

Создание фоточувствительных слоев на основе бромсодержащих перовскитов с повышенной стабильностью

А. С. Тарасов, А. Э. Дегтерев, И. А. Ламкин

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет

«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

al3x.tarasov@yandex.ru

Аннотация. В работе рассмотрено использование брома при создании перовскитных пленок с целью улучшения их свойств. Бромид-ионы способствуют образованию более стабильной кристаллической структуры, препятствуют процессу ионной миграции. Пленки перовскитов были изготовлены методом центрифугирования. Проведен анализ спектров фотолюминесценции, поглощения и пропускания образцов. Оценено влияние технологических параметров на свойства перовскитной пленки.

Ключевые слова: фоточувствительные структуры, фотоника, перовскиты, тонкие пленки

I. ВВЕДЕНИЕ

Органо-неорганические перовскиты представляют собой соединения с общей формулой вида ABX_3 , где А – однозарядный катион (например, метиламмоний $CH_3NH_3^+$ (MA^+) или формамидин $HC(NH_2)_2^+$ (FA^+)), В – двухзарядный катион металла (Pb^{2+} , Sn^{2+}), а X – галогенид-ион (I^- , Br^- , Cl^-) [1].

Перовскиты обладают уникальными свойствами: высокий квантовый выход фотолюминесценции, высокая подвижность и большая диффузионная длина носителей заряда, высокое поглощение в видимой области. Это позволяет применять перовскиты в оптоэлектронике, в частности при создании активных слоев фоточувствительных структур. Кроме того, они могут использоваться при создании солнечных элементов, светодиодов, фотоприемников, а также в качестве активной среды лазеров [2].

Существенным недостатком перовскитов, препятствующим их широкому распространению, является их низкая стабильность. Воздействие факторов окружающей среды (повышенные температуры, УФ-излучение, воздействие кислорода и влаги) приводят к деградации перовскитного слоя [3].

В настоящее время наиболее часто используемым перовскитным материалом является $MAPbI_3$, имеющий тетрагональную кристаллическую структуру при комнатной температуре. Воздействие внешних факторов приводит к разложению этого соединения с выделением

иодида свинца PbI_2 . Бромидный перовскит $MAPbBr_3$ имеет более устойчивую кубическую структуру [4].

Было установлено, что при частичном замещении йода в $MAPbI_3$ бромом образуется перовскит $MAPb(I_{1-x}Br_x)_3$, имеющий кубическую структуру при содержании брома 20 % и выше. При этом деградация с выделением иодида свинца не наблюдается [5].

Повышенная стабильность бромсодержащих перовскитов объясняется более высоким потенциальным барьером для диффундирующих ионов. Более того, длина химической связи Pb-I в $MAPbI_3$ составляет 3,25 Å, что больше, чем длина связи Pb-Br в $MAPbBr_3$ (3,05 Å). Длинная химическая связь является более слабой, поэтому ее проще разорвать. Исходя из этого, иодидные перовскиты более подвержены ионной миграции [6].

При создании гибридных бромсодержащих перовскитов важно учитывать, что замещение йода бромом приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. Это приводит к сужению длинноволнового края поглощения в коротковолновую область, а значит, к сужению рабочего диапазона частот. Это позволяет изготавливать перовскитные фотоприемники для заданного диапазона частот. Так, изменяя содержание брома в $MAPb(I_{1-x}Br_x)_3$, можно варьировать ширину запрещенной зоны от 1,5 до 2,3 эВ [7].

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

После предварительной очистки в ультразвуковой ванне с последующей сушкой на подложки были нанесены прекурсоры перовскитов методом центрифугирования. После нанесения слоев образцы были подвержены отжигу на нагревательной плите. Спектры фотолюминесценции, поглощения и пропускания образцов были измерены после их охлаждения до комнатной температуры.

A. $MAPbI_2Br$

Для изучения частичного замещения йода бромом в $MAPbI_3$ были изготовлены образцы перовскита $MAPbI_2Br$. Перовскит был синтезирован методом двухэтапного осаждения. Были приготовлены два раствора прекурсоров.

Прекурсор А состоит из 740 мг PbI_2 (иодид свинца), растворенного в 1,5 мл DMF (диметилформамид).

Исследование проводилось в рамках проекта № FSEE-2022-0016, который выполнялся в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-01438-22-07.

Прекурсор В представляет собой 20 мг MABr (бромид метиламмония), растворенного в 1 мл изопропанола $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

Параметры формирования перовскита MAPbI_2Br приведены в табл. 1. Образец 3 был сформирован на подложке FTO(фторированный оксид олова)/стекло.

ТАБЛИЦА I. ПАРАМЕТРЫ ФОРМИРОВАНИЯ MAPbI_2Br

	Скорость центрифугирования, об/мин	Время центрифугирования, с	Температура отжига, °С	Время отжига, мин.
1	4000	20	110	30
2	3000	20		
3	3000	20		

Спектры фотolumинесценции (ФЛ) MAPbI_2Br представлены на рис. 1.

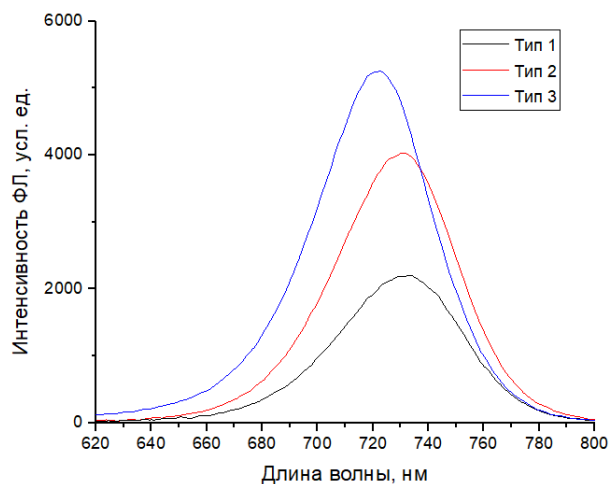


Рис. 1. Спектры фотolumинесценции MAPbI_2Br

Образец 1 показал наименьшую интенсивность фотolumинесценции (ФЛ).

Образец 2 был сформирован с меньшей скоростью центрифугирования, что привело к увеличению толщины пленки. Это объясняет более высокую интенсивность ФЛ по сравнению с образцом 1.

Образец 3 был сформирован на подложке FTO/стекло. Он показал наибольшую интенсивность ФЛ. Пик ФЛ также сместился с 730 до 720 нм, что обусловлено влиянием типа подложки на результирующую кристаллическую структуру.

В. MAPbBr_3

Для сравнения с гибридным MAPbI_2Br был изготовлен бромидный перовскит MAPbBr_3 .

Прекурсор А представляет собой 384 мг PbBr_2 (бромид свинца), растворенного в 1 мл DMF + 0,2 мл DMSO (диметилсульфоксид). Прекурсор В состоит из 30 мг MABr , растворенных в 1,4 мл изопропанола.

Параметры формирования перовскита MAPbBr_3 приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА II. ПАРАМЕТРЫ ФОРМИРОВАНИЯ MAPbBr_3

	Скорость центрифугирования, об/мин	Время центрифугирования, с	Температура отжига, °С	Время отжига, мин.
1	1000	10	80	30
	4000	40		

Спектры фотolumинесценции и поглощения MAPbBr_3 представлены на рис. 2.

MAPbBr_3 имеет пик ФЛ при 530 нм, что соответствует краю поглощения.

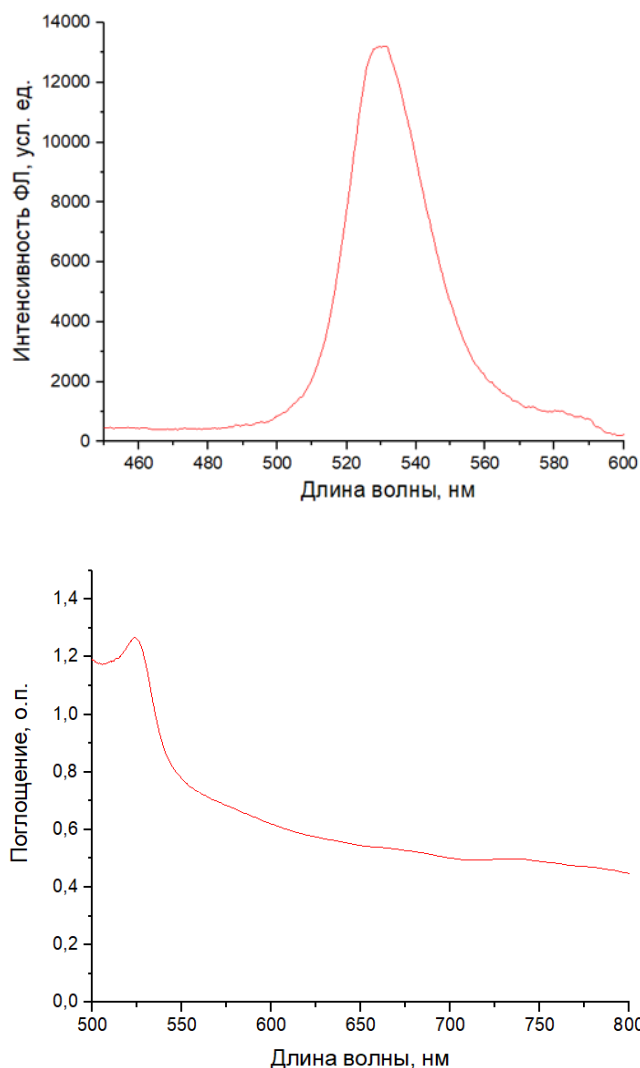


Рис. 2. Спектры фотolumинесценции и поглощения MAPbBr_3

С. FAPbI_3 , $\text{FAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$

Перовскит FAPbBr_3 обладает более высокой термической стабильностью по сравнению с MAPbBr_3 . Он также имеет меньшую ширину запрещенной зоны, что соответствует более широкому спектру поглощения [8]. В работе было изучено влияние частичного замещения йода бромом путем получения $\text{FAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$.

Прекурсор А представляет собой 461 мг PbI_2 , 122 мг FAI (формамидина иодид), растворенных в 1 мл DMF + 0,2 мл $DMSO$. Прекурсор В состоит из 20 мг FAI в 1,2 мл изопропанола. Прекурсоры А и В были использованы для получения $FAPbI_3$. Затем к прекурсоры А было добавлено 168 мг $PbBr_2$, который был затем использован для получения перовскита $FAPb_{1-x}Br_x$.

Параметры образования перовскитов $FAPbI_3$, $FAPb_{1-x}Br_x$ приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА III. ПАРАМЕТРЫ ФОРМИРОВАНИЯ $FAPbI_3$, $FAPb_{1-x}Br_x$

	Скорость центрифугирования, об/мин	Время центрифугирования, с	Температура отжига, °C	Время отжига, мин.
1	1000	10	150	40
	4000	40		
2	1000	10		
	4000	40		

Спектры фотолюминесценции $FAPbI_3$ и $FAPb_{1-x}Br_x$ представлены на рис. 3.

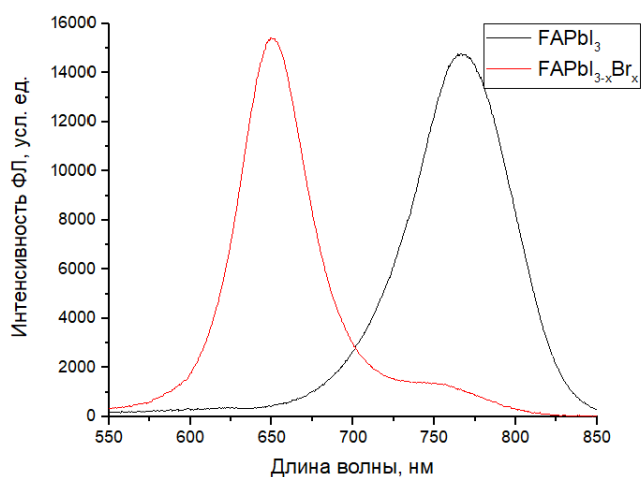


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции $FAPbI_3$ и $FAPb_{1-x}Br_x$

Йодидный перовскит $FAPbI_3$ имеет пик ФЛ на 775 нм.

После введения $PbBr_2$ в раствор прекурсора $FAPbI_3$ был получен $FAPb_{1-x}Br_x$. Перовскит с бромом имеет пик ФЛ на 650 нм, что свидетельствует об увеличении ширины запрещенной зоны. Кроме того, имеется небольшой пик при 775 нм, который может быть вызван остаточным количеством $FAPbI_3$.

D. $FA_{0,85}Cs_{0,15}Pb(I_{0,85}Br_{0,15})_3$

Допирование перовскитов цезием улучшает их оптоэлектронные свойства, а также повышает термическую стабильность и влагостойкость [9]. Перовскит был синтезирован методом одноэтапного осаждения. Раствор прекурсора состоит из 146,3 мг FAI , 39 мг CsI (йодид цезия), 39,2 мг PbI_2 и 55,4 мг $PbBr_2$, растворенных в 600 мкл DMF с добавлением 78 мкл $DMSO$.

Параметры образования перовскита $FA_{0,85}Cs_{0,15}Pb(I_{0,85}Br_{0,15})_3$ приведены в табл. 4. Образец 2 был изготовлен на подложке $FTO/стекло$.

ТАБЛИЦА IV. ПАРАМЕТРЫ ФОРМИРОВАНИЯ $FA_{0,85}Cs_{0,15}Pb(I_{0,85}Br_{0,15})_3$

	Скорость центрифугирования, об/мин	Время центрифугирования, с	Температура отжига, °C	Время отжига, мин.
1	1000	5	80	5
	4000	50		
2	1000	5	100	5
	4000	50	150	10
3	1000	5	100	5
	4000	50	150	10

Спектр фотолюминесценции $FA_{0,85}Cs_{0,15}Pb(I_{0,85}Br_{0,15})_3$ представлен на рис. 4.

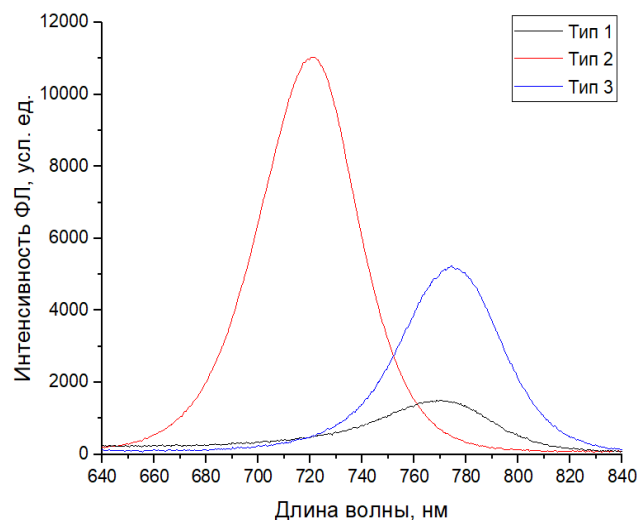


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции $FA_{0,85}Cs_{0,15}Pb(I_{0,85}Br_{0,15})_3$

Образец 1 имел низкую интенсивность ФЛ, предположительно из-за неполного формирования пленки вследствие короткого времени отжига. Отжиг следующих образцов был проведен в течение более длительного времени в два этапа. Образец 3 показал более высокую фотолюминесценцию.

Образец 2 был сформирован на подложке $FTO/стекло$. Он показал наибольшую интенсивность ФЛ. Кроме того, пик фотолюминесценции сместился с 770 до 720 нм.

E. $Cs_{0,05}(FA_xMA_{1-x})_{0,95}PbI_yBr_{3-y}$

Перовскит был синтезирован методом двухэтапного осаждения. Были приготовлены два раствора прекурсоров. Прекурсор А состоит из 507,7 мг PbI_2 , 172 мг FAI , 22 мг $MABr$ и 80,7 мг $PbBr_2$, растворенных в 1 мл DMF + 0,2 мл $DMSO$. Прекурсор В представляет собой 78 мг CsI , растворенного в 0,5 мл $DMSO$.

Параметры образования перовскита $Cs_{0,05}(FA_xMA_{1-x})_{0,95}PbI_yBr_{3-y}$ приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА V. ПАРАМЕТРЫ ФОРМИРОВАНИЯ
 $\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_x\text{MA}_{1-x})_{0,95}\text{PbI}_y\text{Br}_{3-y}$

	Скорость центрифугирования, об/мин	Время центрифугирования, с	Температура отжига, °С	Время отжига, мин.
1	1500	10	105	40
2	1000	25		
	4000	50		
3	1000	5		
	4000	50		

Спектры фотолуминесценции (ФЛ) и поглощения $\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_x\text{MA}_{1-x})_{0,95}\text{PbI}_y\text{Br}_{3-y}$ представлены на рис. 5.

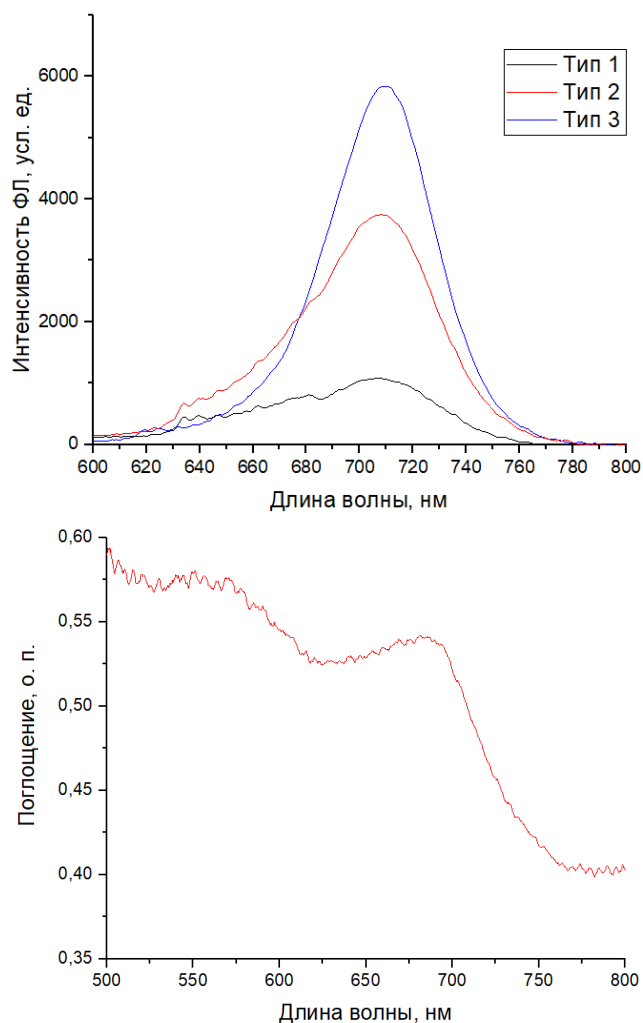


Рис. 5. Спектры фотолуминесценции и поглощения $\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_x\text{MA}_{1-x})_{0,95}\text{PbI}_y\text{Br}_{3-y}$

Образец 1 показал низкую фотолуминесценцию, что можно объяснить низким качеством полученной пленки.

Для улучшения качества пленки центрифугирование образца 2 проводили в течение длительного периода времени в два этапа: 25 с при 1000 об/мин, затем 50 с при 4000 об/мин. Двухэтапное центрифугирование способствует равномерному распределению второго

прекурсора на слое первого, улучшая морфологию поверхности.

Для образца 3 первый этап процесса центрифугирования был сокращен до 5 с. Этот образец показал высокую интенсивность фотолуминесценции.

Все образцы имеют пик ФЛ около 710 нм. Эта длина волны также соответствует краю поглощения.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы был рассмотрен способ улучшения стабильности перовскитных пленок путем добавления брома. Были изготовлены пленки перовскитов MAPbI_2Br , MAPbBr_3 , FAPbI_3 и $\text{FAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$, $\text{FA}_{0,85}\text{Cs}_{0,15}\text{Pb}(\text{I}_{0,85}\text{Br}_{0,15})_3$, $\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_x\text{MA}_{1-x})_{0,95}\text{PbI}_y\text{Br}_{3-y}$.

Экспериментально были исследованы оптические свойства пленок бромсодержащих перовскитов. Спектры фотолуминесценции показали, что ширина запрещенной зоны перовскита может регулироваться путем изменения содержания брома в составе.

Продемонстрировано, что изменение параметров формирования приводит к изменению свойств пленки перовскита. Высокие скорости центрифугирования приводят к получению более тонких пленок, что приводит к снижению интенсивности фотолуминесценции. Отжиг способствует формированию перовскитной пленки, вызывая кристаллизацию. Однако длительное воздействие высоких температур приводит к термическому разложению перовскита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Bhandari K. P., Ellingson R. J. An overview of hybrid organic–inorganic metal halide perovskite solar cells //A Comprehensive Guide to Solar Energy Systems. 2018. С. 233-254.
- [2] Leijtens T., Eperon G.E., Noel N.K., Habisreutinger S.N., Petrozza A., Snaith H.J. Stability of metal halide perovskite solar cells //Advanced Energy Materials. 2015. Т. 5. №. 20. С. 1500963.
- [3] Wang D., Wright M., Elumalai N.K., Uddin A. Stability of perovskite solar cells //Solar Energy Materials and Solar Cells. 2016. Т. 147. С. 255-275.
- [4] Niu G., Guo X., Wang L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells //Journal of Materials Chemistry A. 2015. Т. 3. №. 17. С. 8970-8980.
- [5] Ouafi M., Jaber B., Atourki L., Bekkari R., Laânaab L. Improving UV stability of MAPbI3 perovskite thin films by bromide incorporation //Journal of Alloys and Compounds. 2018. Т. 746. С. 391-398.
- [6] Lin C., Li S., Zhang W., Shao C., & Yang Z. Effect of bromine substitution on the ion migration and optical absorption in MAPbI3 perovskite solar cells: the first-principles study //ACS Applied Energy Materials. 2018. Т. 1. №. 3. С. 1374-1380.
- [7] Noh J.H., Im S.H., Heo J.H., Mandal T.N., Seok S.I. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells //Nano letters. 2013. Т. 13. №. 4. С. 1764-1769.
- [8] Zheng Z., Wang S., Hu Y., Rong Y., Mei A., & Han H. Development of formamidinium lead iodide-based perovskite solar cells: Efficiency and stability //Chemical Science. 2022. Т. 13. №. 8. С. 2167-2183.
- [9] Zhang X., Ren X., Liu B., Munir R., Zhu X., Yang D., Liu S.F. Stable high efficiency two-dimensional perovskite solar cells via cesium doping //Energy & Environmental Science. 2017. Т. 10. №. 10. С. 2095-2102.