

ВЛИЯНИЕ АМИННЫХ ДОБАВОК НА МОРФОЛОГИЮ И СВЕТОПРОПУСКАНИЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ

Будник В. С.¹, Сорин Я. С.², Тучковский А. К.¹

*¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь*

*² Белорусский государственный университет,
Минск, Республика Беларусь*

Аннотация. В статье приводятся исследования перовскита до и после модификации различными аминными добавками, которые были внедрены в структуру в виде иодидаммониевых солей. Были изучены внешний вид перовскитных плёнок, размеры и форма кристаллов, оптические параметры. Получены данные о влиянии различных функциональных заместителей при аминогруппе на вышеуказанные свойства перовскитов, нюансы искажения кубической решётки от каждого типа алкильных заместителей. Продемонстрировано влияние реакции замещения между исходным перовскитом и вводимой добавкой иодидаммониевой соли на структуру и светопропускание получаемых плёнок.

Ключевые слова: Амины, Кристаллическая решётка, Перовскиты, Светопропускание.

Металлорганические перовскитные элементы пользуются спросом в солнечной энергетике из-за их низкой сложности изготовления, дешевизны и высокого коэффициента преобразования энергии. Одной из главных характеристик, требующих детального исследования, является светопропускание, неразрывно связанное с эффективностью работы перовскитных элементов.

Контролируемая кристаллизация имеет практическое значение для получения высококачественных тонких плёнок перовскита с уменьшенным количеством структурных дефектов. Химические вещества–доноры электронных пар могут сильно координироваться с ионами свинца и широко используются для управления ростом кристаллитов перовскита. В некоторых исследованиях демонстрируется использование таких доноров, как амины с длинными углеводородными хвостами, для морфологической регуляции тонких плёнок трииодида метиламмония свинца, но данные соединения показали неудовлетворительные результаты [1].

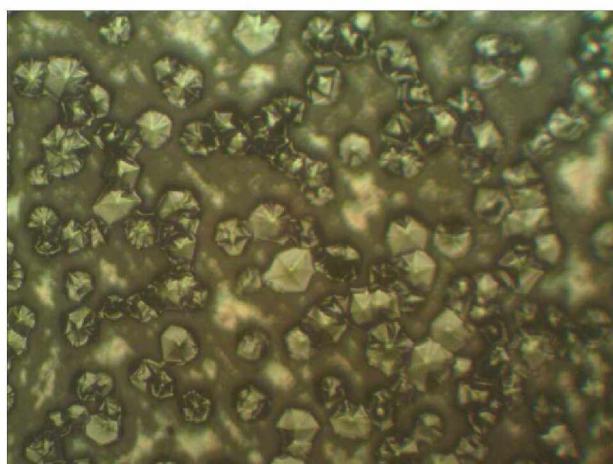
Каждая молекула амина состоит из аминной NH₂-группы, которой он может прикрепляться к перовскиту, и длинного углеводородного «хвоста», который торчит наружу. В итоге перовскитные кристаллиты оказываются разделены тонкой прослойкой из углеводородных хвостов, которые связаны между собой Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием [2].

Доноры электронных пар, такие как азот, кислород и сера, связывают положительно заряженные частицы в перовскитах (например, катионы металлов). Широкий спектр вышеуказанных доноров в качестве посторонних добавок координирует свои действия с катионами свинца и сильно влияет на латеральный рост кристаллитов. Плёнки перовскита,

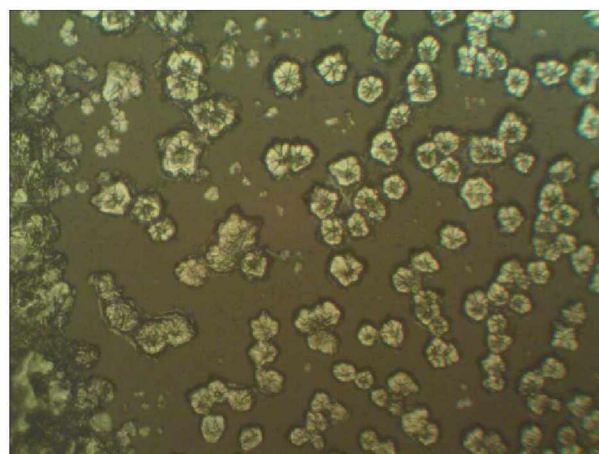
модифицированные N- и O-донорами, показывают более компактную морфологию вместе с повышенной кристалличностью и размером зёрен. Более того, обнаружено, что остаточные молекулы пассивируют мелкие дефекты в границах зёрен и, таким образом, приводят к подавлению рекомбинации носителей заряда [3, 4].

В выполненном эксперименте изучалось внедрение аминных добавок, имеющих различные углеводородные заместители и дополнительные функциональные группы. Исследовались морфологические и оптические изменения в зависимости от типа и концентрации соединения. Использовались добавки аммиака, диэтиламина, моноэтаноламина, анилина, концентрации которых составляли 20–30 г/л. Плёнки толщиной 0,8–1,0 мкм были получены blade-coating методом, затем отжигались при $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворы прекурсора перовскита получали смешиванием $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ с PbI_2 в соотношении 1:1, необходимые амины в виде иодидаммониевых солей добавляли в нужных количествах в сам прекурсор при перемешивании небольшими порциями. Структуру полученных покрытий исследовали на оптическом микроскопе МКИ-2М+ДСМ-310 с увеличением в 500 раз. Оптические параметры исследовали при помощи спектрофотометра МС-122.

В перовските без добавок, который имеет чёрный цвет, обнаруживаются крупные кристаллиты в форме искажённого шестиугольника, вогнутые в центре, размерами от 4,0 до 8,0 мкм (средний размер 6,2 мкм) (рис. 1а). При содержании аммония иодида в количестве 20 г/литр наблюдается осветление плёнки до тёмно-серого, уменьшение размеров кристаллитов в 1,5 раза, сохранение формы и слипание в агломераты, увеличивающее пустоты, которые делают плёнку некачественной (рис. 1б). При увеличении содержания NH_4I до 30 г/л плёнка остаётся тёмно-серой, образуются мелкие игольчатые кристаллиты, достигающие 5,0 мкм (рис. 1в).



а
без добавок



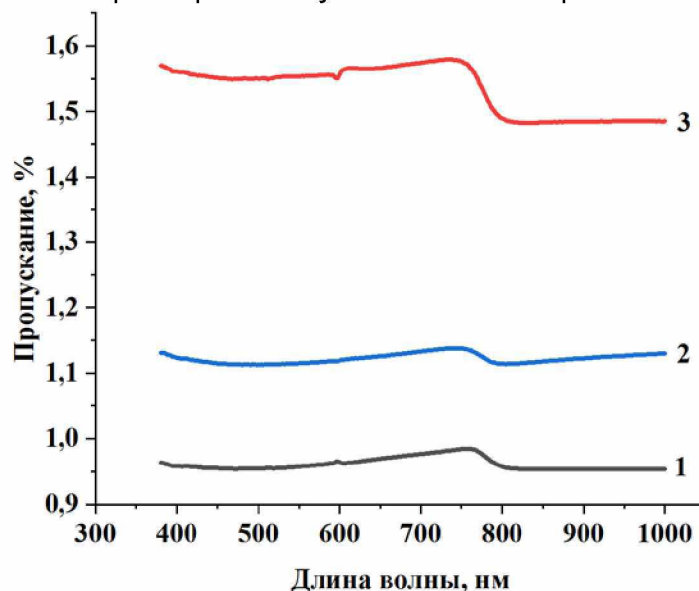
б
с добавкой NH_4I 20 г/л



в
с добавкой NH_4I 30 г/л

Рисунок 1 - Внешний вид кристаллитов перовскитов без добавок и с аммония иодидом

При изучении светопропускания трёх вышеописанных перовскитных образцов наблюдается увеличение пропускания света при добавлении аммиака и незначительное смещение максимума на кривой пропускания в сторону меньших длин волн с увеличением концентрации аммиака (от 758 нм для плёнок без добавок до 746 нм при содержании аммиачной добавки 30 г/л, что соответствует красной области спектра) (рис. 2). Снижение пропускания в области за перегибом происходит в области около 800 нм (инфракрасная область). Такие закономерности связаны с уплотнением кубической кристаллической решётки перовскита за счёт меньшего размера молекулы аммиака по сравнению с метиламином.



1 – без добавок; 2 – 30 г/л аммиачной добавки; 3 – 20 г/л аммиачной добавки
Рисунок 2 - Спектры пропускания перовскитов без добавок и с внедрением аммония иодида

При добавлении диэтиламина покрытие становится жёлтым, мелкозернистым (размер зёрен не превышает 25–50 нм), с образованием округлых, соединённых между собой крупных агрегатов (размер которых достигает 15,0 и более мкм), которые уменьшаются и структурно упорядочиваются с увеличением концентрации диэтиламмония иодида. Размер зёрен также уменьшается в 2 раза с увеличением концентрации добавки на 10 г/л (рис. 3).



а

20 г/л



б

30 г/л

Рисунок 3 - Внешний вид зёрен перовскитов с $(C_2H_5)_2NH$

При модификации с помощью диэтиламина выявлено неравномерное изменение пропускания при увеличении концентрации добавки, которое заключается в резком повышении при 20 г/л и последующем понижении при 30 г/л (рис. 4). Это связано с уменьшением зернистых агрегатов и увеличении пустот между ними, которые и отвечают за пропускание света. В обоих случаях наивысшее пропускание будет в области спектра 380–400

нм (фиолетовая область спектра), затем резко понижается и достигает минимума при длине волны 1000 нм. Подобные нюансы выявляются из-за расширения решётки перовскита двумя алкильными группами диэтиламина.

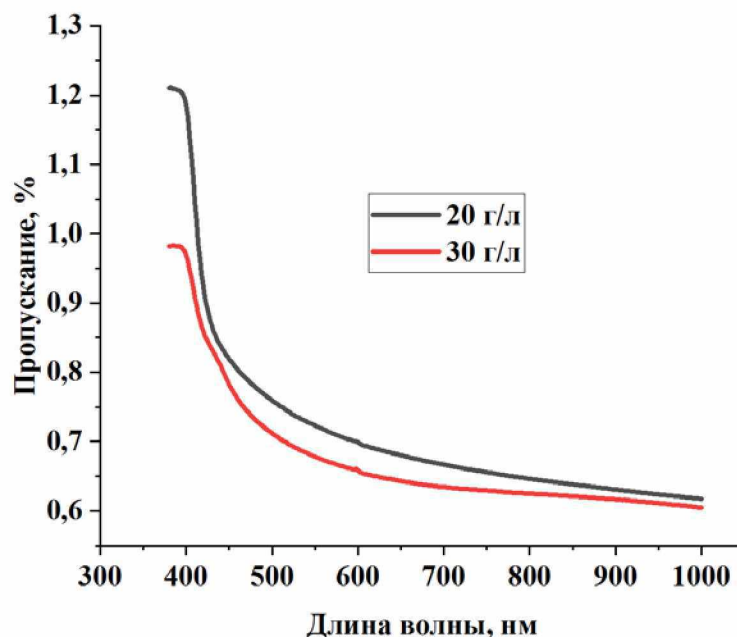


Рисунок 4 - Спектры пропускания перовскитов с внедрением диэтиламмония иодида

При добавлении моноэтаноламмония иодида плёнки приобретают тёмно-красный цвет, размер зёрен варьируется в пределах 50–100 нм, не изменяясь при увеличении концентрации добавки, которые соединены по всей поверхности плёнки, образуя мелкие пустоты (рис. 5).

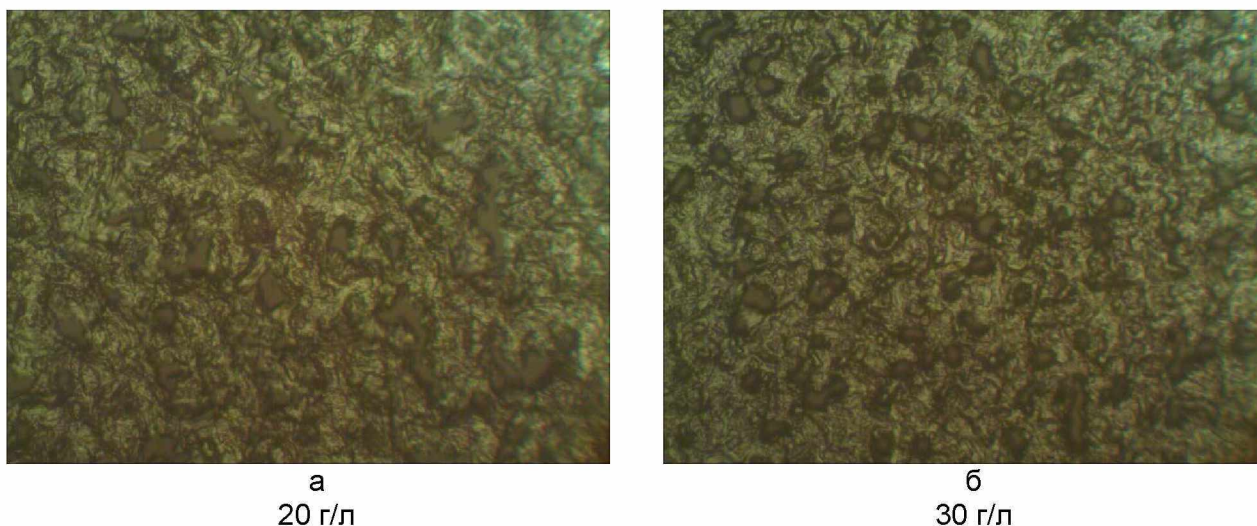


Рисунок 5 - Внешний вид зёрен перовскитов с моноэтаноламмония иодидом

При модификации с помощью моноэтаноламина выявлено увеличение пропускания при увеличении концентрации добавки, что связано с уменьшением пустот между объединениями зёрнами. В обоих случаях наивысшее пропускание будет в области спектра 380–520 нм (фиолетовая и синяя области спектра), затем непрерывно понижается в остальной области спектра (рис. 6) из-за наличия гидроксильной группы моноэтаноламина, незначительно искажающей решётки перовскита.

При добавлении соли анилина плёнки становятся чёрно-зелёными, происходит образование кристаллитов в виде розеток цветов («flower-type») размером 55–70 мкм при

содержании добавки 20 г/л и 15–25 мкм при 30 г/л с ярко выраженными промежутками между ними (рис. 7).

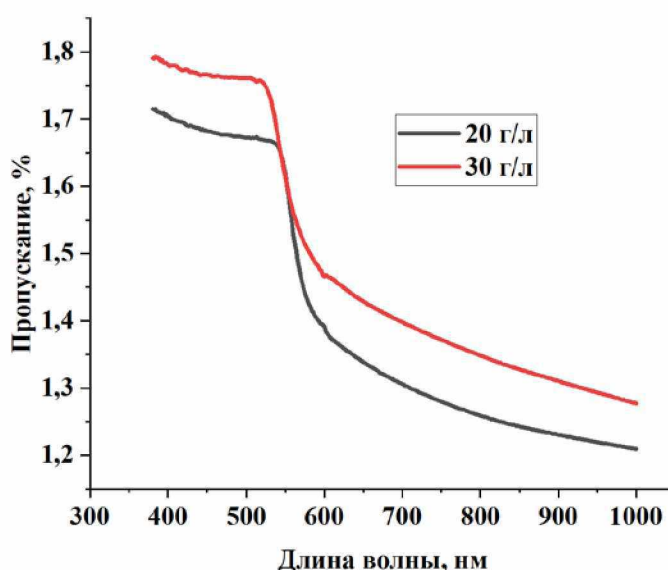


Рисунок 6 - Спектры пропускания перовскитов с внедрением моноэтаноламмония иодида



Рисунок 7 - Внешний вид кристаллитов перовскитов с анилином

Из-за нюансов кристаллизации в виде неравномерного изменения размеров межкристаллитных пустот пропускание при меньшем содержании добавки становится выше (рис. 8). Наивысшее поглощение наблюдается при 380–500 нм (фиолетовый и синий области спектра) из-за сильного расширения кристаллической решётки перовскита при помощи больших размеров бензольного кольца молекулы анилина, уменьшение в виде перегибов происходит при 744–824 нм, что характерно для красной области видимого спектра и инфракрасного излучения.

Таким образом, при проведении серии экспериментов были выявлены закономерности влияния тех или иных алкиламмониевых солей на структурные и оптические свойства перовскитов. Установлено, что наивысшее пропускание происходит при введении анилина при концентрации 20 г/л за счёт его влияния на кристаллизацию, низшее – при отсутствии модификации органического перовскита. Зернистость достигается за счёт введения диэтиламина и моноэтаноламина, остальные амины способствуют образованию кристаллитов. Реакция замещения между первоначальным перовскитом и добавляемым четвертичным иодидаммониевым соединением во всех случаях повышает светопропускание.

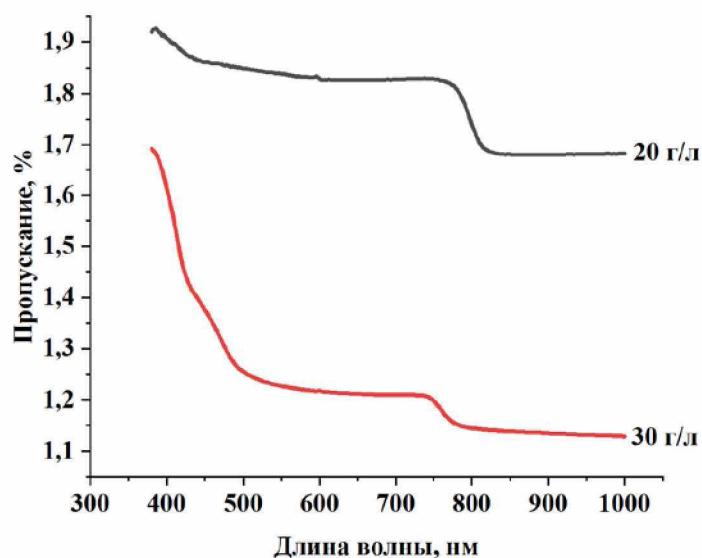


Рисунок 8 - Спектры пропускания перовскитов с добавлением анилина

Список использованных источников:

1. Xie, J. Modulating MAPbI₃ perovskite solar cells by amide molecules: Crystallographic regulation and surface passivation / J. Xie // Journal of Energy Chemistry. – 2020. – Vol 56. – № 7. – P. 20–26.
2. Амины с длинными «хвостами» повысили стабильность перовскитных солнечных элементов / URL:https://elementy.ru/novosti_nauki/433621/Aminy_s_dlinnymi_khvostami_povyсили_stabilnost_perovskitnykh_solnechnykh_elementov.
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.