

ФУНКЦІОНАЛЬНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПЕРОВСЬКІТІВ І ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ ДЛЯ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

П. В. Торчинюк^{*1}, А. В. Кулініч², О. І. В'юнов¹, А. Г. Білоус¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

²Інститут органічної хімії НАН України, вул. Академіка Кухаря, 5, Київ 02094, Україна

^{*} e-mail: pasha.torchyniuk@gmail.com

Досліджено структурні та оптичні властивості композиційних плівок на основі органо-неорганічного перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та поліметинового барвника N1Cl (індокарбоціанін хлорид). Композиційні матеріали отримували двома способами: синтезом перовськіту за присутності барвника та нанесенням барвника на поверхню плівок перовськіту.

За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що введення барвника не впливає на кристалічну структуру перовськіту. Показано, що додавання барвника безпосередньо до вихідного розчину прекурсорів перовськіту не призводить до суттєвого підсилення поглинання у видимій області спектра. Визначено, що оптимальна концентрація барвника у вихідному розчині становить 3 мг/мл; за цієї концентрації для отриманих композиційних плівок спостерігають максимальну інтенсивність флуоресценції та підвищену фотостійкість.

Встановлено, що нанесення барвника на поверхню плівок перовськіту зумовлює посилення поглинання у спектральному діапазоні 400–650 нм із максимумами близько 530 та 580 нм, характерними для індокарбоціаніну. У спектрах флуоресценції композиційних плівок зафіксовано зміщення максимуму випромінювання перовськіту з ~800 до ~780–790 нм, а також появу смуг флуоресценції барвника в області 600–660 нм. Показано, що такі композиційні плівки характеризуються суттєво підвищеною фотостабільністю порівняно з чистими перовськітними плівками.

Ключові слова: органо-неорганічний перовськіт, поліметинові барвники, композиційні матеріали, оптичні властивості.

ВСТУП. Матеріали зі структурою перовскіту привертають увагу дослідників у галузі сучасного матеріалознавства завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям та широким можливостям практичного застосування в різноманітних електронних і оптоелектронних пристроях, зокрема у світлодіодах, фотодетекторах, лазерах, сенсорах та елементах перетворення сонячної енергії [1–5]. Такі сполуки характеризуються гнучкістю (адаптивністю) кристалічної структури, високою рухливістю носіїв заряду, значними коефіцієнтами світлопоглинання та можливістю тонкого регулювання електронної структури шляхом зміни складу.

Особливе місце серед таких матеріалів займають органо-неорганічні галогенідні перовскіти, які впродовж останніх років вважаються одним із найбільш перспективних класів матеріалів для створення новітніх фотоелектричних пристроїв. Їхня загальна формула зазвичай описується як ABX_3 , де А – органічний катіон (наприклад, метиламоній або формаїдиній), В – двовалентний катіон металу (найчастіше Pb^{2+} або Sn^{2+}), а X – галогенід-іон (Cl^- , Br^- , I^-). Поєднання органічної та неорганічної складових надає цим матеріалам комплекс властивостей, які важко реалізувати в традиційних напівпровідниках. До них належать високий коефіцієнт поглинання світла, довгі дифузійні довжини носіїв заряду, мала енергія зв'язку екситонів та можливість отримання тонких плівок простими рідиннофазними методами. Завдяки цим характеристикам перовскітні матеріали стали основою нового покоління сонячних елементів. За відносно короткий період розвитку цієї технології ефектив-

ність перетворення сонячної енергії в перовскітних фотоелементах сягнула понад 26 % [6]. Такий стрімкий прогрес є результатом численних досліджень, спрямованих на визначення чинників, які визначають властивості матеріалу. Крім того, технології синтезу та нанесення перовскітних шарів можуть бути значно дешевшими та енергоощаднішими порівняно з виробництвом кремнієвих фотоелементів, що відкриває перспективи створення доступних і високоефективних джерел відновлюваної енергії.

Попри значний прогрес у цій галузі, широке практичне впровадження органо-неорганічних галогенідних перовскітів усе ще стримується низкою технологічних викликів. Одним із найважливіших є недостатня стабільність цих матеріалів у часі. Перовскітні структури можуть деградувати під впливом факторів навколишнього середовища, зокрема під дією вологи, кисню, підвищених температур та ультрафіолетового випромінювання [7, 8]. Ці процеси призводять до руйнування кристалічної ґратки, утворення дефектів та зниження ефективності фотоелектричних пристроїв. Іншою суттєвою проблемою є обмежений спектральний діапазон поглинання сонячного випромінювання. Більшість перовскітів ефективно поглинають світло переважно у видимій частині спектра, тоді як значна частина сонячної енергії припадає на ближню інфрачервону область. Це обмежує потенційну ефективність використання сонячного випромінювання.

Для вирішення зазначених проблем активно досліджують різні підходи, серед яких важливе місце займає модифікація складу та структури перовскітних мате-

ріалів. Зокрема, зміна іонного складу або введення нових компонентів у кристалічну ґратку дає змогу регулювати оптичні та електронні властивості матеріалу. Однак такі методи часто супроводжуються виникненням структурних дефектів внаслідок порушення умов структурної стабільності перовськітної ґратки, зокрема відхилення від так званого *показника толерантності Голдшмідта*, який визначається співвідношенням іонних радіусів у кристалічній структурі. Порушення цих співвідношень може призводити до нестабільності фаз та погіршення функціональних характеристик матеріалу.

Альтернативним підходом є створення композитних систем, у яких перовськітна структура зберігається незмінною, а необхідних функціональних властивостей досягають шляхом введення додаткових органічних, полімерних компонентів. Така стратегія дозволяє зменшити ризик структурної деградації та водночас забезпечити розширення спектра оптичних властивостей матеріалу. Особливий інтерес у цьому контексті становлять композити, що поєднують органо-неорганічні перовськіти з органічними барвниками, здатними виступати ефективними сенсibilізаторами світла.

Одним із перспективних класів таких сенсibilізаторів є поліметинові барвники (також відомі як ціаніни), які вирізняються найбільшим діапазоном варіювання електронних спектрів поглинання і флуоресценції серед усіх відомих органічних хромофорів. Залежно від будови, їхній довгохвильовий електронний перехід може змінюватися від ближнього УФ через весь видимий діапазон і далі в ближню ІЧ-область елект-

ромагнітного спектра майже до 1600 нм [9–12]. Ці сполуки відомі високими молярними коефіцієнтами поглинання, можливістю тонкого налаштування спектральних характеристик шляхом варіювання довжини (і будови) поліметинового ланцюга та хімічної природи кінцевих груп. Завдяки цим властивостям поліметинові барвники широко застосовують у лазерних технологіях [13], нелінійно-оптичних та електрооптичних середовищах [14], фотодинамічній терапії [15], біомедичних дослідженнях [16, 17].

Інтеграція поліметинових барвників із перовськітними матеріалами відкриває нові можливості для створення функціональних композитів із розширеним спектральним відгуком. У таких системах барвники можуть виконувати роль світлочутливих сенсibilізаторів, які поглинають фотони у тих діапазонах спектра, де власне перовськіт поглинає слабо або не поглинає зовсім. Після поглинання фотона енергія може передаватися до перовськіту, що сприяє генерації додаткових носіїв заряду та, відповідно, підвищує ефективність фотоелектричних процесів. Тобто, створення композиційних матеріалів типу «органо-неорганічний перовськіт / поліметиновий барвник» може забезпечити розширення спектрального діапазону поглинання сонячного випромінювання та підвищення чутливості матеріалу у видимій і ближній інфрачервоній областях. Крім розширення спектральної чутливості, введення органічних компонентів може також позитивно впливати на морфологію та стабільність перовськітних плівок. Барвники або полімерні добавки можуть виконувати роль пасиваторів поверхневих дефектів,

зменшуючи рекомбінацію носіїв заряду та підвищуючи стабільність матеріалу під дією зовнішніх факторів. Це відкриває перспективи створення більш довговічних та ефективних фотоелектричних пристроїв.

Отже, розроблення та дослідження композиційних матеріалів на основі органо-неорганічних перовськітів і поліметинових барвників є актуальним напрямом сучасного матеріалознавства та сонячної енергетики. Такі системи можуть поєднувати високі показники фотоелектричної ефективності перовськітів із широким та інтенсивним спектральним поглинанням органічних барвників, що створює передумови для підвищення ефективності перетворення сонячної енергії.

Метою цієї роботи є створення та дослідження композиційних плівок типу «органонеорганічний перовськіт/поліметиновий барвник» з метою розширення спектрального діапазону поглинання та/або підвищення чутливості до сонячного випромінювання.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Матеріали. Для синтезу органо-неорганічних перовськітів як вихідні реагенти використовували йодид свинцю (PbI_2) і метиламоній йодид ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$). З метою стабілізації структури перовськіту в усіх досліджуваних зразках йод частково заміщували хлором, для чого додавали хлорид метиламонію $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (марки х.ч.). Як розчинник використовували осушений диметилсульфоксид (DMSO, х.ч.). Органонеорганічні перовськіти $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ було отримано методом одностадійного осадження з розчину в DMSO, в якому вихідні реагенти PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ були розчинені в співвід-

ношенні 1:2 при перемішуванні за 70°C протягом 1 години. Формування кристалічних плівок перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ проводили в сухому боксі. Попередньо отриманий прозорий розчин наносили на очищені скляні підкладки методом spin-coating зі швидкістю 1200 об/хв протягом 30 с. Термічне оброблення плівок проводили на попередньо нагрітій плитці за 100°C упродовж 90 хв та за 190°C упродовж 15 хв.

Отримання композиційних матеріалів типу «органонеорганічний перовськіт / поліметиновий барвник». Композиційні матеріали типу «органонеорганічний перовськіт / поліметиновий барвник» отримували двома способами. У першому поліметиновий барвник вводили безпосередньо до прекурсорного розчину перовськіту перед формуванням плівок.

До розчину перовськітних прекурсорів (1,8436 г у 1,5 мл DMSO) додавали 0,6; 6 та 12 мг поліметинового барвника, розчиненого у 0,5 мл DMSO з подальшим перемішуванням. Кінцева концентрація барвника у розчині становила 0,3; 3,0 та 6,0 мг/мл відповідно, що відповідає приблизно 0,032; 0,32 та 0,64 мас.% барвника відносно маси перовськітних прекурсорів. Отриманий розчин використовували для формування тонких плівок композиційного матеріалу.

Другий полягав у формуванні композиційних плівок шляхом нанесення барвника на попередньо синтезовані перовськітні плівки. Для цього на поверхню плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ наносили розчин N1Cl із концентрацією 3 мг/мл у хлороформі методом spin-coating. Після випарювання розчинника зразки піддавали термічному обробленню (відпалу) за температур $50\text{--}80^\circ\text{C}$ протягом 5–15 хв, що сприяло видаленню

залишків розчинника та формуванню композиційного шару.

Обладнання. Фазовий склад зразків встановлено рентгенографічним методом за дифрактограмами порошків, знятими на установці «ДРОН-4-07» (CuK α -випромінювання і Ni фільтр) в інтервалі $2\theta = 5\text{--}50^\circ$ із кроком зйомки $0,04^\circ$ та експозицією 4 с для органо-неорганічних перовськітів.

Вимірювання спектрів поглинання проводили на спектрофотометрі Shimadzu UV-3100, із використанням чистого скла-підкладки як порівняння. Спектри флуоресценції реєстрували на спектрофлуориметрі Solar CM-2203, опромінюючи зразок із фронтальної сторони (тобто сторони, на яку наносили плівки перовськіту й барвника) під кутом близько 60° до площини поверхні та реєструючи спектр флуоресценції під кутом 90° до опромінення (тобто 30° до площини поверхні). Довжина хвилі опромінення становила в усіх випадках 470 нм, із широкою щільною збудження (напівширина смуги збудження складала 20 нм, що для цієї області відповідає 900 см^{-1}). Кінетику флуоресценції досліджували на спектрофлуориметрі Solar CM-2203 при збудженні випромінюванням із довжиною хвилі 470 нм і реєстрації інтенсивності флуоресценції в області максимуму випромінювання перовськіту (790 нм).

Властивості композиційних плівок на основі органо-неорганічного перовськіту та поліметинового барвника

Барвник, який використовували для створення композиційних матеріалів [N1Cl, індокарбоціанін хлорид, 1,3,3-триметил-2-[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2H-індол-2-іліден)-1-пропеніл]-3H-індолю хлорид] (рис. 1) характеризується інтенсивною

смугою поглинання з максимумом 545 нм (в етанолі), що відповідає видимій області спектра та зумовлює його ефективну здатність поглинати сонячне випромінювання в зеленій ділянці спектра. Спектр флуоресценції барвника характеризується вираженою смугою випромінювання з максимумом при 568 нм (рис. 2). Характерною особливістю обраного барвника є невисока схильність до агрегації (яка може суттєво впливати на спектральні властивості поліметинів, змінювати положення і форму смуг поглинання), що зумовлено наявністю позаплощинних угруповань C(CH $_3$) $_2$ у гетероциклічних кінцевих фрагментах молекули. Крім цього, цей барвник відзначається високою фотостабільністю, що загалом є характерним для поліметинових барвників на основі індолу.

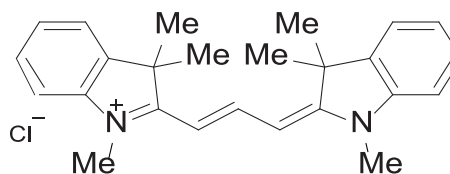


Рис. 1. Структурна формула поліметинового барвника N1Cl

Fig. 1. Structural formula of the polymethine dye N1Cl.

Синтез органо-неорганічного перовськіту за присутності барвника N1Cl. Підбір оптимальної концентрації поліметинового барвника у композиційних плівках є важливим, оскільки вона суттєво впливає на оптичні властивості матеріалу та ефективність поглинання світла. За низьких концентрацій барвника його внесок у розширення спектрального діапазону поглинання чи збільшення перетину поглинання є незначним, що обмежує ефективність

сенсibilізації перовськітної матриці. Водночас підвищення концентрації барвника може призводити до агрегації його молекул у плівці та супроводжуватися зміною його спектральних характеристик, зокрема по-

явою смуг Н- або J-агрегатів, зниженням ефективності флуоресценції. Тому оптимальна концентрація барвника повинна забезпечувати достатньо інтенсивне поглинання світла за мінімального рівня агрегації.

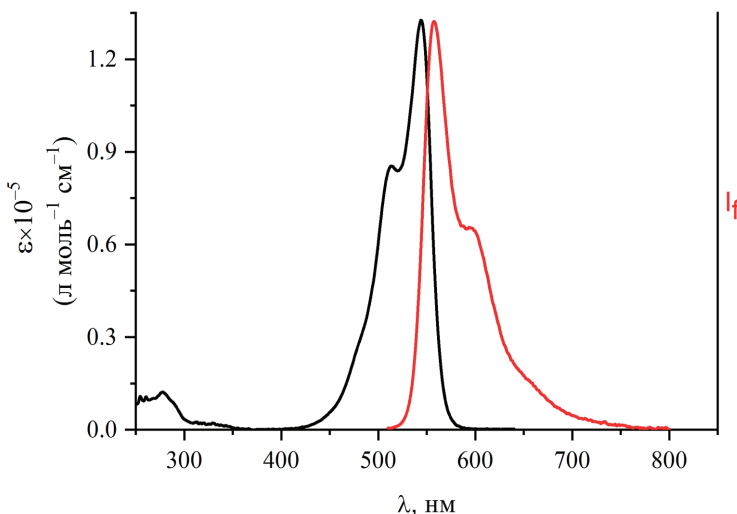


Рис. 2. Спектри поглинання та флуоресценції барвника N1Cl в етанолі
Fig. 2. Absorption and fluorescence spectra of the dye N1Cl in ethanol.

Для дослідження впливу вмісту поліметинового барвника на структурні та оптичні властивості композиційних плівок з метою визначення його оптимальної концентрації барвник N1Cl вводили у вихідний розчин у концентраціях 0,3; 3,0 та 6,0 мг/мл. Методом РФА досліджено фазовий склад плівок перовськіту, отриманих без та з додаванням барвника (Рис. 3).

На рентгенограмах плівок перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, синтезованих за присутності барвника N1Cl різної концентрації, спостерігаються характерні дифракційні піки перовськітної структури. Основний рефлекс при $2\theta \approx 14^\circ$ відповідає площині (110). Відсутність додаткових піків свідчить про формування однофазної перовськітної структури без утворення сторонніх фаз. Тобто додавання барвника N1Cl не призводить до зміни кристалічної структури перовськіту.

На рис. 4 представлено спектри поглинання та флуоресценції плівок перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та композиційних плівок на основі перовськіту з додаванням поліметинового барвника N1Cl різної концентрації. Органо-неорганічний перовськіт характеризується широкою неструктурованою смугою поглинання, що простягається від УФ до 790–800 нм (останні 30–40 нм – довгохвильовий край, спад інтенсивності) та має кілька невиразних «максимумів» між 430 та 620 нм. Для композиційних плівок із барвником N1Cl різної концентрації не спостерігаємо посилення поглинання, про що могло б свідчити збільшення інтенсивності смуги в діапазоні 430–620 нм (відмінності між спектрами поглинання на рис. 4 зумовлені незначними варіаціями товщини отриманих плівок).

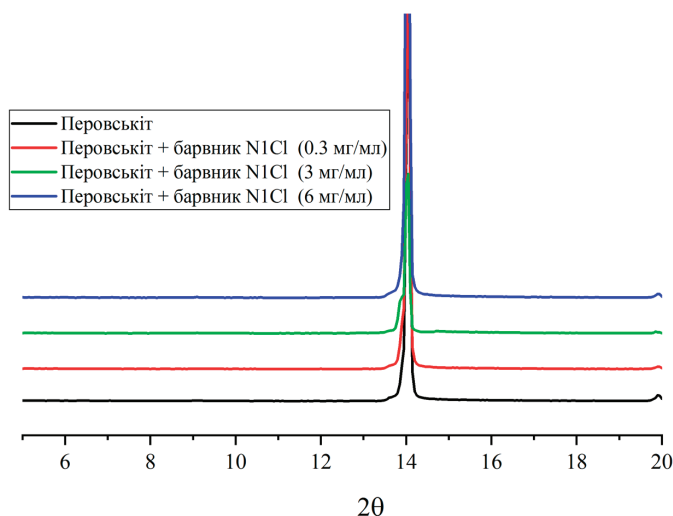


Рис. 3. Рентгенограми плівок перовськіту, отриманих при співвідношенні вихідних реагентів PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ – 1:2 у розчиннику DMSO та плівок перовськіту з барвником N1Cl різної концентрації. (Синтез за присутності барвника)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of perovskite films obtained with a ratio of starting reagents PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ – 1:2 in DMSO solvent, and perovskite films with N1Cl dye of different concentrations. (Synthesis in the presence of dye).

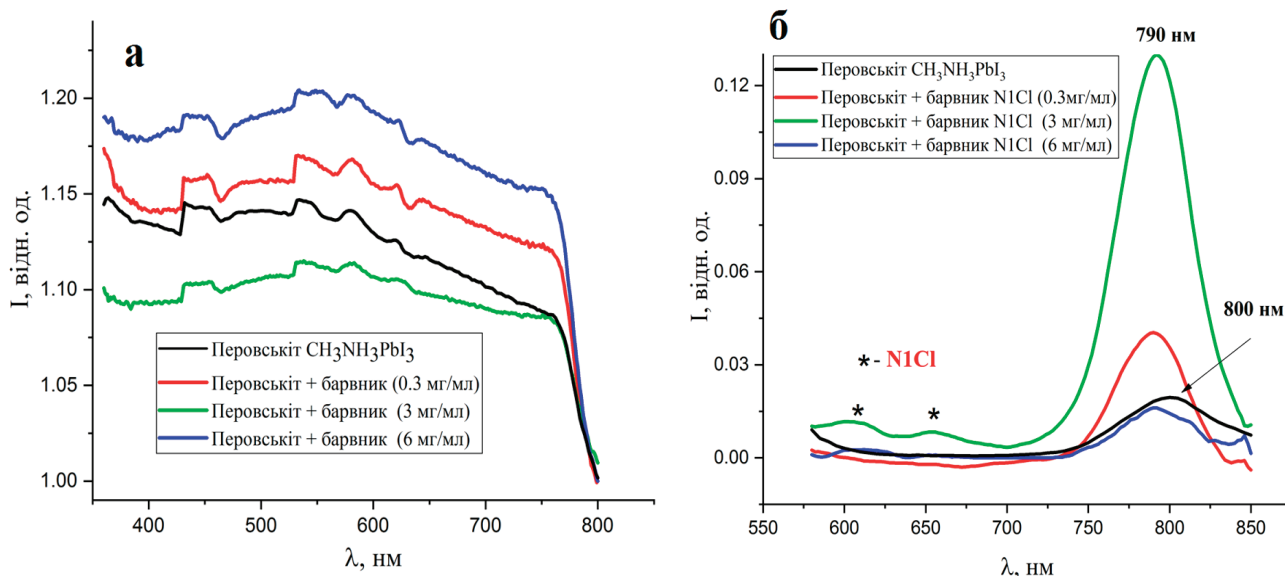


Рис. 4. Спектри поглинання та флуоресценції плівок перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та плівок перовськіту з поліметининовим барвником N1Cl різної концентрації

Fig. 4. Absorption and fluorescence spectra of perovskite films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and perovskite films with polymethine dye N1Cl of different concentrations.

Спектри флуоресценції плівок органо-неорганічного перовськіту та плівок перовськіт/барвник (із різною концентрацією барвника) показують значний вплив добавок поліметинового барвника на випромінювальні властивості перовськітних плівок. Смуга флуоресценції чистого перовськіту є порівняно вузькою і неструктурованою, за формою вона нагадує криву нормального розподілу Пуассона чи Гаусса, а її максимум знаходиться в області 795–800 нм. Для плівок перовськіту з барвником положення максимуму смуги флуоресценції зміщується гіпсохромно і становить 785–790 нм. Крім цього, у короткохвильовій області спектра (600–660 нм) простежуються смуги власного випромінювання

барвника N1Cl. Найбільшу інтенсивність флуоресценції спостерігали для композиційної плівки, отриманої із вихідного розчину з концентрацією барвника 3 мг/мл. Подальше збільшення концентрації барвника у розчині до 6 мг/мл призводить до зниження інтенсивності флуоресценції отриманих плівок, що, ймовірно, пов'язано з посиленням міжмолекулярної взаємодії молекул барвника та утворенням агрегатів у плівці.

На рис. 5 представлено залежність інтенсивності флуоресценції від часу опромінення для плівок чистого перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та композиційних плівок із додаванням барвника N1Cl різної концентрації.

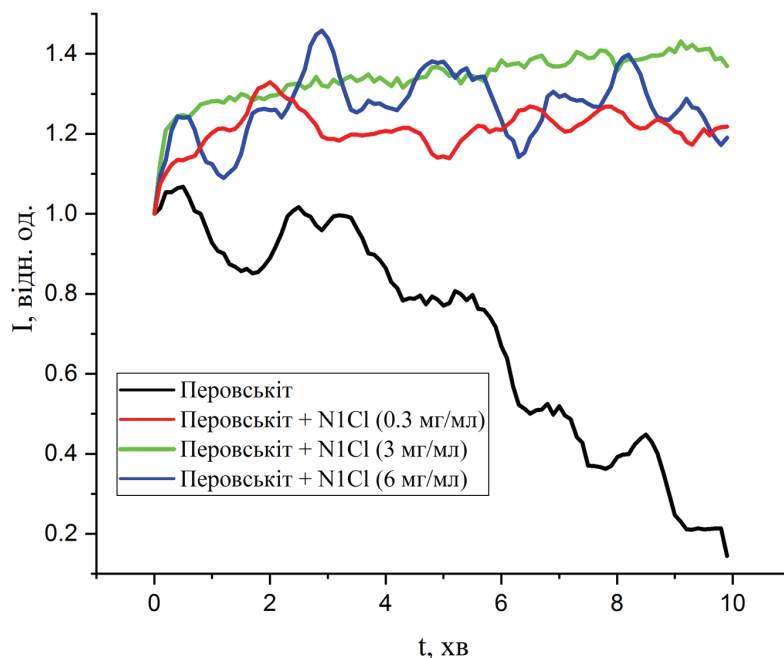


Рис. 5. Залежності інтенсивності флуоресценції на довжині хвилі 790 нм від часу опромінення плівок органо-неорганічного перовськіту без та з додаванням різної кількості N1Cl

Fig. 5. Dependence of fluorescence intensity at a wavelength of 790 nm on the irradiation time of organic-inorganic perovskite films without and with the addition of different amounts of N1Cl.

Залежність інтенсивності флуоресценції від часу опромінення (кінетика флуоресценції) дозволяє оцінити фотостабільність досліджуваних плівок. Як видно з рис. 5, інтенсивність флуоресценції плівки чистого перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ суттєво зменшується з часом при опроміненні. Уже протягом перших хвилин експерименту спостерігається деградація сигналу, що свідчить про фотохімічну нестабільність перовскітної структури навіть під дією видимого світла (470 нм). Це може бути пов'язано з утворенням дефектів у кристалічній ґратці, а також із процесами розкладання перовськіту з утворенням йодиду свинцю та інших продуктів деградації. На відміну від чистого перовськіту, композиційні плівки, що містять поліметиновий барвник N1Cl, продемонстрували значно вищу стабільність сигналу під час опромінення. Для зразків, отриманих із вихідного розчину з концентраціями барвника 0,3; 3,0 та 6,0 мг/мл інтенсивність сигналу протягом усього часу експерименту змінювалася незначно (рис. 5). Максимальну стабільність інтенсивності сигналу спостерігали для композиційних плівок, отриманих із вихідного розчину з концентрацією барвника 3 мг/мл, що свідчить про суттєве підвищення фотостійкості матеріалу.

Підвищення стабільності отриманих композиційних плівок можна пояснити кількома факторами. По-перше, молекули поліметинового барвника здатні ефективно поглинати світло у видимій області спектра, зменшуючи інтенсивність випромінювання, що безпосередньо взаємодіє з перовскітною матрицею. По-друге, барвник може брати участь у процесах переносу енергії та заряду, що знижує ймовірність

утворення дефектів і безвипромінювальних центрів рекомбінації. Крім цього, присутність органічних молекул у структурі композиційної плівки може сприяти частковій пасивації поверхневих дефектів і стабілізації перовскітної фази.

Таким чином, отримані результати свідчать, що введення поліметинового барвника N1Cl до складу перовскітних плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ сприяє зменшенню деградації матеріалу під час тривалого опромінення. Встановлено, що оптимальна концентрація поліметинового барвника у розчині прекурсорів перовськіту, з якого отримували композиційні плівки, становить 3 мг/мл, за якої спостерігаються найкращі спектральні характеристики, зокрема висока інтенсивність флуоресценції та підвищена стійкість до опромінення. Для композиційних органо-неорганічних плівок, отриманих при синтезі перовськіту за присутності барвника N1Cl, не спостерігається посилення поглинання та розширення спектрального діапазону чутливості до сонячного випромінювання. У зв'язку з цим було проведено синтез композиційних матеріалів за нижчих температур (100 °C).

Порівняльний аналіз спектрів поглинання плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та композиційних плівок перовскіт/барвник (3 мг/мл), відпалених за 100 та 190 °C, показав, що введення поліметинового барвника не призводить до посилення поглинання у видимій області спектра (рис. 6а). З метою підтвердження присутності поліметинового барвника у складі композиційних плівок було проведено додатковий експеримент. Плівку перовськіту з барвником, отриману за температури 100 °C, занурювали в розчинник, у якому барвник N1Cl добре розчиняється,

а плівка перовськіту нерозчинна. Після витримування плівки у розчиннику було зареєстровано спектр поглинання отрима-

ного розчину. У спектрі виявлено слабко-інтенсивну смугу поглинання, характерну для поліметинового барвника (рис. 6б).

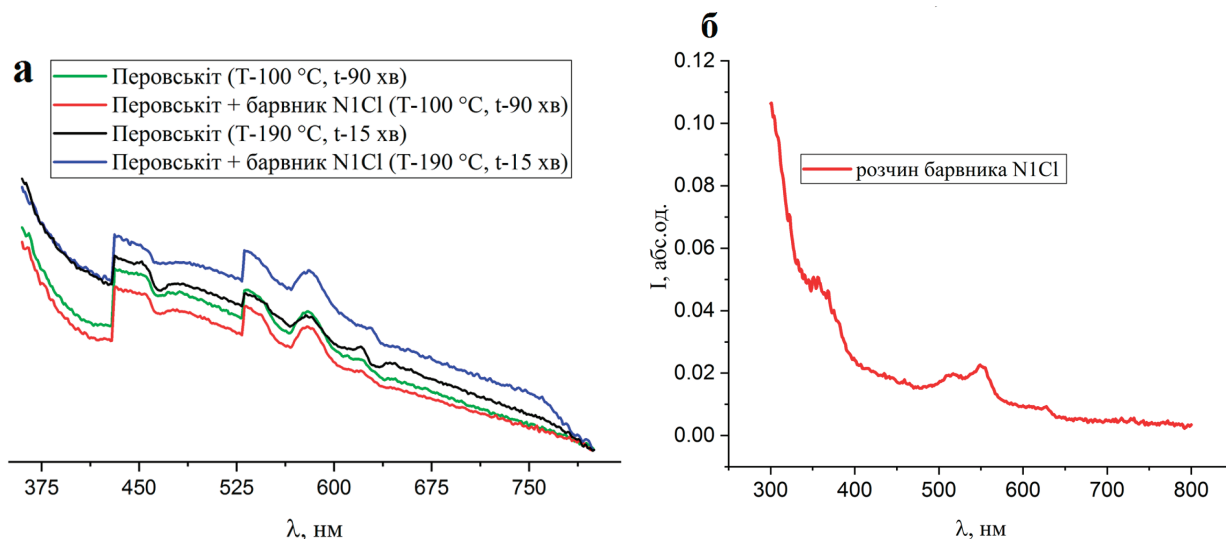


Рис. 6. Спектри поглинання плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та композиційних плівок перовскіт/N1Cl, сформованих за різних умов термічного оброблення (а), і спектр поглинання розчину, отриманого після екстракції барвника з плівки, отриманої за температурі 100 °C та час відпау 90 хв, у дихлорометан (б)

Fig. 6. Absorption spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films and perovskite/N1Cl composite films formed under different thermal treatment conditions (a), and the absorption spectrum of the solution obtained after dye extraction from the film obtained at a temperature of 100 °C and an annealing time of 90 min, in dichloromethane (b)

Отже, встановлено, що при отриманні плівок органо-неорганічних перовскітів у присутності поліметинового барвника за різних температур у спектрах поглинання плівок не спостерігається посилення поглинання, зумовленого внеском барвника. Водночас після вилучення (витягування) барвника з твердої плівки за допомогою дихлорометану в отриманому розчині реєструються смуги поглинання барвника N1Cl, що підтверджує його присутність у плівці, однак у дуже низькій концентрації

або у формі, яка не проявляється у спектрах поглинання композиційних плівок, але виявляється в спектрах флуоресценції.

Нанесення барвника на плівку органо-неорганічного перовскіту. На рис. 7. наведено рентгенівські дифрактограми плівок перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та композиційних плівок перовскіт/N1Cl, отриманих після нанесення поліметинового барвника та подальшого відпау за різних температур і тривалості термічного оброблення. Для чистої перовскітної плівки спостерігаються

характерні дифракційні піки, що відповідають кристалічній фазі $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, зокрема інтенсивні рефлекси (110), (002), (220) та інші, які добре узгоджуються з літератур-

ними даними для тетрагональної структури перовськіту. Це підтверджує формування кристалічної перовськітної фази у синтезованих плівках.

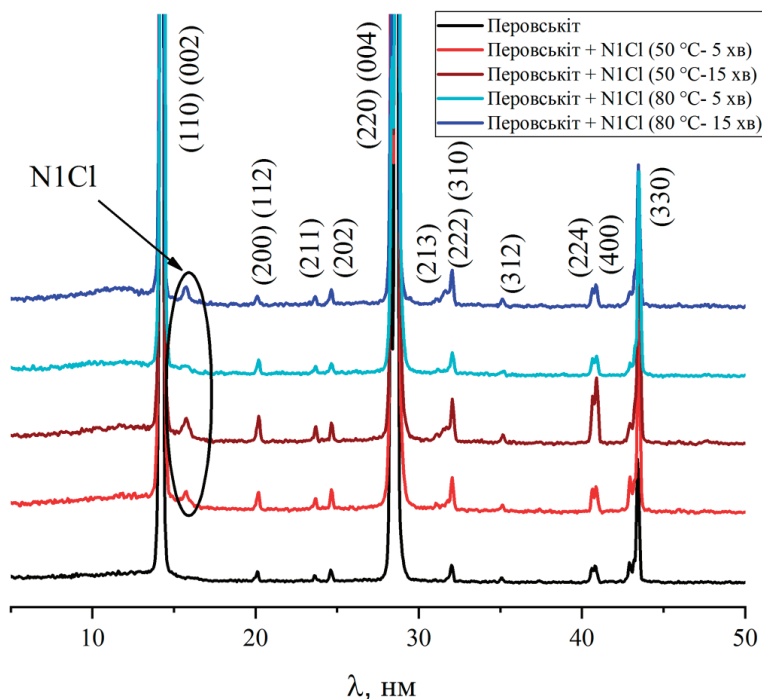


Рис. 7. Рентгенограми плівок перовськіту, отриманих при співвідношенні вихідних реагентів PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ – 1:2 у розчиннику DMSO, та плівок перовськіту з барвником N1Cl, отриманих за різних температур та часу відпалу (нанесення барвника на перовськіт)

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of perovskite films obtained with a ratio of starting reagents PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ – 1:2 in DMSO solvent, and perovskite films with N1Cl dye obtained at different temperatures and annealing times. (Dye deposition on perovskite).

Після нанесення поліметинового барвника N1Cl у дифрактограмах композиційних зразків зберігаються всі основні піки перовськітної фази, що свідчить про те, що введення барвника не призводить до руйнування або істотної перебудови кристалічної структури перовськіту. Водночас у низькокутовій області дифрактограм з'являються додаткові малоінтенсивні піки, які можна пов'язати з присутністю барвника N1Cl у

композиційних плівках. Зміна умов термічного оброблення (температура 50–80 °C та час відпалу 5–15 хв) не призводить до появи нових кристалічних фаз, а положення основних дифракційних максимумів залишається практично незмінним. Це свідчить про збереження однофазної перовськітної структури та стабільність кристалічної ґратки після модифікації поверхні барвником. Таким чином, результати рентге-

нофазового аналізу підтверджують, що нанесення поліметинового барвника N1Cl на поверхню перовськітних плівок призводить до формування композиційної систе-

ми без порушення кристалічної структури перовськіту, а барвник присутній у зразках у вигляді додаткової фази або поверхневого шару.

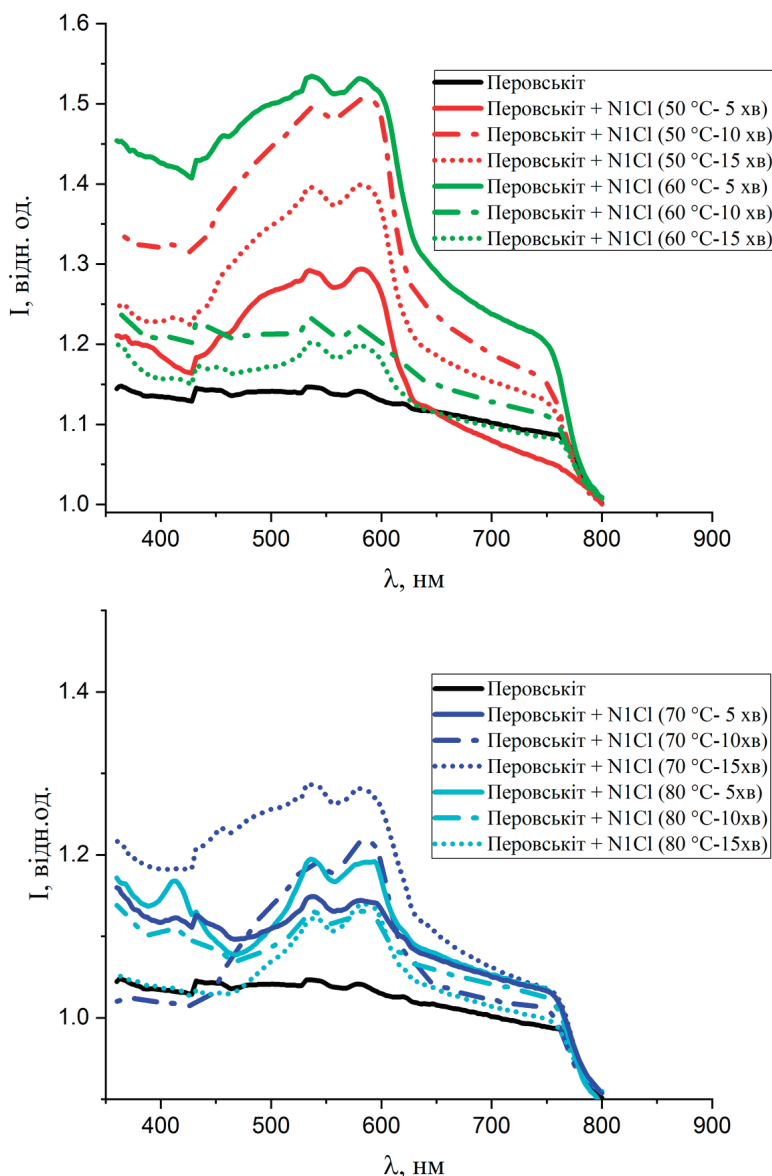


Рис. 8. Спектри поглинання плівок перовськіту (1:2) та перовськіт/барвник N1Cl, отриманих за різних температур та часу відпалу

Fig. 8. Absorption spectra of perovskite (1:2) and perovskite/N1Cl dye films obtained at different annealing temperatures and times.

Для композиційних плівок перовськіт/барвник N1Cl, отриманих за різних температур (50–80 °C) та часу відпалу (5–15 хв) досліджено спектри поглинання та флуоресценції. При нанесенні барвника на поверхню плівки перовськіту, незалежно від температури та часу відпалу, у спектрі поглинання спостерігаємо посилення поглинання в області 400–650 нм (рис. 8), із максимумами близько 530 та 580 нм, яке, вочевидь, відповідає поглинанню індокарбоціаніну (рис. 9). У середньо- й сильнополярних ор-

ганічних розчинниках довгохвильова смуга поглинання індокарбоціаніну є вузькою, а її максимум знаходиться в межах 540–555 нм. Тому батохромне зміщення й розширення смуги слід пояснити взаємодією хромофорів у тонкій плівці. Батохромне зміщення смуги поглинання N1Cl дає підстави стверджувати, що сусідні хромофори барвника в плівці зміщені один відносно одного (тобто не утворюються так звані *сандвіч-димери* або ж *H-агрегати*, для яких слід було б очікувати гіпсохромного зсуву смуги поглинання).

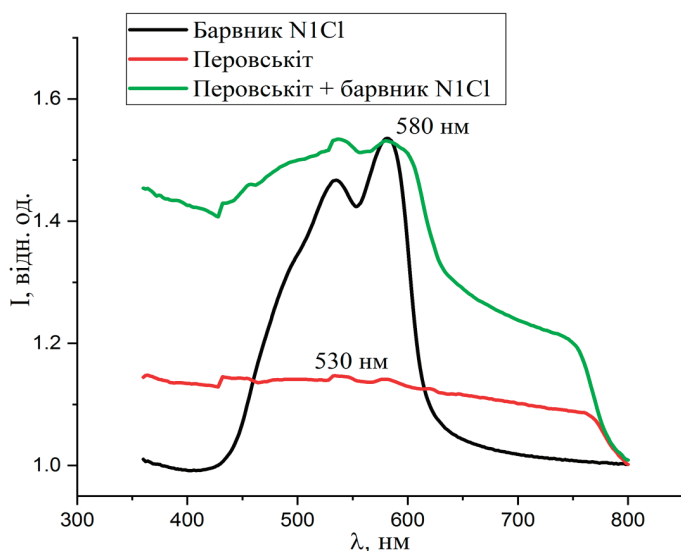


Рис. 9. Спектри поглинання плівок перовськіту (1:2), барвника N1Cl та перовськіт/барвник N1Cl

Fig. 9. Absorption spectra of perovskite (1:2), N1Cl dye, and perovskite/N1Cl dye films.

Смуга флуоресценції перовськіту є порівняно вузькою, неструктурованою, за формою нагадує криву нормального розподілу Гаусса, а її максимум знаходиться в області 795–800 нм (рис. 10). Смуга флуоресценції перовськіту у композитних плівках із нанесеним барвником N1Cl зберігається, але її інтенсивність переважно зростає та спостерігається зміщення її на 10–20 нм у короткохвильову область спектра. У спектрах флуоресценції композиційних плівок простежується поява смуги флуоресцен-

ції індокарбоціаніну з максимумом близько 610 нм та «плечем» близько 660 нм. Флуоресценція барвника N1Cl виявляє нелінійну залежність від температури й часу відпалу: відносна інтенсивність цієї смуги зростає при збільшенні температури відпалу від 50 до 60 чи 70 °C, а далі зменшується до 80 °C. Для композиційних плівок перовськіт / N1Cl інтенсивність смуги флуоресценції перовськіту переважно зростає зі збільшенням часу відпалу.

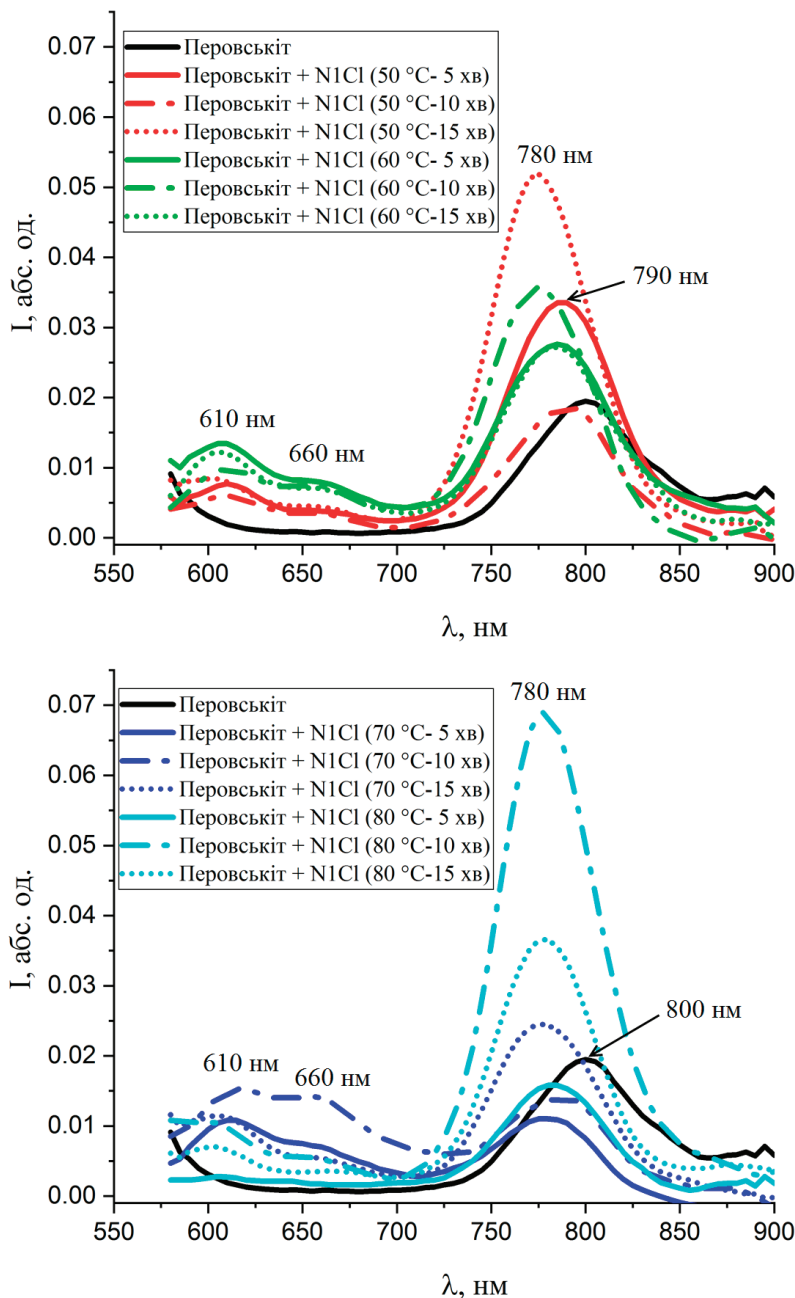


Рис. 10. Спектри флуоресценції плівок перовськіту (1:2) та перовськіт/барвник N1Cl, отриманих за різних температур та часу відпалу

Fig. 10. Fluorescence spectra of perovskite (1:2) and perovskite/N1Cl dye films obtained at different annealing temperatures and times.

Загалом, наявність порівняно інтенсивної смуги флуоресценції для тонкої плівки поліметинового барвника (не в полімерній матриці) є нетиповим результатом, оскільки зазвичай має місце гасіння флуоресценції за таких умов унаслідок посилення внутрішньої конверсії за рахунок сильних міжмолекулярних взаємодій. У цьому випадку реєстрація флуоресценції барвників узгоджується з висновком, зробленим на основі положення й форми відповідної смуги поглинання, про те, що сусідні хромофори зміщені один відносно одного.

ВИСНОВКИ. Розроблено композиційні плівки на основі органо-неорганічного перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та поліметинового барвника N1Cl, отримані двома способами: синтезом перовськіту за присутності барвника та нанесенням барвника на поверхню перовськітних плівок.

Досліджено вплив концентрації барвника на структурні та оптичні властивості плівок, отриманих першим способом. Методом РФА встановлено, що при синтезі за присутності барвника плівки є однофазними та зберігають перовськітну структуру $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Введення барвника N1Cl не призводить до змін кристалічної структури перовськіту. Спектральні дослідження органо-неорганічних плівок показали, що додавання барвника не викликає помітного посилення поглинання у видимій області, однак впливає на флуоресцентні властивості плівок перовськіту. Найбільшу інтенсивність флуоресценції зареєстровано для композиційної плівки, отриманої із вихідного розчину з концентрацією барвника 3 мг/мл. Дослідження стійкості до опромінення (кінетики флуоресценції) показали, що композиційні плівки з добавкою N1Cl характеризуються підвищеною стійкістю порівняно

з чистим перовськітом. Найвищу стійкість до опромінення продемонстрували плівки, отримані з розчину з концентрацією барвника 3 мг/мл.

При отриманні композиційних плівок шляхом нанесення барвника на перовськіт після нанесення барвника та подальшого термічного оброблення за 50–80 °С кристалічна структура перовськіту залишається незмінною. Водночас у низькокутовій області дифрактограм (15,75°) з'являються слабкі додаткові сигнали, які можна пов'язати з присутністю молекул барвника на поверхні плівок.

Встановлено, що нанесення поліметинового барвника на поверхню перовськітних плівок призводить до посилення поглинання у діапазоні 400–650 нм та появі максимумів поглинання індокарбоціаніну, зміщених у довгохвильову область спектра (при 530 та 580 нм) порівняно зі спектрами N1Cl у розчинах. У спектрах флуоресценції композиційних плівок зберігається характерна смуга флуоресценції перовськіту, проте спостерігається збільшення її інтенсивності та незначне зміщення максимуму на 10–20 нм у короткохвильову область спектра. Крім того, у спектрах реєструється смуга флуоресценції поліметинового барвника N1Cl із максимумом близько 610 нм і плечем у ділянці 660 нм. Встановлено, що інтенсивність випромінювання барвника залежить від умов термічного оброблення та досягає максимуму за температур відпалу 60–70 °С, тоді як подальше підвищення температури до 80 °С приводить до її зменшення. Для композиційних плівок перовськіт/ N1Cl інтенсивність смуги флуоресценції перовськіту переважно зростає зі збільшенням збільшення часу відпалу.

ДЕТАЛІЗАЦІЯ ВКЛАДУ АВТОРІВ У ПІДГОТОВЦІ РУКОПІСУ. Автори роботи зробили рівнозначний внесок у розроблення концепції та дизайну дослідження, збір, систематизацію, аналіз та інтерпретацію отриманих даних. Автори брали участь у підготовці, редагуванні та доопрацюванні статті. Усі автори ознайомилися з результатами дослідження та схвалили остаточну версію статті.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.



ПОДЯКА. Роботу виконано за підтримки НАН України в рамках науково-дослідної роботи відомчого замовлення Відділення хімії НАН України «Синтез, будова і властивості нових композиційних систем на основі оксидних структур для систем безпроводного зв'язку (5G), генерування і зберігання енергії, медицини»/«Synthesis, structure, and properties of new composite systems based on oxide structures for wireless communication systems (5G), energy generation and storage, medicine», реєстраційний номер № 0123U100493.

FUNCTIONAL COMPOSITE MATERIALS BASED ON PEROVSKITES AND POLYMETHINE DYES FOR SOLAR ENERGY.

**P.V. Torchyniuk^{*1}, A.V. Kulnich²,
O.I. V'yunov¹, A.G. Belous¹**

¹*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Acad. Palladina ave., 03142 Kyiv, Ukraine*

²*Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Akademika Kukharya str., 02094 Kyiv, Ukraine*

^{*} *e-mail: pasha.torchyniuk@gmail.com*

The structural and optical properties of composite films based on organic-inorganic perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and polymethine dye N1Cl (indocarbocyanine chloride) were investigated. Composite materials were obtained by two approaches: synthesis of perovskite in the presence of a dye in a precursor solution and modification of preformed perovskite films by

applying a dye to their surface.

The structure of the obtained materials was investigated using X-ray diffraction analysis. It was found that the addition of a polymethine dye does not lead to a change in the crystal structure of perovskite. The addition of a polymethine dye directly to the initial solution of perovskite precursors does not increase the absorption in the visible spectrum for composite films. The optimal concentration of the dye in the initial solution, at which the maximum fluorescence intensity and photostability of the films are achieved, is 3 mg/ml.

In contrast, the application of the dye to the surface of the perovskite films led to an increase in absorption in the range from 400 to 650 nm, with peaks around 530 nm and 580 nm, which corresponds to the spectral characteristics of indocarbocyanine. In addition, the fluorescence spectra of the composite films showed a shift of the perovskite fluorescence maximum from approximately 800 nm to 780–790 nm. The dye fluorescence bands appeared in the range of 600–660 nm. It was found that the composite films are characterized by signifi-

cantly higher photostability compared to pure perovskite. It was shown that the fluorescence intensity of the dye depends on the heat treatment conditions: its maximum values are observed at annealing temperatures of 60–70 °C, while a further increase in temperature to 80 °C leads to a decrease in the emission intensity. In addition, for perovskite/NiCl composite films, the fluorescence intensity of perovskite usually increases with annealing time.

Keywords: organic-inorganic perovskite, polymethine dyes, composite materials, optical properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. Barman A., Kar-Narayan S., Mukherjee D. Caloric effects in perovskite oxides. *Adv. Mater. Interfaces*. 2019. **6**(15). 1900291. <https://doi.org/10.1002/admi.201900291>.
2. Ning S., Liu H., Wu J., Luo F. Challenges and opportunities for spintronics based on spin orbit torque. *Fundamental Research*. 2022. **2** (4). P. 535–538. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2022.05.013>.
3. Kumar A., Sharma A., Kumar R., Vaish R. Finite element study on acoustic energy harvesting using lead-free piezoelectric ceramics. *J. Electron. Mater.* 2018. **47**. P. 1447–1458. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5918-6>.
4. Min H., Lee D. Y., Kim J., Kim G., Lee K. S., Kim J., Paik M. J., Kim Y. K., Kim K. S., Kim M. G., Shin T. J., Seok S. I. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes. *Nature*. 2021. **598**. P. 444–450. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03964-8>.
5. Kim J. S., Heo J.-M., Park G.-S., Woo S.-J., Kim D.-H., Yun H. J., Park S.-H., Yoo E., Park J., Cho C., Greenham N. C., Lee S.-C., Lee T.-W. Ultra-bright, efficient and stable perovskite light-emitting diodes. *Nature*. 2022. **611**. P. 688–694. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05304-w>.
6. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency>.
7. Ali M. U., Mo H., Rehman A. U., Leung T. L., Djurišić A. B. Metal halide perovskites: stability under illumination and bias. *Trends in Chemistry*. 2024. **6** (5). P. 248–259. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2024.03.009>.
8. Fan L., Pei Z., Wang P., Zheng Z. Research progress on the stability of organic-inorganic halide perovskite photodetectors in a humid environment through the modification of perovskite layers. *J. Electron. Mater.* 2022. **51**. P. 2801–2818. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09548-0>.
9. Ishchenko A. A. Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes. *Russ. Chem. Rev.* 1991. **60**. P. 865–884. <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n08ABEH001116>.
10. Bricks J. L., Kachkovskii A. D., Slominskii Y. L., Gerasov A. O., Popov S. V. Molecular design of near infrared polymethine dyes: a review. *Dyes Pigm.* 2015. **121**. P. 238–255. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.05.016>.
11. Mishra A., Behera R. K., Behera P. K., Mishra B. K., Behera G. B. Cyanines during the 1990s: a review. *Chem. Rev.* 2000. **100**. P. 1973–2012. <https://doi.org/10.1021/cr990402t>.
12. Gieseke R. L., Mukhopadhyay S., Risko C., Marder S. R., Brédas J. L. Design of polymethine dyes for all-optical switching applications: guidance from theoretical and computational studies. *Adv. Mater.* 2014. **26**. P. 68–84. <https://doi.org/10.1002/adma.201302676>.
13. Ibrayev N., Ishchenko A., Afanasyev D., Zhumabay N. Active laser medium for near-infrared spectral range based on electron-unsymmetrical polymethine dye and silver nanoparticles. *Appl. Phys. B*. 2019. **125**. P.182.
14. Wu J., Li Z., Luo J., Jen A. K. Y. High-performance organic second- and third-order

- nonlinear optical materials for ultrafast information processing. *J. Mater. Chem. C*. 2020. **8**. P. 15009–15026.
<https://doi.org/10.1039/D0TC03224G>.
15. Ishchenko A. A., Syngina A. T. Structure and photosensitizer ability of polymethine dyes in photodynamic therapy: a review. *Theor. Exp. Chem.* 2023. **58**. P. 373–401.
<https://doi.org/10.1007/s11237-023-09754-9>.
 16. Wan Y., Chen W., Liu Y., Lee K. W., Gao Y., Zhang D., Li Y., Huang Z., Luo J., Lee C. S., Li S. Neutral cyanine: ultra-stable NIR-II merocyanines for highly efficient bioimaging and tumor-targeted phototheranostics. *Adv. Mater.* 2024. **36**. 2405966.
<https://doi.org/10.1002/adma.202405966>.
 17. Munan S., Chang Y. T., Samanta A. Chronological development of functional fluorophores for bio-imaging. *Chem. Commun.* 2023. **60**. P. 501–521.
<https://doi.org/10.1039/D3CC04895K>.
- ### REFERENCES
1. Barman A., Kar-Narayan S., Mukherjee D. Caloric effects in perovskite oxides. *Adv. Mater. Interfaces*. 2019. **6** (15): 1900291.
<https://doi.org/10.1002/admi.201900291>.
 2. Ning S., Liu H., Wu J., Luo F. Challenges and opportunities for spintronics based on spin orbit torque. *Fundamental Research*. 2022. **2** (4): 535–538.
<https://doi.org/10.1016/j.fmre.2022.05.013>.
 3. Kumar A., Sharma A., Kumar R., Vaish R. Finite element study on acoustic energy harvesting using lead-free piezoelectric ceramics. *J. Electron. Mater.* 2018. **47**: 1447–1458.
<https://doi.org/10.1007/s11664-017-5918-6>.
 4. Min H., Lee D. Y., Kim J., Kim G., Lee K. S., Kim J., Paik M. J., Kim Y. K., Kim K. S., Kim M. G., Shin T. J., Seok S. I. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes. *Nature*. 2021. **598**: 444–450.
<https://doi.org/10.1038/s41586-021-03964-8>.
 5. Kim J. S., Heo J.-M., Park G.-S., Woo S.-J., Kim D.-H., Yun H. J., Park S.-H., Yoo E., Park J., Cho C., Greenham N. C., Lee S.-C., Lee T.-W. Ultra-bright, efficient and stable perovskite light-emitting diodes. *Nature*. 2022. **611**: 688–694.
<https://doi.org/10.1038/s41586-022-05304-w>.
 6. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency>.
 7. Ali M. U., Mo H., Rehman A. U., Leung T. L., Djurišić A. B. Metal halide perovskites: stability under illumination and bias. *Trends in Chemistry*. 2024. **6** (5): 248–259.
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2024.03.009>.
 8. Fan L., Pei Z., Wang P., Zheng Z. Research progress on the stability of organic-inorganic halide perovskite photodetectors in a humid environment through the modification of perovskite layers. *J. Electron. Mater.* 2022. **51**: 2801–2818.
<https://doi.org/10.1007/s11664-022-09548-0>.
 9. Ishchenko A. A. Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes. *Russ. Chem. Rev.* 1991. **60**: 865–884.
<https://doi.org/10.1070/RC1991v060n08ABEH001116>.
 10. Bricks J. L., Kachkovskii A. D., Slominskii Y. L., Gerasov A. O., Popov S. V. Molecular design of near infrared polymethine dyes: a review. *Dyes Pigm.* 2015. **121**: 238–255.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.05.016>.
 11. Mishra A., Behera R. K., Behera P. K., Mishra B. K., Behera G. B. Cyanines during the 1990s: a review. *Chem. Rev.* 2000. **100**: 1973–2012.
<https://doi.org/10.1021/cr990402t>.
 12. Gieseking R. L., Mukhopadhyay S., Risko C., Marder S. R., Brédas J. L. Design of polymethine dyes for all-optical switching applications: guidance from theoretical and computational studies. *Adv. Mater.* 2014. **26**: 68–84.
<https://doi.org/10.1002/adma.201302676>.
 13. Ibrayev N., Ishchenko A., Afanasyev D., Zhumabay N. Active laser medium for near-infrared

- spectral range based on electron-unsymmetrical polymethine dye and silver nanoparticles. *Appl. Phys. B*. 2019. **125**: 182.
14. Wu J., Li Z., Luo J., Jen A. K. Y. High-performance organic second- and third-order nonlinear optical materials for ultrafast information processing. *J. Mater. Chem. C*. 2020. **8**: 15009–15026.
<https://doi.org/10.1039/D0TC03224G>.
15. Ishchenko A. A., Syntugina A. T. Structure and photosensitizer ability of polymethine dyes in photodynamic therapy: a review. *Theor. Exp. Chem.* 2023. **58**: 373–401.
<https://doi.org/10.1007/s11237-023-09754-9>.
16. Wan Y., Chen W., Liu Y., Lee K. W., Gao Y., Zhang D., Li Y., Huang Z., Luo J., Lee C. S., Li S. Neutral cyanine: ultra-stable NIR-II merocyanines for highly efficient bioimaging and tumor-targeted phototheranostics. *Adv. Mater.* 2024. **36**: 2405966.
<https://doi.org/10.1002/adma.202405966>.
17. Munan S., Chang Y. T., Samanta A. Chronological development of functional fluorophores for bio-imaging. *Chem. Commun.* 2023. **60**: 501–521.
<https://doi.org/10.1039/D3CC04895K>.

Стаття надійшла 12.01.2026.