

П.В. Торчинюк ^{*1}, О.І. В'юнов ¹, О.О. Іщенко ², І.В. Курдюкова ²,
В.М. Власюк ³, В.П. Костильов ³, А.Г. Білоус ¹

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИЙ ПЕРОВСКІТ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: МОРФОЛОГІЧНІ, СТРУКТУРНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ **

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

² Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна

³ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 41, Київ, 03028, Україна

* e-mail: pasha.torchyniuk@gmail.com

Синтезовано та досліджено властивості плівок органо-неорганічного перовскиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отриманих з розчинів із різним співвідношенням вихідних реагентів ($\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:1, 1:2$ та $1:3$). Встановлено, що незалежно від співвідношення вихідних реагентів утворюється органо-неорганічний перовскит однакового хімічного складу, але з різною морфологією. Утворення перовскиту відбувається за різними схемами з проміжними сполуками $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ та $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PbI}_5$. Досліджено стійкість плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ методами рентгенофазового аналізу, флуоресцентної спектроскопії та безконтактними оптичними методами. Виявлено, що стійкість плівок підвищується при використанні полімеру — полівінілбутиралю. Для отриманих плівок оцінено довжину дифузії неосновних носіїв заряду.

К л ю ч е в е с л о в а: органо-неорганічний перовскит, рентгенофазовий аналіз, мікроструктура, безконтактні оптичні методи.

ВСТУП. Збільшення попиту на енергію, екологічні проблеми та обмеженість запасів викопних речовин вимагає проведення досліджень щодо отримання стабільних та відновлюваних джерел енергії. Сонячна енергія є одним з найбільш перспективних джерел відновлюваної енергії протягом останніх кількох десятиліть. Крім існуючих матеріалів, для перетворення сонячної енергії проводя-

ться пошуки нових високоефективних матеріалів, але з простішою технологією їх отримання.

Останнім часом органо-неорганічні перовскити $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ привернули значну увагу як світлопоглинаючі шари для виготовлення недорогих і високоефективних сонячних елементів [1], що обумовлено відносно легким синтезом цих сполук, високим коефі-

** Роботу виконано за фінансової підтримки науково-дослідної програми НАН України «Фундаментальні питання створення нових наноматеріалів і нанотехнологій».

© П.В. Торчинюк, О.І. В'юнов, О.О. Іщенко, І.В. Курдюкова, В.М. Власюк, В.П. Костильов, А.Г. Білоус, 2019

цієнтом поглинання світла в діапазоні видимого спектру, великою довжиною дифузії носіїв заряду, низькою швидкістю їх рекомбінації [2, 3].

Поширеними методами отримання плівок органонеорганічних перовскитів є так звані одностадійні процеси нанесення розчину, при яких всі компоненти розчиняються в органічному розчиннику, наносяться на підкладку і згодом проходять термообробку [4, 5]. Для отримання плівок органонеорганічного перовскиту використовують велику кількість методів нанесення, таких як метод spin-coating [6], нанесення зануренням у розчин [7], литтям плівок [8], розпиленням [9], вакуумним осадженням [10].

Для отримання органонеорганічних перовскитів можна використовувати різні розчинники, наприклад диметилсульфоксид, диметилформамід, γ -бутиролактон. У залежності від методу нанесення, а також від розчинників, які значно впливають на процеси кристалізації, плівки органонеорганічного перовскиту можуть характеризуватися різною морфологією (формою та розміром зерен) та, відповідно, різними дефектами кристалічної структури.

Сонячні елементи на основі органонеорганічних перовскитів можуть зайняти провідні позиції в фотоелектричних технологіях, проте для комерційного використання необхідно підвищити їх стійкість. Органонеорганічні перовскити є нестійкими матеріалами, які під дією зовнішніх чинників (вологи, температури, УФ-випромінювання) деградують, розкладаючись на PbI_2 та інші продукти [11].

Існує невелика кількість робіт, в яких досліджується стійкість органонеорганічного перовскиту, зокрема, при використанні полімерів, які безпосередньо вносили в розчин прекурсорів [12] та наносили на поверхню органонеорганічного перовскиту [13]. Авто-

ри роботи [12] для підвищення стійкості органонеорганічного перовскиту використовували крохмаль, який вносили у розчин вихідних реагентів. Це покращувало електрофізичні властивості перовскиту, але значного підвищення стійкості, за даними РФА, не спостерігалось. У роботі [13] для вивчення стійкості органонеорганічного перовскиту застосовували полімери поліметилметакрилат, полівінілпіралідон, полівініловий спирт та натрій поліакрилат. При використанні цих полімерів, крім поліметилметакрилату, не спостерігалось значного підвищення стійкості органонеорганічного перовскиту, відбувалася його деградація з появою піків PbI_2 на рентгенограмах вже через 48 годин. Поліметилметакрилат значно підвищив стійкість органонеорганічного перовскиту. Поява фази PbI_2 не спостерігалася протягом 72 годин. Однак, зважаючи на деякі властивості даного полімеру (електроізоляційні та схильність до поверхневих пошкоджень), нами для підвищення стійкості плівок органонеорганічного перовскиту був запропонований полівінілбутираль. Цей полімер характеризується високою адгезією до різних поверхонь, відмінними оптичними і плівкоутворюючими та хорошими фізико-механічними властивостями (еластичність, ударна міцність і зносостійкість), атмосферо-, морозо- і світлостійкістю, стійкістю до впливу O_2 і O_3 . Тому дослідження властивостей та пошук шляхів підвищення стійкості органонеорганічних перовскитів на сьогодні є актуальними.

Метою даної роботи є синтез та вивчення властивостей плівок органонеорганічного перовскиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, пошук шляхів підвищення стійкості плівок.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Методика синтезу. Для синтезу органонеорганічних перовскитів як вихідні реагенти використовували йодид свинцю (PbI_2) і попе-

редньо синтезований метиламоній йодид $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. З метою стабілізації перовскитної структури у всіх досліджуваних зразках йод частково заміщували хлором, для чого додавали хлорид метиламонію $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (марки х.ч.). Розчинник — осушений диметилформамід (ДМФА, х.ч.).

З метою отримання плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ вихідні реагенти PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ у співвідношеннях 1:1, 1:2, 1:3 розчиняли у ДМФА і перемішували при $70\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 години. Кристалічні плівки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ формували в сухому боксі. Попередньо одержаний прозорий розчин наносився на очищені підкладки зі скла та на FTO (Fluorine doped tin oxide) та ITO (Indium doped tin oxide) підкладки з покриттям методом spin-coating зі швидкістю 1200 об/хв протягом 30 с. Термічну обробку плівок проводили на завчасно нагрітій гарячій пічці при температурах від 70 до $180\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв.

Мікроструктуру плівок вихідних реагентів (PbI_2 і $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) і органо-неорганічних перовскитів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отриманих при різних співвідношеннях PbI_2 і $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, досліджували на скануючому електронному мікроскопі SEC miniSEM SNE 4500MB. Елементний склад плівок вивчали з допомогою спектрометра EDAX Element PV6500/00 F, який входить у комплект цього мікроскопа.

Сформовані плівки перовскитів ідентифікували рентгенографічним методом по дифрактограмах порошків, знятих на установці ДРОН-4-07 (CuK_α -випромінювання, 40 кВ, 18 мА). Спектри для 2Θ кутів реєстрували в діапазоні від 5 до 20° з кроком в 0.04° , час експозиції складав 4 с.

Для дослідження стійкості плівки органо-неорганічного перовскиту з полімерним шаром і без нього витримувалися протягом різного часу на повітрі, вологість якого становила 55–65 %.

Методика вимірювань фізичних характеристик. Спектральні залежності поверх-

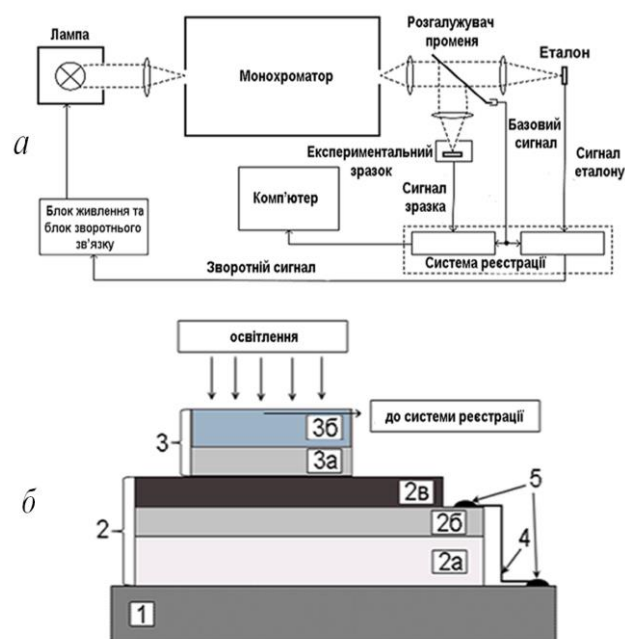


Рис. 1. Схематичне зображення методики (а) та оснастки (б) для вимірювання поверхневої фотонапруги досліджуваного зразка: 1 – контактний столик; 2 – досліджуваний зразок, 2а – скляна підкладка, 2б – ITO, 2в – плівка перовскиту; 3 – прозорий притискний електрод, 3а – слюда, 3б – ITO; 4 – мідний провідник; 5 – омичні контакти.

невої фотонапруги плівок перовскитів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, нанесених на скло з шаром ITO, вивчали в діапазоні довжин хвиль $\Delta\lambda = 400\text{--}900$ нм. Вимірювання проводили в режимі автоматичної підтримки постійного рівня потоку квантів монохроматичного світла. Поверхнева фотонапруга, отримана з цих вимірювань, пропорційна зовнішньому квантовому виходу фотоструму. Схема експериментальної установки для вимірювань поверхневої фотонапруги показана на рис. 1, а. Світло від галогенової лампи проходить через монохроматор і систему розділення пучка і спрямовується на експериментальний зразок та еталонний фотоприймач. Поверхневу фотонапругу вимірювали неруйнівним методом за допомогою притискного ITO-електрода площею $\sim 7 \times 7$ мм², нанесеного на слюду товщиною ~ 5 мкм (рис. 1, б). Спектральні вимірювання здійснювали згідно зі стандартами

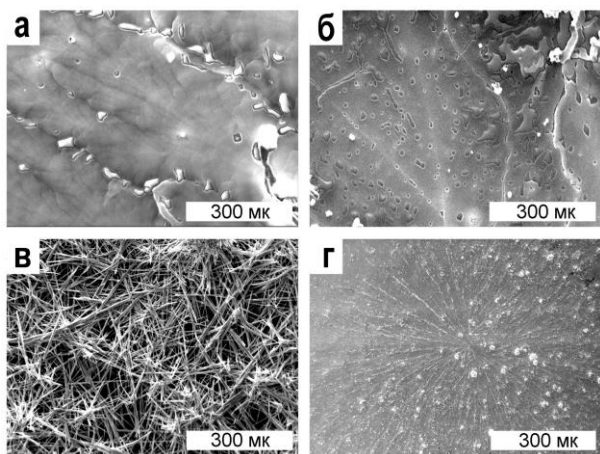


Рис. 2. Фотографії плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (а, б) і PbI_2 (в, г) без нагріву (а, в) і після термообробки при $90\text{ }^\circ\text{C}$ (б, г), нанесених на скляні підкладки.

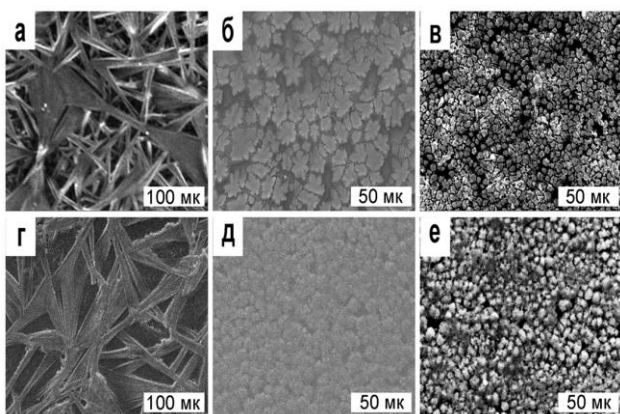


Рис. 3. Фотографії плівок органо-неорганічних перовскитів, нанесених на скляні підкладки (а–в) і FTO/скло (г–е) та отриманих при різному співвідношенні вихідних реагентів: 1:1 (а, г); 1:2 (б, д); 1:3 (в, е).

ASTM [14]. Виміри виконували на установці для визначення спектральних характеристик фотоперетворювачів у Центрі тестування фотоперетворювачів та фотоелектричних батарей Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України [15].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Мікроструктура та фазові перетворення при синтезі органо-неорганічного перовскиту. На рис. 2 наведені фотографії плівок вихідних

реагентів, нанесених на поверхню скляних підкладок. Мікроструктура плівки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ нагадує скло, на поверхні якого спостерігаються невеликі вкраплення, які мають певну форму (рис. 2, а). Утворення таких областей пов'язане зі швидким випаровуванням розчинника з плівки. Це підтверджується тим фактом, що при підвищенні температури до $90\text{ }^\circ\text{C}$ кількість таких включень значно зростає (рис. 2, б).

Мікроструктура плівки PbI_2 за відсутності нагріву представлена анізотропною формою часток (голки), які ростуть у будь-яких напрямках (рис. 2, в). При нагріванні до $90\text{ }^\circ\text{C}$ ріст часток відбувається з незначної кількості центрів кристалізації по радіусам, як видно на рис. 2, г.

На рис. 3 показані плівки органо-неорганічних перовскитів, які були нанесені на скляні підкладки і FTO/скло. При співвідношенні вихідних реагентів ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} : \text{PbI}_2$) 1:1 (рис. 3, а, г) мікроструктура плівки органо-неорганічного перовскиту, нанесеного на скляну підкладку і FTO/скло, практично не відрізняється: структуровані (голкоподібні) плівки зі значною анізотропією форми частинок. При збільшенні співвідношення вихідних реагентів 1:2 (рис. 3, б, д) мікроструктура плівки органо-неорганічного перовскиту змінюється. Мікроструктура плівки представлена частинками в формі кленового листка. В той же час при нанесенні плівки на поверхню FTO/скло частки набувають більш ізотропної форми. При співвідношенні вихідних реагентів 1:3 (рис. 3, в, е) розміри часток суттєво зменшуються і утворюється більш щільна плівка.

Зміна мікроструктури плівок органо-неорганічних перовскитів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ пов'язана з переважаючим впливом одного з вихідних реагентів. Зокрема, для зразка 1:1 мікроструктура плівки перовскиту подібна до мікроструктури плівки PbI_2 , де спостеріга-

ється ріст анізотропних часток. При підвищенні вмісту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в складі вихідного розчину вплив PbI_2 на мікроструктуру поступово зменшується. Форма часток органо-неорганічного перовскиту стає округлою, меншою за розмірами, більш ізотропною.

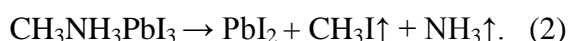
За результатами рентгенофазового аналізу (РФА) встановлено, що утворення органо-неорганічного перовскиту при співвідношенні вихідних реагентів 1:1, 1:2, 1:3 відбувається за різними схемами [16]. Дослідження можливого входження розчинника в структуру перовскиту методом РФА не проводилося.

При синтезі органо-неорганічного перовскиту з розчину із співвідношенням вихідних реагентів $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1:1$ встановлено, що однофазна перовскитна структура формується при 70–80 °С за реакцією:



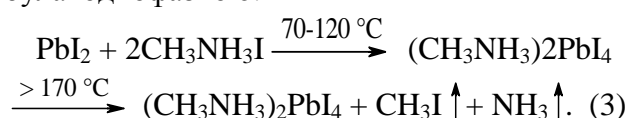
Відомо, що при синтезі органо-неорганічних перовскитів у вологій атмосфері можливе утворення сполук моногідрату ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) та дигідрату ($(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [17, 18]. Оскільки синтез проводився в сухій атмосфері, утворення цих сполук не спостерігалось.

При вищих температурах (> 80 °С) спостерігається поява фази PbI_2 ($2\theta = 12.8^\circ$), що пояснюється частковим розкладом утвореного перовскиту. Продуктами розкладу перовскиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, крім фази PbI_2 , можуть бути CH_3NH_2 і HI [17, 19] або CH_3I та NH_3 [20]. Утворення продуктів CH_3I та NH_3 підтверджується результатами Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). На спектрах плівок продукту є смуги, які вказують на наявність зв'язку C–I [15]. Тому реакцію розкладу фази перовскиту можна записати:

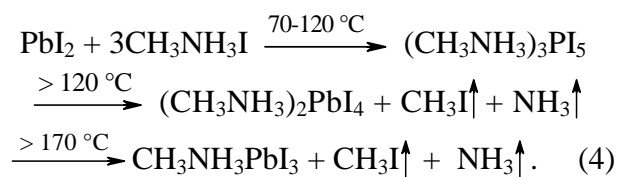


При збільшенні співвідношення вихідних реагентів $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ до 1:2 встанов-

лено, що синтез органо-неорганічного перовскиту відбувається через проміжну сполуку $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$, яка утворюється після випаровування розчинника [21]. При збільшенні температури термообробки до 170 °С у зразках спостерігалось зменшення інтенсивності піку проміжної фази і при 170 °С плівка була однофазною:



При співвідношенні вихідних реагентів $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1:3$ утворення органо-неорганічного перовскиту відбувається через дві проміжні фази — $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ та $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PbI}_5$ [22]; однофазний продукт утворюється при температурі 175 °С:



У зразках плівок, отриманих при співвідношенні вихідних реагентів 1:2 та 1:3, при збільшенні температури термообробки до 180 °С починається термічна деструкція перовскиту згідно з хімічною реакцією (2), що супроводжується появою на рентгенограмі додаткових піків від PbI_2 (рис. 4).

Методом EDX-аналізу плівок органо-неорганічного перовскиту встановлено, що при зміні співвідношення вихідних реагентів утворюється органо-неорганічний перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ однакового хімічного складу (рис. 5). З рисунку видно, що співвідношення інтенсивностей піків Pb і I є сталим для зразків з різними співвідношеннями PbI_2 і $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. У спектрі спостерігаються піки елементів, що містяться в скляній підкладці складу $(\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO})-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [23]. Таким чином, елементний склад отриманих плівок перовскиту не змінюється у випадку надлишку $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ у вихідному розчині.

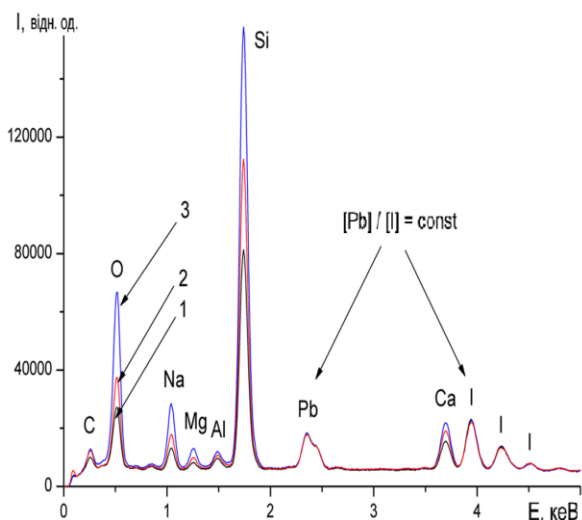


Рис. 4. Спектри EDX однофазних плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отриманих при мольних співвідношеннях вихідних реагентів $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, рівних 1:1 (1), 1:2 (2), 1:3 (3).

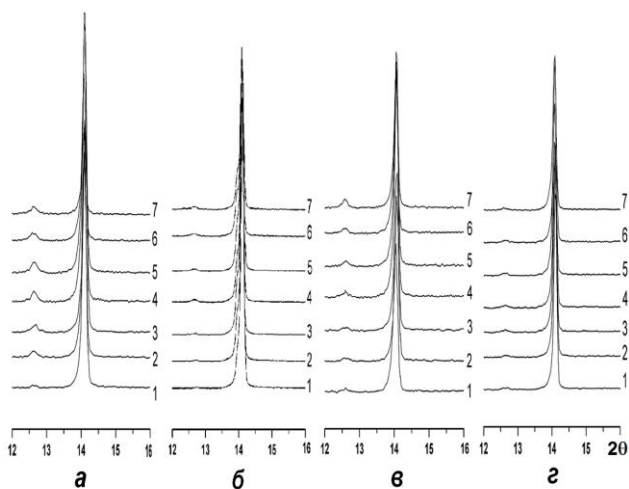


Рис. 5. Рентгенограми плівок органо-неорганічного перовскиту без домішок (а, б) та з додаванням 5 % полімеру (в, г), синтезованих зі співвідношенням вихідних реагентів 1:1 (а, в) та 1:3 (б, г): 1 — після синтезу; 2–7 — відповідно через 2, 5, 8, 10, 20, 55 днів.

Дослідження стійкості плівок та пошук шляхів її підвищення. На перший погляд проблему стабільності перовскиту можна вирішувати, як для типових органо-неорганічних матеріалів, шляхом модифікації їх хімі-

чної будови. Однак фотовольтаїчні властивості перовскиту визначаються, в першу чергу, особливостями його кристалічної ґратки, в якій надзвичайно високо упорядковані атоми один по відношенню до другого, що відповідає принципу «толерантності» [24]. Саме кристалічна упаковка, побудована по такому принципу, забезпечує ефективну генерацію і транспорт екситонів у кристалі. Будь-яка модифікація хімічної будови органо-неорганічного перовскиту (заміна металу або галогену, або вуглеводневого радикалу) приводить до порушення «толерантності» у розташуванні атомів в упаковці, а відповідно, до погіршення фотовольтаїчних властивостей.

Стійкість плівок органо-неорганічного перовскиту по відношенню до вологи визначали методом РФА. Рентгенограми досліджуваних плівок були зняті через певні проміжки часу протягом 55 днів (рис. 5, а,б). Стійкість плівок оцінювали за вмістом фази PbI_2 , яка утворюється в результаті деградації плівки органо-неорганічного перовскиту. Вміст фази PbI_2 визначали за формулою:

$$w(\text{PbI}_2) = \frac{S_P}{S_P + S_{\Pi}} \cdot 100\%$$

де S_P — площа піку PbI_2 , S_{Π} — піку перовскиту.

Плівки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отримані з розчинів із різним співвідношенням вихідних реагентів (1:1, 1:3), проявляють різну стійкість до дії вологи: найстійкішими є плівки зі співвідношенням реагентів 1:3 (рис. 6, а).

Для підвищення стійкості плівок органо-неорганічного перовскиту ми вирішили створити захисний полімерний шар. Як полімер використали полівінілбутираль. Це аморфний безбарвний полімер, стійкий до дії вологи, світла, кисню та озону, який успішно застосовується при створенні забарвлених функціональних матеріалів для перетворення світлової енергії [25]. Полімер наносили на плівки у вигляді розчину в хлороформі та вису-

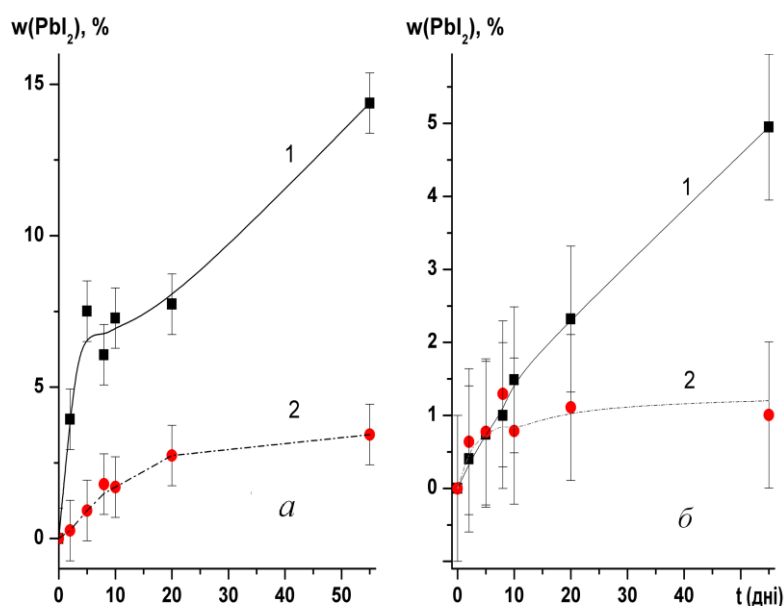


Рис. 6. Залежність вмісту фази PbI_2 , яка утворюється при розкладі перовскиту без домішок (а) та з додаванням 5 % полімеру (б), з різним співвідношенням вихідних реагентів: 1 – 1:1; 2 – 1:3.

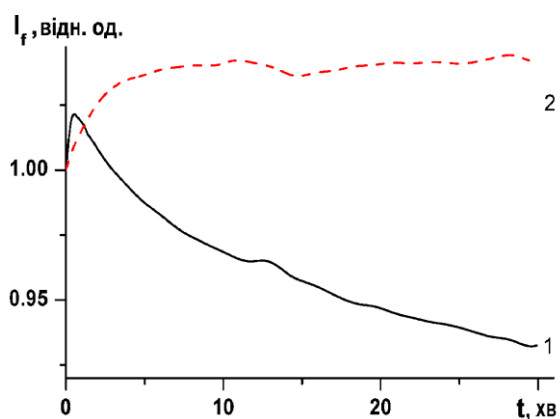


Рис. 7. Залежність інтенсивності флуоресценції I_f плівки органо-неорганічного перовскиту без полімеру (1) та з ним (2) від часу опромінення.

шували при $85\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 15 хв. На основі РФА, який знімали через певні проміжки часу протягом 55 днів, встановили, що плівки, на які був нанесений полімер, характеризуються значною стійкістю в порівнянні з плівками без полімеру (рис. 5, в, г, рис. 6).

З таким висновком узгоджуються й да-

ні кінетики гасіння флуоресценції з часом. Кінетика флуоресценції досліджувалася на спектрофлуориметрі СМ 2203 (Білорусь) при збудженні випромінюванням довжиною хвилі 470 нм у смузї поглинання перовскиту і реєстрації інтенсивності флуоресценції в області максимуму його випромінювання (780 нм). Для зручності порівняння точки кожної з кінетичних кривих нормувалися шляхом ділення на початкове значення інтенсивності. З рис. 7 видно, що опромінення плівки перовскиту без полімеру приводить до поступового гасіння флуоресценції з часом, що свідчить про її деструкцію. У той же час, в аналогічних умовах у відповідній плівці, покритій шаром полівінілбутиралу, інтенсивність флуоресценції практично не змінюється.

Зазначимо, що також проводяться дослідження перовскитів у полімерних матрицях [26–30]. Од-нак як матриці переважно використовуються фотопровідні полімери. Основна мета цих робіт — підвищення коефіцієнту корисної дії (ККД) гібридного матеріалу за рахунок тандемного ефекту перовскиту і органічного полімерного напівпровідника. Іноді останній також розширює спектральну зону чутливості перовскиту [31]. Однак як захисні шари такі полімери мало-перспективні, оскільки їх π -система може виявитись фотохімічно акти-вною до молекул допантів матеріалу [32]. Крім того, вони значно дорожчі, ніж полівінілбутираль.

Дослідження електрофізичних властивостей плівок. Для вивчення властивостей плівок використовували безконтактний метод — спектральних залежностей малосигнальної поверхневої фотонапруги, який дозволяє розрахувати зовнішній квантовий вихід та довжину дифузії неосновних носіїв у досліджуваних плівках органо-неорганічного перовскиту.

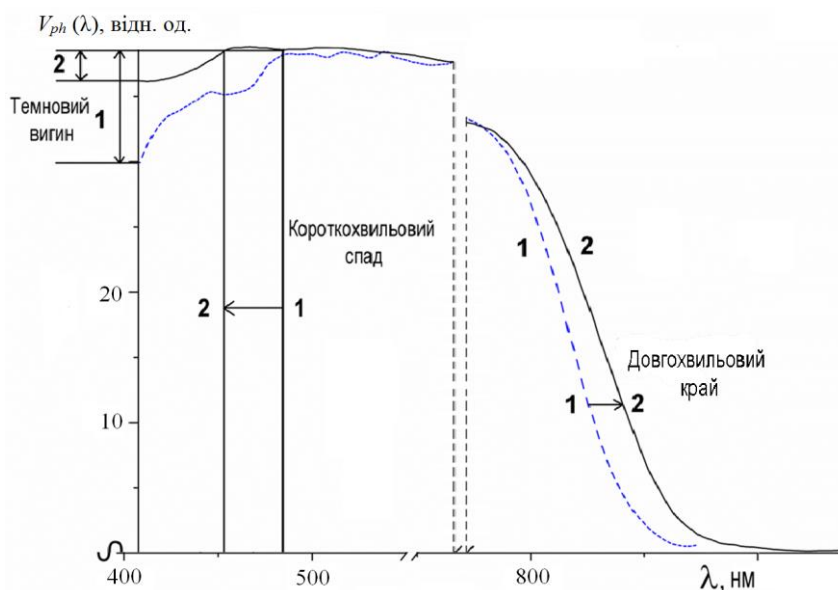


Рис. 8. Спектральні залежності поверхневої фотонапруги $V_{ph}(\lambda)$ (λ), одержаної в режимі автоматичного підтримання постійного потоку квантів для зразка перовскитної плівки без полімеру (1) та з ним (2). Значення спектральної чутливості для зразка з полімером (2) домножено на нормувальний коефіцієнт 2.1.

На рис. 8 представлено порівняльні залежності спектрів поверхневої фотонапруги зразків органо-неорганічного перовскиту із захисним полімерним шаром та без нього. Слід зазначити, що спектри поверхневої фотонапруги на зразку з полімерним шаром характеризуються вдвічі меншою амплітудою поверхневої фотонапруги, в порівнянні зі спектрами поверхневої фотонапруги для зразка без полімерної плівки, що свідчить про менший початковий темновий вигин поверхневих зон. Це обумовлено підвищенням стабільності досліджуваних зразків при нанесенні полімеру, оскільки при деградації перовскитної плівки відбувається збільшення темного вигину поверхневих зон і підвищення амплітуди сигналу поверхневої фотонапруги. Крім того, зразки з полімерним шаром характеризуються меншим короткохвильовим спадом поверхневої фотонапруги у порівнянні зі зразками без полімерної плів-

ки, що свідчить про меншу швидкість поверхневої рекомбінації. Це також може бути пов'язано з підвищенням стабільності досліджуваних зразків при нанесенні полімерної плівки.

Детальний аналіз довгохвильового краю спектрів поверхневої фотонапруги в роботі [33] показав, що довжина дифузії неосновних носіїв заряду в синтезованих плівках MAPbI_3 без полімерного стабілізуючого покриття суттєво перевищує товщину плівки 400 нм. У даній роботі досліджена довжина дифузії неосновних носіїв заряду для зразка з полімерним шаром. Визначено, що зразок органо-неорганічного перовскиту з полімерним ша-

ром характеризується меншим значенням довжини дифузії неосновних носіїв заряду, ніж зразок без полімерного шару, досліджений у роботі [33], оскільки у нього довгохвильовий край поверхневої фотонапруги більш пологий. Зміна довжини дифузії неосновних носіїв заряду для органо-неорганічного перовскиту складає близько 10 %. Цей висновок є оціночним і потребує додаткових детальних досліджень.

ВИСНОВКИ. Таким чином, змінюючи співвідношення вихідних сполук PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ у розчиннику ДМФА, можна керуваним чином впливати на морфологію, структурні та оптичні властивості плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Встановлено, що утворення органо-неорганічного перовскиту відбувається за різними схемами. Показано, що плівки, отримані з розчинів із різним співвідношенням вихідних реагентів, характеризуються різною морфологією. При співвідношенні 1:1 утво-

рюються голчасті частинки, при 1:2 — частинки у формі кленового листка, при 1:3 — округлі частинки. Для підвищення стійкості плівок використовували полімер полівінілбутираль. Дослідження стійкості плівок органо-неорганичного перовскиту з полімером та без нього визначали методом РФА, флуоресцентної спектроскопії та безконтактними оптичними методами. Встановлено, що присутність полімерного шару призводить до покращення стабільності досліджуваних зразків.

Вивчено спектри поверхневої фотонапруги та оцінено довжину дифузії неосновних носіїв заряду плівок органо-неорганичного перовскиту з полімерним шаром. Проведено порівняння спектрів поверхневої фотонапруги та довжини дифузії неосновних носіїв заряду зразків органо-неорганичного перовскиту з полімерним шаром із літературними даними для зразків без полімерного шару. Встановлено, що об'ємні характеристики зразків дещо погіршуються при нанесенні полімерного шару, про що свідчить якісна оцінка значень довжини дифузії неосновних носіїв заряду на зразках органо-неорганичного перовскиту з полімерним шаром і без нього. Визначено, що зразок органо-неорганичного перовскиту з полімерним шаром характеризується меншим значенням довжини дифузії неосновних носіїв заряду. Отримані плівки є перспективними для розробки на їх основі ефективних сонячних елементів.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ПЕРОВСКИТ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

П.В. Торчинюк, О.И. Вьюнов, А.А. Ищенко, І.В. Курдюкова, В.Н. Власюк, В.П. Костылев, А.Г. Белоус

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

² *Институт органической химии НАН Украины,*

ул. Мурманская, 5, Киев, 02660, Украина

³ *Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, просп. Науки, 41, Киев, 03028, Украина*

* *e-mail: pasha.torchyniuk@gmail.com*

Синтезированы пленки органо-неорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полученные из растворов с различным соотношением исходных реагентов ($\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:1, 1:2 \text{ и } 1:3$). Независимо от соотношения исходных реагентов образуется органо-неорганический перовскит одинакового химического состава, но с разной морфологией. Формирование перовскита происходит согласно разным схемам с промежуточными соединениями $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ и $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PbI}_5$. Исследована устойчивость пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ методами рентгенофазового анализа, флуоресцентной спектроскопии и бесконтактными оптическими методами. Установлено, что устойчивость пленок повышается при использовании полимера – поливинилбутирала. Для полученных пленок оценена длина диффузии неосновных носителей заряда.

К л ю ч е в ы е с л о в а: органо-неорганический перовскит, рентгенофазовый анализ, микроструктура.

ORGANIC-INORGANIC PEROVSKITE $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: MORPHOLOGICAL, STRUCTURAL AND PHOTOELECTROPHYSICAL PROPERTIES

P.V. Torchyniuk * ¹, O.I. Vyunov ¹, O.O. Ishchenko ², I.V. Kurdyukova ², V.M. Vlasjuk ³, V.P. Kostyliv ³, A.G. Belous ¹

¹ *V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine*

² *Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanskaya Str., Kyiv, 02660, Ukraine*

³ *V.E. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 41 Nauki Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine*

* *e-mail: pasha.torchyniuk@gmail.com*

The organic-inorganic perovskite films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ were synthesized from solutions with differ-

ent ratios of initial reagents (PbI_2 to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) were taken in the ratio 1:1, 1:2 and 1:3). To deposit films of organic-inorganic perovskite, solutions with different ratio of initial reagents were applied to the substrates by the spin-coating method. The organic-inorganic perovskites synthesized were of one chemical composition in spite of the fact that different chemical reactions proceeded during the synthesis. It was found that the formation of perovskite occurs according to different schemes depending on the ratio of PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$: without the formation of intermediate compounds (at ratio 1:1) and with the formation of one $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ (1:2) and two intermediate compounds $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PbI}_5$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ (1:3).

It was established that regardless of the ratio of the initial reagents, organic-inorganic perovskites with different morphology are formed. At the ratio of the initial reagents 1:1, needle particles formed, and at the ratio of 1:2 and 1:3, particles have the form of a maple leaf and round shape, respectively.

To improve the film stability, polyvinyl butyral polymer was used. It is an amorphous colorless polymer which is characterized by high optical properties, environmental (in particular, H_2O , O_2 and O_3) and light resistance. The stability of films of organic-inorganic perovskite without and with a polymer were investigated by XRD, fluorescence spectroscopy and non-contact optical methods. The stability of the films was evaluated by the content of the additional phase of PbI_2 , which is formed due to the degradation of the organic-inorganic perovskite film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. It was established that the presence of a polymer layer results in improved stability of samples and decrease the rate of surface recombination velocity compared to samples without a polymer layer.

The diffusion length of minority charge carriers of the organic-inorganic perovskite films with the polymeric layer was estimated by the method of spectral dependences of the surface photovoltage. The spectra of surface photovoltage and the diffusion length of minority charge carriers of organic-inorganic perovskites with a polymer layer were compared with the literature data for samples without a polymer layer. This comparison shown that the characteristics of the samples with polymer layer are somewhat worse. It is determined that the organic-inorganic perovskite with the polymer layer is characterized by a smaller diffusion length (by 10%) of

the minority charge carriers. The prepared perovskite films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ are promising for the development of effective solar cells.

К е у о р д с: organic-inorganic perovskite, X-ray diffraction analysis, microstructure.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Correa-Baena J.-P., Abate A., Saliba M. et al.* The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* -2017. -**10**, № 3. -P. 710–727.
2. *Chen Q., De Marco N., Yang Y.M. et al.* Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications // *Nano Today.* -2015. -**10**, № 3. -P. 355–396.
3. *Zhao W., Yang D., Liu S.F.* Organic–inorganic hybrid perovskite with controlled dopant modification and application in photovoltaic device // *Small.* -2017. -**13**, № 25. -P. 1604153.
4. *Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T. et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-structured organometal halide perovskites // *Science.* -2012. -**338**, № 2. -P. 643–647.
5. *Cohen B.-E., Gamliel S., Etgar L.* Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells // *APL materials.* -2014. -**2**, № 8. -P. 081502 (1–8).
6. *Im J.-H., Jang I.-H., Pellet N. et al.* Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells // *Nat. Nanotechnol.* -2014. -**9**, № 11. -P. 927–932.
7. *Burschka J., Pellet N., Moon S.-J. et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells // *Nature.* -2013. -**499**, № 7458. -P. 316–320.
8. *Kim J.-H., Williams S.T., Cho N. et al.* Enhanced environmental stability of planar heterojunction perovskite solar cells based on blade-coating // *Adv. Energy Mater.* -2014. -**5**, № 4. -P. 1401229 (1–6).
9. *Ahmadian-Yazdi M.-R., Eslamian M.* Fabrication of semiconducting methylammonium lead halide perovskite particles by spray technology // *Nanoscale res. lett.* -2018. -**13**, № 1. -P. 6.

10. Borchert J., Boht H., Fränzel W. et al. Structural investigation of co-evaporated methyl ammonium lead halide perovskite films during growth and thermal decomposition using different PbX_2 (X = I, Cl) precursors // *Journal of Materials Chemistry A*. -2015. -**3**, № 39. -P. 19842–19849.
11. Domanski K., Alharbi E.A., Hagfeldt A. et al. Systematic investigation of the impact of operation conditions on the degradation behaviour of perovskite solar cells // *Nature Energy*. -2018. -**3**, № 1. -P. 61.
12. Giuri A., Masi S., Listorti A. et al. Polymeric rheology modifier allows single-step coating of perovskite ink for highly efficient and stable solar cells // *Nano Energy*. -2018. -**54**. -P. 400408.
13. Messegee Z., Al Mamun A., Ava T T. et al. Characterization of perovskite ($\text{CH}_3\text{-NH}_3\text{PbI}_3$) degradation with the integration of different polymers for increased stability // *Mater. Lett.* -2019. -**236**. -P. 159–162.
14. ASTM F391-02, Standard Test Methods for Minority Carrier Diffusion Length in Extrinsic Semiconductors by Measurement of Steady-State Surface Photovoltage. Annual book of ASTM standards 10.05. -West Conshohocken, PA: 2002.
15. Свідоцтво № ПТ-432/14 про атестацію Центра випробувань фотоперетворювачів та батарей фотоелектричних ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Видане 08.12.2014р. ДП «Укр-метртестстандарт». 2014. Дія продовжена рішенням Держспоживстандарту України в 2018 р.
16. Belous A., Kobylanska S., V'yunov O. et al. Effect of non-stoichiometry of initial reagents on morphological and structural properties of perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *Nanoscale Res. Lett.* -2019. -**14**, № 4. -P. 1–9.
17. Kye Y.-H., Yu C.-J., Jong U.-G. et al. Critical role of water in defect aggregation and chemical degradation of perovskite solar cells // *J. Phys. Chem. Lett.* -2018. -**9**, № 9. -P. 2196–2201.
18. Vincent B.R., Robertson K N., Cameron T.S. et al. Alkylammonium lead halides. Part 1. Isolated PbI_6^{4-} ions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Can. J. Chem.* -1987. -**65**, № 5. -P. 1042–1046.
19. Rajagopal A., Yao K., Jen A.K.Y. Toward Perovskite Solar Cell Commercialization: A Perspective and Research Roadmap Based on Interfacial Engineering // *Adv. Mater.* -2018. -**30**, № 32. -P. 1800455.
20. Chen X., Cao H., Yu H. et al. Large-area, high-quality organic–inorganic hybrid perovskite thin films via a controlled vapor–solid reaction // *J. Mater. Chem. A*. -2016. -**4**, № 23. -P. 9124–9132.
21. Roghabadi F. A., Ahmadi V., Aghmiuni K. O. Organic–Inorganic Halide Perovskite Formation: In Situ Dissociation of Cation Halide and Metal Halide Complexes during Crystal Formation // *J. Phys. Chem. C*. -2017. -**121**, № 25. -P. 13532–13538.
22. Petrov A A., Sokolova I.P., Belich N A. et al. Crystal structure of DMF-intermediate phases uncovers the link between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ morphology and precursor stoichiometry // *J. Phys. Chem. C*. -2017. -**121**, № 38. -P. 20739–20743.
23. Barbieri L., Ferrari A.M., Lancellotti I. et al. Crystallization of $(\text{Na}_2\text{O-MgO})\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glassy systems formulated from waste products // *J. Amer. Ceram. Soc.* -2000. -**83**, № 10. -P. 2515–2520.
24. Saliba M., Correa-Baena J. P., Grätzel M. et al. Perovskite solar cells: from the atomic level to film quality and device performance // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2018. -**57**, № 10. -P. 2554–2569.
25. Ishchenko A. A. Photonics and molecular design of dye-doped polymers for modern light-sensitive materials // *Pure Appl. Chem.* -2008. -**80**, № 7. -P. 1525–1538.
26. Jung E. H., Jeon N. J., Park E. Y. et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly (3-hexylthiophene) // *Nature*. -2019. -**567**, № 7749. -P. 511.
27. Han T.-H., Lee J.-W., Choi C. et al. Perovskite-polymer composite cross-linker approach for highly-stable and efficient perovskite solar cells // *Nature commun.* -2019. -**10**, № 1. -P. 520.
28. Park D.Y., Byun H.R., Kim H. et al. Enhanced Stability of Perovskite Solar Cells using Organosilane-treated Double Polymer Passivation Layers // *J. Korean Phys. Soc.* -2018. -**73**, № 11. -P. 1787–1793.

29. Valero S., Collavini S., Volker S.F. et al. Dopant-free hole-transporting polymers for efficient and stable perovskite solar cells // *Macromolecules*. - 2019. -**52**, № 6. -P. 2243–2254.
30. Li W., Mori T., Michinobu T. Perovskite solar cells based on hole-transporting conjugated polymers by direct arylation polycondensation // *MRS Communications*. -2018. -**8**, № 3. -P. 1244–1253.
31. Bella F., Griffini G., Correa-Baena J-P. et al. Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers // *Sciences*. -2016.-**354**, № 6309. -P. 203 – 206.
32. Hou W., Xiao Y., Han G. et al. The applications of polymers in solar cells: A review // *Polymers*. -2019. -**11**, № 1. -P. 143.
33. Kostylyov V.P., Sachenko A.V., Vlasiuk V.M. et al. Synthesis and investigation of the properties of organic-inorganic perovskite films with non-contact optical methods // arXiv preprint arXiv: 1901.07853. -2019.
- N.-G. Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. *Nat. Nanotechnol.* 2014. **9** (11): 927.
7. 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. **499** (7458): 316.
8. Kim J.H., Williams S. T., Cho N., Chueh C.C., Jen A.K.Y. Enhanced environmental stability of planar heterojunction perovskite solar cells based on blade-coating. *Advanced Energy Materials*. 2014. **5** (4): 1401229.
9. Ahmadian-Yazdi M.-R., Eslamian M. Fabrication of semiconducting methylammonium lead halide perovskite particles by spray technology. *Nanoscale research letters*. 2018. **13** (1): 6.
10. Borchert J., Boht H., Fränzel W., Csuk R., Scherer R., Pistor P. Structural investigation of co-evaporated methyl ammonium lead halide perovskite films during growth and thermal decomposition using different PbX_2 (X = I, Cl) precursors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. **3** (39): 19842.
11. Domanski K., Alharbi E.A., Hagfeldt A., Grätzel M., Tress W. Systematic investigation of the impact of operation conditions on the degradation behaviour of perovskite solar cells. *Nature Energy*. 2018. **3** (1): 61.
12. Giuri A., Masi S., Listorti A., Gigli G., Colella S., Corcione C.E., Rizzo A. Polymeric rheology modifier allows single-step coating of perovskite ink for highly efficient and stable solar cells. *Nano Energy*. 2018. **54**: 400.
13. Messegee Z., Al Mamun A., Ava T.T., Namkong G., Abdel-Fattah T.M. Characterization of perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) degradation with the integration of different polymers for increased stability. *Mater. Lett.* 2019. **236**: 159.
14. ASTM F391-02, Standard Test Methods for Minority Carrier Diffusion Length in Extrinsic Semiconductors by Measurement of Steady-State Surface Photovoltage. Annual book of ASTM standards 10.05. (West Conshohocken, PA: 2002).
15. Certificate No. PT-432/14 on the attestation of the Center for testing photocurrent and photovoltaic IFN batteries V.E. Lashkarev National Aca-

REFERENCES

- demy of Sciences of Ukraine. Issued on 08/12/2014 State Enterprise "Ukrmetrteststandard". 2014. The action was prolonged by the decision of the Derzhspozhyvstandart of Ukraine in 2018. [in Ukrainian]
16. Belous A., Kobylanska S., V'yunov O., Torchy niuk P., Yukhymchuk V., Hreshchuk O. Effect of non-stoichiometry of initial reagents on morphological and structural properties of perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Nanoscale Res. Lett.* 2019. **14** (4): 1.
 17. Kye Y.-H., Yu C.-J., Jong U.-G., Chen Y., Walsh A. Critical role of water in defect aggregation and chemical degradation of perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. **9** (9): 2196.
 18. Vincent B.R., Robertson K.N., Cameron T.S., Knop O. Alkylammonium lead halides. Part 1. Isolated PbI_6^{4-} ions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Can. J. Chem.* 1987. **65** (5): 1042.
 19. Rajagopal A., Yao K., Jen A.K.Y. Toward Perovskite Solar Cell Commercialization: A Perspective and Research Roadmap Based on Interfacial Engineering. *Adv. Mater.* 2018. **30** (32): 1800455.
 20. Chen X., Cao H., Yu H., Zhu H., Zhou H., Yang L., Yin S. Large-area, high-quality organic-inorganic hybrid perovskite thin films via a controlled vapor-solid reaction. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. **4** (23): 9124.
 21. Roghabadi F.A., Ahmadi V., Aghmiuni K.O. Organic-Inorganic Halide Perovskite Formation: In Situ Dissociation of Cation Halide and Metal Halide Complexes during Crystal Formation. *J. Phys. Chem. C*. 2017. **121** (25): 13532.
 22. Petrov A.A., Sokolova I.P., Belich N.A., Peters G.S., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Khrustalev V.N., Petrov A.V., Grätzel M., Goodilin E.A. Crystal structure of DMF-intermediate phases uncovers the link between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ morphology and precursor stoichiometry. *J. Phys. Chem. C*. 2017. **121** (38): 20739.
 23. Barbieri L., Ferrari A.M., Lancellotti I., Leonelli C., Rincón J.M., Romero M. Crystallization of $(\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO})-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glassy systems formulated from waste products. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000. **83** (10): 2515.
 24. Saliba M., Correa-Baena J.P., Grätzel M., Hagfeldt A., Abate A. Perovskite solar cells: from the atomic level to film quality and device performance. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. **57** (10): 2554.
 25. Ishchenko A.A. Photonics and molecular design of dye-doped polymers for modern light-sensitive materials. *Pure Appl. Chem.* 2008. **80** (7): 1525.
 26. Jung E.H., Jeon N.J., Park E.Y., Moon C.S., Shin T.J., Yang T.-Y., Noh J.H., Seo J. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). *Nature*. 2019. **567** (7749): 511.
 27. Han T.-H., Lee J.-W., Choi C., Tan S., Lee C., Zhao Y., Dai Z., De Marco N., Lee S.-J., Bae S.-H. Perovskite-polymer composite cross-linker approach for highly-stable and efficient perovskite solar cells. *Nature communications*. 2019. **10** (1): 520.
 28. Park D.Y., Byun H.R., Kim H., Kim B., Jeong M.S. Enhanced Stability of Perovskite Solar Cells using Organosilane-treated Double Polymer Passivation Layers. *J. Korean Phys. Soc.* 2018. **73** (11): 1787.
 29. Valero S., Collavini S., Völker S.F., Saliba M., Tress W.R., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., Delgado J.L. Dopant-free hole-transporting polymers for efficient and stable perovskite solar cells. *Macromolecules*. 2019. **52** (6): 2243.
 30. Li W., Mori T., Michinobu T. Perovskite solar cells based on hole-transporting conjugated polymers by direct arylation polycondensation. *MRS Communications*. 2018. **8** (3): 1244.
 31. Bella F., Griffini G., Correa-Baena J.-P. et al. Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers. *Sciences*. 2016. **354** (6309): 203.
 32. Hou W., Xiao Y., Han G., Lin J.-Y. The applications of polymers in solar cells: A review. *Polymers*. 2019. **11** (1): 143.
 33. Kostylyov V.P., Sachenko A.V., Vlasiuk V.M., Sokolovskiy I.O., Kobylanska S.D., Torchy niuk P.V., V'yunov O.I., Belous A.G. Synthesis and investigation of the properties of organic-inorganic perovskite films with non-contact optical methods. *arXiv preprint arXiv:1901.07853*. 2019.

Надійшла 03.07.2019