между ними (рис. 1, а). При использовании ДМСО пленки составов $CH_3NH_3PbI_3$ и $CH_3NH_3PbI_2Cl$, состоящих из сросшихся на границах сферолитных доменов, демонстрируют ячеистую структуру Вороного с четким «черепаховым» узором. Размер сферолитов перовскита состава $CH_3NH_3PbI_3$

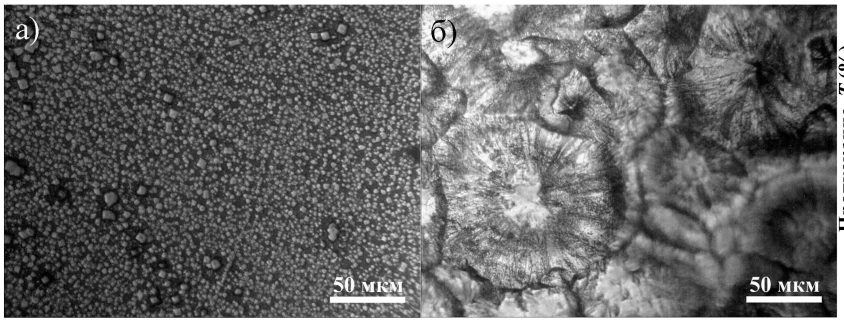



Рис. 1. **Поверхность перовскитов: а – $CH_3NH_3PbI_2Cl$ в среде ДМФА; б – $CH_3NH_3PbI_2Cl$ в среде ДМСО**

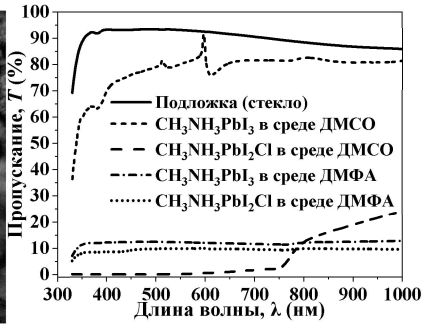



Рис. 2. **Оптическое пропускание перовскитов**

составляет 37–127 мкм, демонстрируя значительный разброс геометрических параметров. В случае монохлорзамещенного перовскита (рис. 1, б) происходит относительное выравнивание размеров доменов (диаметр от 60 до 99 мкм, в среднем 71 мкм). При этом заметно конусообразное вытягивание центров сферолитных доменов перпендикулярно плоскости подложки.

Результаты исследования оптических характеристик полученных образцов представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что при использовании ДМФА для синтеза перовскита состава $CH_3NH_3PbI_3$ пропускание лежит в пределах от 7,0 % при $\lambda = 330$ нм до 12,7 % при $\lambda = 1000$ нм, а для перовскита состава $CH_3NH_3PbI_2Cl$ пропускание не превышает 10 % при $\lambda = 596$ нм и не опускается ниже отметки 8,3 % при $\lambda = 380$ нм.

При использовании ДМСО для синтеза трийодсодержащего образца ($CH_3NH_3PbI_3$) в начале исследуемого спектрального диапазона пропускание вначале резко возрастает от 36,4 % при длине волны 330 нм до 79 % при $\lambda = 500$ нм. Аномальные пики мнимого просветления при 512 и 597 нм (до 82 и 90 %), не характерные для фундаментального поглощения данного полупроводника, обусловлены прямой геометрией оптической схемы прибора в сочетании с высоким квантовым выходом фотолюминесценции: происходит неселективная засветка кремниевого фотодетектора изотропным излучением интенсивно люминесцирующего образца. В дальнейшем пропускание остается примерно постоянным, незначительно изменяясь относительно 80 % в спектральном диапазоне 650–1000 нм.

Образец монохлорзамещенного перовскита в диапазоне длин волн 330–550 нм практически непрозрачен, затем пропускание медленно монотонно увеличивается до $T = 2{,}17$ % при $\lambda = 750$ нм. В спектральном промежутке 745–800 нм пропускание резко возрастает до $T = 12{,}1$ %. Положение этой ступеньки определяется краем полосы собственного поглощения, оценочно соответствуя ширине запрещённой зоны $E_g = 1{,}66$ эВ, что неплохо согласуется с литературными данными [2]. При увеличении длины волны более 800 нм пропускание вновь монотонно растет, достигая при 1000 нм значения $T = 24{,}1$ %.

## Заключение

Исследование образцов $CH_3NH_3PbI_3$ и $CH_3NH_3PbI_2Cl$, сформированных в ДМФА и ДМСО, позволяет выявить взаимосвязь между химическим составом гибридных органо-неорганических перовскитов, природой растворителей, а также морфологией и пропусканием получаемых пленок. При нанесении раствора ДМФА испаряется быстрее, имея температуру кипения на 36 °С меньше, чем у ДМСО. Это вызывает быстрое пересыщение, приводя к взрывной нуклеации и формированию неоднородных пленок с большим количеством пустот и малым размером зерен.

Молекулы ДМСО прочно связываются со свинцом, образуя стабильные промежуточные комплексы, что замедляет процесс образования перовскитного соединения. К тому же ДМСО испаряется медленней, что препятствует быстрому осаждению перовскита. Процесс кристаллизации замедляется, позволяя вырастить крупнокристаллические пленки с меньшим

количеством пустот.

Наименьшим пропусканием во всем спектральном диапазоне обладает монохлорзамещенный перовскит, синтезированный из ДМСО ($T \leq 9{,}6$ %).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (гранты № 26–3086 М и №26–3090 М) и Государственной программы научных исследований (ГПНИ) 2026–2030 «Фотоника и микроэлектроника», задание 5.3.09.

1. Xie J. et al. Modulating $MAPbI_3$ perovskite solar cells by amide molecules: Crystallographic regulation and surface passivation // Journal of Energy Chemistry. – 2020 (**56**), 179–185.
2. Quarti C. et al. Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells // Energy Environ. Sci. – 2015 (**9**), 155–163.