

Секербаев К.С., Таурбаев Е.Т.,
Ботантаева Г.Е., Ермухамед Д.,
Дьяконов В., Тимошенко В.Ю.,
Таурбаев Т.И.

**Влияние состава галогена
на структурные и оптические
свойства органометаллических
перовскитов**

Sekerbayev K.S., Taurbaev E.T.,
Botantayeva G.E., Yermukhamed D.,
Dyakonov V., Timoshenko V.Yu.,
Taurbaev T.I.

**Influence of halide content
on the structure and optical
properties of organometal
perovskites**

Секербаев К.С., Таурбаев Е.Т.,
Ботантаева Г.Е., Ермухамед Д.,
Дьяконов В., Тимошенко В.Ю.,
Таурбаев Т.И.

**Галоген құрамының
органометаллдық
перовскиттердің құрылымдық
және оптикалық қасиеттеріне
әсер етуі**

Исследованы структурные и оптические свойства пленок органо-металлических галогенидных перовскитов, полученных двухступенчатым методом осаждения из растворов и имеющих различный состав по содержанию йода и брома. Отмечены преимущества технологии двухступенчатого осаждения по сравнению с одноступенчатым осаждением. Эти преимущества заключаются в отсутствии пор и проколов, высокой кристалличности. На основании данных оптической спектроскопии поглощения проанализировано изменение запрещенной зоны перовскита в зависимости от состава галогена. Представлены закономерности зависимости поглощения от энергии падающего излучения. Полученные данные свидетельствуют об усилении вклада экситонов в поглощение света вблизи края запрещенной зоны в бромистых перовскитах по сравнению с йод-содержащими. Обсуждаются возможности применения перовскитов с заданным галогенидным составом для создания каскадных солнечных элементов.

Ключевые слова: перовскит, центрифугирование, метиламмоний, галогениды, двухступенчатое осаждение, спектроскопия поглощения, запрещенная зона.

Structure and optical properties of thin films of organometal halide perovskites, which were prepared by two-steps method of deposition from solutions, consisted of different content of iodine and bromine were investigated. It is noticed that two-step deposition has an advantages in comparison with one-step deposition. These advantages consist in absence of pores and pinholes, high crystallinity. A change of the forbidden gap of perovskite versus the halide content was analyzed by using the optical absorption data. Regularity of the absorption versus energy of incident radiation is produced. The obtained results give evidences of an enhancement of the excitonic transition for the light absorption near the band gap of the bromide-based perovskite in comparison with the iodine-based one. Possibilities of an application of perovskites with desired halide content for creation of cascade solar cells are discussed.

Key words: perovskite, spin-coating, methylammonium, halogen, two-step deposition, absorption spectroscopy, bandgap.

Ерітінділерден екі сатылы тұндыру әдісі арқылы алынған және йод пен бромның мөлшеріне байланысты әр түрлі құрылымға ие болатын органометаллдық галогенидтік перовскит қабықшаларының құрылымдық және оптикалық қасиеттері зерттелінді. Бір сатылы тұндырумен салыстырғанда екі сатылы тұндыру технологиясының артықшылықтары көрсетілді. Бұл артықшылық кеуектер мен тесіктердің болмауында және жоғары кристаллдылыққа ие болуында. Жұтылудың оптикалық спектроскопиясы арқылы алынған мәліметтердің негізінде перовскиттің тыйым салынған аумағының галогеннің құрамына тәуелді өзгеруі талданды. Жұтылудың түсетін сәуленің энергиясына тәуелділігінің заңдылықтары берілген. Алынған мәліметтер құрамында йоды бар перовскиттермен салыстырғанда бромдық перовскиттерде тыйым салынған аумақтың шетінің жанында жарықтың жұтылуына экситондардың үлесінің күшеюін көрсетеді. Каскадты күн элементтерін жасау үшін берілген галогенидтік құрамға ие болатын перовскиттерді қолдану мүмкіндігі талқыланады.

Түйін сөздер: перовскит, центрифугалау, метиламмоний, галогенидтер, екі сатылы тұндыру, жұтылу спектроскопиясы, тыйым салынған аумақ.

^{1,2*}Секербаев К.С., ^{1,2}Таурбаев Е.Т., ^{1,2}Ботантаева Г.Е.,
^{1,2}Ермухамед Д., ⁴Дьяконов В.,
^{2,3}Тимошенко В.Ю., ^{1,2}Таурбаев Т.И.

¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби,
 Республика Казахстан, г. Алматы

²Научно-исследовательский институт экспериментальной и
 теоретической физики, Республика Казахстан, г. Алматы

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
 физический факультет, Москва, Россия

⁴Вюрцбургский Университет, Факультет Физики и Астрономии,
 Вюрцбург, Германия

*E-mail: itsntoveryet@gmail.com

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЛОГЕНА НА СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНО- МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ

Введение

В настоящее время предметом пристального внимания со стороны специалистов в области солнечной энергетики стали материалы, которые называются органометаллическими перовскитами. За короткое время удалось получить на их основе солнечные элементы с коэффициентом полезного действия (КПД) 3,8% в 2009 году [1] до 20% к 2015 году [2]. На подобные успехи по повышению эффективности преобразования для кремниевых солнечных элементов приходилось время в несколько десятков лет. В мире стали говорить о поразительных успехах органометаллических трехгалогенных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (где X – галогены I, Br, Cl или их смеси) и о наступлении эпохи перовскитной фотоэнергетики. С этим материалом стали связывать большие надежды по разработке высокоэффективных солнечных элементов по стоимости гораздо ниже (в 4–5 раз) стоимости элементов на основе кристаллического кремния, являющимся основным материалом современной фотоэнергетики.

В соответствии с общепринятыми физико-химическими обозначениями перовскиты являются композитными материалами, которые описываются формулой ABX_3 , где «А» и «В» это катионы разных размеров (при этом, А больше, чем В), а «Х» является анионом. Галогенидные перовскиты, как правило, характеризуются катионом «А», являющимся органическим соединением, например, метиламмоний (CH_3NH_3^+). Анион «Х» представляет собой галоген, как правило, йод, не смотря на то что Br и Cl, также широко используются в смешанных галогенидных материалах. Для эффективных элементов, катион «В» представляет собой металл, например, свинец (Pb), олово (Sn) или кадмий (Cd). Отметим, что соединения на основе Pb обеспечивают большую защиту от окисления, а наиболее перспективными соединениями считаются трииодидметиламмония свинца $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и смешанные галогениды $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$.

Сильное оптическое поглощение является ключевым для объяснения выдающейся эффективности перовскитных элементов, снижая как необходимую толщину слоев, так и проблемы со сбором фотогенерированных носителей заряда [3]. Тем не менее точная природа столь высокой эффективности перовскитных солнечных элементов до сих пор не ясна.

Методика эксперимента

Существуют следующие основные методы создания гибридной плёнки перовскита: одноступенчатое осаждение, двухступенчатая методика осаждения и вакуумное осаждение из паровой фазы [4]. Одноступенчатое центрифугирование изначально являлось наиболее широко применяемым способом получения тонкопленочных перовскитов для солнечных элементов, но в этом процессе имеются некоторые недостатки. Вакуумное испарение считается хорошей техникой выращивания ориентированных тонких плёнок слоистых перовскитов с точным контролем свойств пленки. Однако, использование вакуумного испарения повышает стоимость солнечных элементов (СЭ).

Двухступенчатое осаждение, использованное в нашей работе, избавлено от недостатков одноступенчатого метода и вакуумного испарения [5]. Суть процесса заключается в последовательном осаждении прекурсоров перовскита. Благодаря этому каждая компонента пленки может быть растворена в подходящем для неё растворителе. Время жизни электрона в перовските, осажденного двухступенчатым методом, примерно на порядок больше, чем у одноступенчатого, из чего следует, что кинетика рекомбинации сильно зависит от структуры перовскита, определяемой методом осаждения.

Основным звеном в одноступенчатом и двухступенчатом осаждении является процесс центрифугирования (spin-coating). Центробежное ускорение приводит к разбрызгиванию раствора от центра по сторонам, и, в конечном счете, раствор доходит до края подложки, оставляя тонкую пленку на поверхности. Движущей силой для испарения растворителей при центрифугировании является давление пара, приводящее к массопереносу растворителей в воздух. Увеличение радиального расстояния от оси вращения приводит к постепенному увеличению интенсивности испарения вдоль радиуса. Когда избыток раствора выделяется под действием центробежной силы, его толщина

на подложке достигает постоянной толщины, и образуется твердотельная тонкая плёнка с конечной толщиной путем дальнейшего выпаривания остаточных растворителей. Окончательная толщина пленки и другие свойства, будут зависеть от природы осаждаемого раствора (вязкость, скорость сушки, процент твердого вещества, поверхностное натяжение и т.д.) и выбранных параметров для процесса центрифугирования. Такие факторы, как конечная скорость вращения и ускорение вносят свой вклад в определение свойств осажденной пленки.

В работе синтезировались перовскиты, в которых качестве катиона «А» использовался метиламоний (CH_3NH_3^+), катиона «В» – свинец. Состав галогенов менялся от чистого йода ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), смешанного галогенида ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.75}\text{Br}_{0.25}$) до чистого брома ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$).

Первым осаждаемым раствором в процессе двухступенчатого осаждения являлась смесь PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}(\text{MAI})$ в N,N -диметилформамиде (ДМФА), 400 мг/мл для получения йодистого и смешанного перовскитов. Для получения бромистого перовскита осаждался раствор PbBr_2 в ДМФА, 400 мг/мл. Далее подложка вращалась в течение 35 секунд при 3000 об/мин. Пленка осушалась 10 минут при 70 °С. В качестве подложки использовалась кварцевая пластина.

Затем выполнялось осаждение второго раствора. Для йодистого перовскита – MAI; смешанного – смесь MAI и MABr ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$); бромистого – MABr. Растворителем во всех трех случаях являлся изопропанол, концентрация 40 мг/мл. Подложка вращалась 35 секунд при 3000–3400 об/мин. Последним этапом является отжиг пленок в течении 90 минут при 100 °С для полной кристаллизации перовскита. Растворы имеют желтый цвет, в процессе отжига $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.75}\text{Br}_{0.25}$ цвет пленок менялся на черный, что сигнализирует о кристаллизации перовскита. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ после отжига имел желтый цвет. Все стадии осаждения, включая создание растворов, центрифугирование, отжиг, проходили в сухом боксе в атмосфере азота.

Для исследования структурных и оптических свойств перовскита были сделаны снимки в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), проведены рентгеноструктурный анализ и измерения методом оптической спектроскопии пропускания. СЭМ изображения поверхности пленок были получены в микроскопе Ultra 55+, Carl Zeiss. Измерения спектров пропускания проводились на спектрофотометре V-650 Research

UV-Visible. Рентгеноструктурный анализ выполнялся на дифрактометре Seifert 3000 PTS.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены СЭМ изображения йодистого перовскита, полученного по вышеприведенной технологии. Как видно, перовскит полностью покрывает поверхность подложки и большие поры отсутствуют.

Рентгеновские дифрактограммы пленок перовскита представлены на рисунке 2. С увеличением доли брома пик сдвигается в сторону больших углов. Это связано с меньшим значением постоянной решетки бромистого перовскита. Анион йода имеет радиус 2.06 Å, брома – 1.82 Å [6]. Поэтому $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ имеет постоянную решетки 6.39 Å в то время, как $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ – 5.99 Å. Спектры рентгеновской дифракции свидетельствуют о кристалличности полученных пленок.

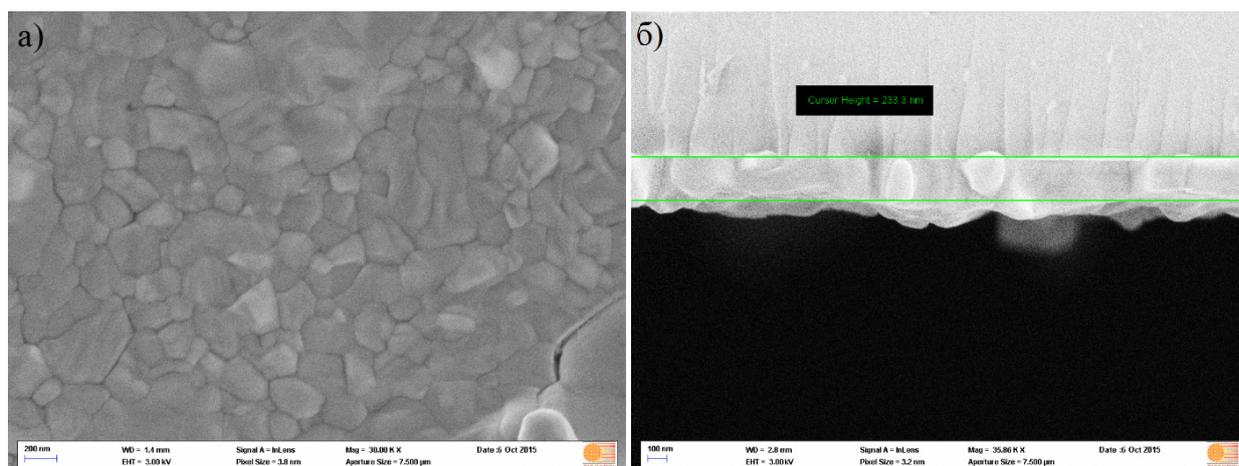


Рисунок 1 – СЭМ изображение пленок перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полученных двухступенчатым осаждением. а) Вид сверху; б) Поперечное сечение

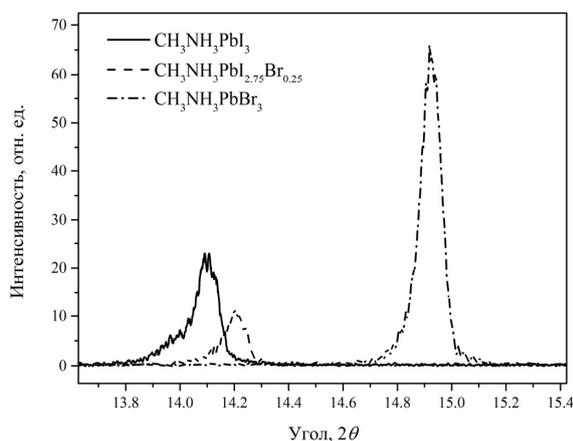


Рисунок 2 – Угловые спектры рентгеновской дифракции пленок перовскитов. Сплошная линия соответствует $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, пунктирная – $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.75}\text{Br}_{0.25}$, штрихпунктирная – $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

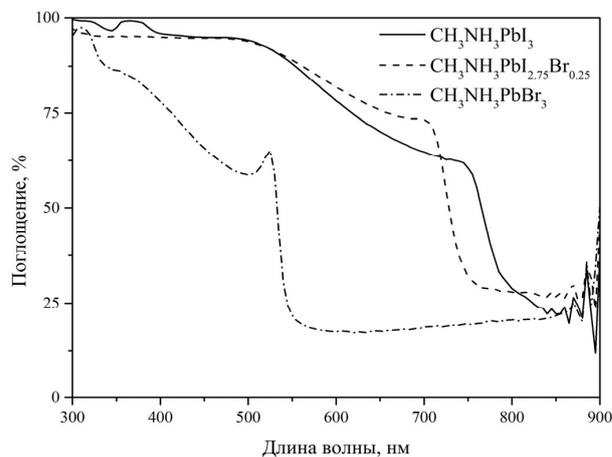


Рисунок 3 – Спектры поглощения пленок перовскита, полученных двухступенчатым осаждением на кварцевой подложке. Сплошная линия соответствует йодистому перовскиту, пунктирная – смешанному составу, штрихпунктирная – бромистому перовскиту.

На рисунке 3 показаны спектры поглощения пленок перовскита. Данные спектры демонстрируют, что с увеличением доли брома край зоны

поглощения смещается в сторону меньших длин волн. Также бромистый перовскит (штрихпунктирная линия) демонстрирует ярко выраженный

пик поглощения на 540 нм, который может быть вызван экситонными переходами.

Из спектров поглощения по стандартным формулам были рассчитаны зависимости коэффициента поглощения от энергии фотонов (на рисунке 4 представлены в виде фигур). Полученные спектры коэффициента поглощения были аппроксимированы (на рисунке 4 представлены в виде линий) в предположении, что валентная зона перовскитов расщеплена [7], что означает, что перовскит имеет два близкорасположенных межзонных перехода. При этом коэффициент поглощения прямого разрешенного перехода рассчитывался по формуле:

$$\alpha_1 = A_1 \frac{(h\nu - E_{g1})^{\frac{1}{2}}}{h\nu}, \quad (1)$$

а для прямых дипольно-запрещенных переходов по формуле:

$$\alpha_2 = A_2 \frac{(h\nu - E_{g2})^{\frac{3}{2}}}{h\nu}, \quad (2)$$

где E_{g1} и E_{g2} соответствующие величины запрещенной зоны, $h\nu$ – энергия фотона, A_1 и A_2 – некоторые константы.

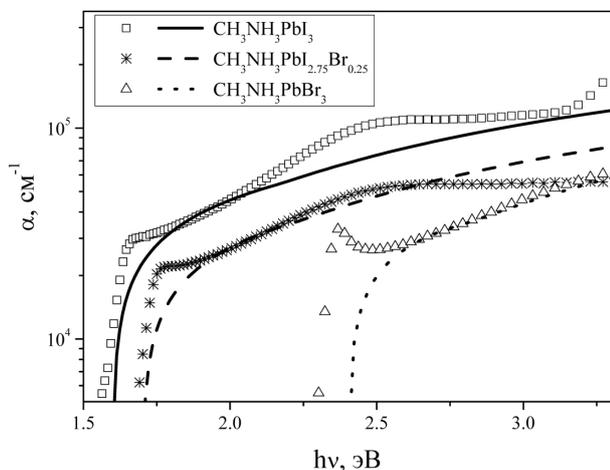


Рисунок 4 – Расчетные и экспериментальные спектры коэффициента поглощения перовскитов. Фигурами представлены экспериментальные спектры, линиями – расчетные. Величина коэффициента поглощения перовскита смешанного состава уменьшена в 2 раза для наглядности представления.

Ввиду того, что вблизи края поглощения экспериментально измеренные значения составили порядка и более 10^4 см^{-1} , то, очевидно, что прямые разрешенные переходы доминируют, то

есть $E_{g1} < E_{g2}$. В области $h\nu > E_{g2}$ предполагалось, что коэффициент поглощения определяется суммой $\alpha_1 + \alpha_2$. Необходимо отметить что аппроксимация хорошо описывает экспериментальные спектры в области около 0.5–0.8 эВ от края поглощения, тогда как для больших энергий фотонов наблюдаются особенности, которые, вероятно, связаны с переходами между другими особыми точками зонной структуры перовскитов, что не учитывается используемой простейшей моделью.

Из аппроксимации спектров поглощения формулами (1) и (2) были получены значения E_{g1} и E_{g2} , которые представлены в таблице 1. Видно, что наличие 8.3% брома от общего количества галогенидов увеличивает ширину запрещенной зоны перовскита на 0.15 эВ. Полная замена йода бромом увеличивает ширину запрещенной зоны на 0.9 эВ. Отметим, что, несмотря на рост значения E_{g1} с увеличением содержания брома, разность $(E_{g1} - E_{g2})$ составляет порядка 0.5–0.6 эВ и практически не изменяется при изменении состава.

Используемая аппроксимация, очевидно, не может описать экситонный пик поглощения, который становится особенно заметным для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Положение экситонного пика относительно края поглощения составляет величину от 0.1 до 0.2 эВ для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ соответственно, что можно объяснить увеличением энергии связи экситона в материале с меньшим ионным радиусом ввиду роста энергии кулоновского взаимодействия.

Таблица 1 – Значение E_{g1} и E_{g2} для перовскитов с разными составом, полученные из аппроксимаций экспериментальных спектров поглощения с точностью 0.02–0.03 эВ.

Состав	E_{g1} , эВ	E_{g2} , эВ
MAPbI_3	1.55	2.10
$\text{MAPbI}_{2.75}\text{Br}_{0.25}$	1.70	2.20
MAPbBr_3	2.45	3.05

Рост величины запрещенной зоны перовскита при изменении соотношения йода и брома, по-видимому, можно использовать для создания каскадных солнечных элементов. Действительно, диапазон вариации запрещенной зоны с 1.55 до 2.45 эВ при изменении соотношения йод/бром заведомо перекрывает область, используемую в высокоэффективных каскадных элементах на

основе AlGaAs и других неорганических полупроводниковых соединений[8].

Заклучение

В работе были исследованы структурные и оптические свойства тонких слоев органо-металлических перовскитов, синтезированных методом двухступенчатого осаждения. Рентгеноструктурный анализ показал, что увеличение доли брома уменьшает постоянную решетки перовскита. Моделирование коэффициента поглощения продемонстрировало наличие двух межзонных переходов в перовските. Причем первый межзонный переход с меньшей энергией запрещенной зоны является прямым разрешенным, второй – прямым запрещенным. Анализ изме-

нения ширины запрещенной зоны перовскитов в зависимости от состава галогенов показал, что перовскит с бромом в качестве галогенида имеет большую ширину запрещенной зоны и более значительный вклад экситонных переходов по сравнению йодистым перовскитом. Полученные результаты свидетельствуют, что перовскиты со смешанным галогенидным составом могут быть перспективным материалом для создания каскадных солнечных элементов.

Авторы благодарят сотрудников и аспирантов Физического факультета Университета Вюрцбурга помощь в приготовлении и характеристике перовскитов.

Работа была поддержана проектом Министерства образования и науки РК.

Литература

- 1 Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // J. Am. Chem. Soc.– 2009. – V. 131, N 17. – P. 6050–6051.
- 2 Yang W.S., Noh J.H., Jeon N.J., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S.I. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecularexchange // Science.– 2015. –V. 348, N 6240. –P. 1234–1237.
- 3 Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J. Efficient planar hetero junction perovskite solar cells by vapour deposition // Nature. – 2013. –V. 501, N 7467.– P. 395–398.
- 7 Bi D., Moon S.J., Haggman L., Boschloo G., Yang L., Johansson E.M., Hagfeldt, A. Using a two-step deposition technique to prepare perovskite (CH₃ NH₃PbI₃) for thin film solar cells based on ZrO₂ and TiO₂ mesostructures // RSC Advanc.– 2013. –V. 3, N 41. – P. 18762–18766.
- 8 Burschka J., Pellet N., Moon S.J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells // Nature. – 2013. –V. 499, N 7458.– . P. 316-319.
- 9 Shi T., Yin W. J., Hong F., Zhu K., Yan Y. Unipolar self-doping behavior in perovskite CH₃NH₃PbBr₃ // Appl. Phys. Lett.– 2015. – v.106, N 10. – P. 103902.
- 10 Xing G., Mathews N., Sun S., Lim S.S., Lam Y.M., Grätzel M., Sum T.C. Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃ // Science. –2013. –V. 342, N 6156. –P. 344–347.
- 11 Wang X., Wang Z. M. High-Efficiency Solar Cells: Physics, Materials, and Devices–Springer Series in Materials Science – Springer Int. Publ., Switzerland, 2013 –V. 190.

References

- 1 A. Kojima, K Teshima, Y. Shirai & Miyasaka. // J. Am. Chem. Soc. 131(17).(2009). 6050-6051.
- 2 Yang WoonSeok, et al. // Science. 348(6240).(2015). 1234-1237.
- 3 M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith. // Nature. 501. (2013). 395–398.
- 4 Bi Dongqin, et al. // RSC Advanc. 3(41).(2013). 18762-18766
- 5 J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel. // Nature. 499(7458).(2013). 316-319
- 6 T. Shi, W. J. Yin, F Hong, K Zhu, Y. Yan. // Appl. Phys. Lett. 106(10).(2015). 103902.
- 7 G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, T. C. // Science. 342(6156) (2013). 344-347.
- 8 Xiaodong Wang, Zhiming M. Wang. High-Efficiency Solar Cells: Physics, Materials, and Devices. Springer Series in Materials Science, V.190, Springer Int. Publ., Switzerland, 2013.
- 9 Shi T., Yin W. J., Hong F., Zhu K., Yan Y. Unipolar self-doping behavior in perovskite CH₃NH₃PbBr₃ // Appl. Phys. Lett.– 2015. – v.106, N 10. – P. 103902.
- 10 Xing G., Mathews N., Sun S., Lim S.S., Lam Y.M., Grätzel M., Sum T.C. Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃ // Science. –2013. –V. 342, N 6156. –P. 344–347.
- 11 Wang X., Wang Z. M. High-Efficiency Solar Cells: Physics, Materials, and Devices–Springer Series in Materials Science – Springer Int. Publ., Switzerland, 2013 –V. 190.