

06:07

## Особенности оптических свойств органометаллических перовскитов с различным содержанием йода и брома

© К.С. Секербаев<sup>1</sup>, Е.Т. Таурбаев<sup>1</sup>, Т.Ю. Базыленко<sup>2</sup>,  
Т.И. Таурбаев<sup>1</sup>, В.Ю. Тимошенко<sup>2,¶</sup>

<sup>1</sup> Казахский национальный университет им. аль-Фараби, НИИЭТФ  
и физико-технический факультет, 050040 Алматы, Республика Казахстан

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия

¶ E-mail: victor\_timoshenk@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 октября 2016 г.

Исследованы оптические свойства пленок органометаллических галогенидных перовскитов, полученных двухступенчатым методом осаждения из растворов и имеющих различный состав по содержанию йода и брома. Полученные данные свидетельствуют об усилении вклада экситонов в поглощение света вблизи края запрещенной зоны в бромистых перовскитах по сравнению с йодсодержащими. Обсуждаются возможности применения перовскитов с заданным галогенидным составом для создания каскадных солнечных элементов.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.10.44622.16542

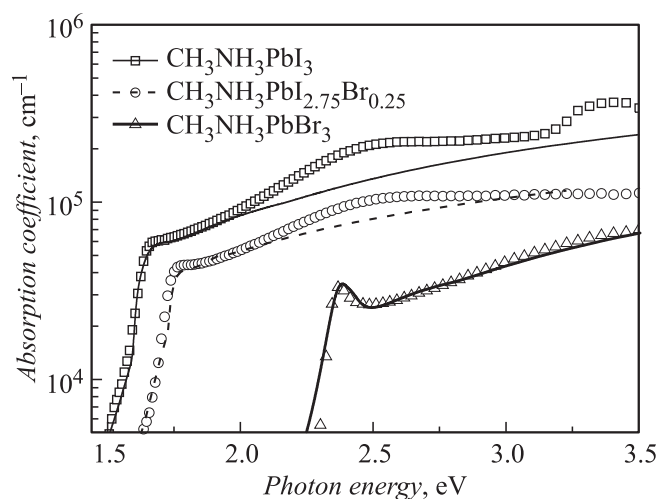
В настоящее время интенсивно исследуются так называемые органометаллические перовскиты (ОМП), которые предполагается использовать в фотовольтаике в качестве основы тонкопленочных солнечных элементов (СЭ), альтернативных кремниевым [1–3]. Химический состав ОМП описывается формулой  $ABX_3$ , где А и В — катионы разных размеров (А больше, чем В), а X обозначает анион. Для галогенидных ОМП катионом А, как правило, является метиламмоний ( $CH_3NH_3^+$ ), а анион X представляет собой галоген, например йод (I) или йод в смеси с бромом (Br) и хлором (Cl). Для эффективных СЭ в качестве катиона В используют металл, а именно: свинец (Pb), олово (Sn) или кадмий (Cd). Отметим, что соединения на основе Pb обеспечивают большую защиту ОМП от окисления, а наиболее перспективными соединениями считаются  $CH_3NH_3PbI_3$  и смешанные галогениды  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$  и  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$  [4]. За короткое время

на основе ОМП удалось получить СЭ с коэффициентом полезного действия (КПД) 3.8% в 2009 г. [1] и до 20% в 2015 г. [5]. Помимо высокой эффективности СЭ на основе ОМП оказываются по стоимости гораздо ниже, чем СЭ на основе кристаллического кремния [6]. Все это стимулирует углубленные исследования свойств ОМП.

Установлено, что сильное оптическое поглощение в области максимума спектра солнечного света является ключевым для объяснения выдающейся эффективности перовскитных СЭ, снижая как необходимую толщину слоев, так и проблемы со сбором фотогенерированных носителей заряда [3]. Тем не менее однозначного объяснения причины столь высокой эффективности перовскитных СЭ до сих пор нет. В частности, в одной из первых работ сообщалось об экситонной природе поглощения ОМП при низких температурах, при этом энергии связи экситонов оценивались около 50 и 76 meV для соединений на основе йода и брома соответственно [7]. В более поздних исследованиях указывалось на уменьшение энергии связи экситонов до 5 meV при повышении температуры вследствие структурного фазового перехода в ОМП, который для йодистых перовскитов наблюдался при  $T = 162^\circ\text{C}$  [8]. В нашей работе исследуются спектры поглощения ОМП различного галогенного состава и анализируются механизмы поглощения вблизи края запрещенной зоны с учетом вклада экситонов.

Исследуемые образцы ОМП были синтезированы методом осаждения из растворов, в которых в качестве катиона А использовался метиламмоний, а катиона В — свинец. Состав галогенов менялся от йода ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), смешанного галогенида ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.75}\text{Br}_{0.25}$ ) до чистого брома ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ). Использовался процесс двухступенчатого осаждения, в котором первым осаждаемым веществом являлась смесь  $\text{PbI}_2$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  в N, N-диметилформамиде (ДМФА), 400 mg/ml для получения йодистого и смешанного перовскитов. Для получения бромистого перовскита осаждался раствор  $\text{PbBr}_2$  в ДМФА, 400 mg/ml. В качестве подложек использовались оптически полированные кварцевые пластины, которые вращались в течение 35 s при 3000 rpm (spin-coating). Пленки высушивались в атмосфере азота в течение 10 min при  $70^\circ\text{C}$ .

Затем выполнялось осаждение вещества из второго раствора: для йодистого перовскита —  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ; смешанного — смесь  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ ; бромистого —  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ . Растворителем во всех трех случаях являлся изопропанол, концентрация 40 mg/ml. Подложка вращалась 35 s при 3000–3400 rpm. Последним этапом является отжиг пленок



Расчетные (точки) и экспериментальные (линии) спектры коэффициента поглощения перовскитов различного состава.

в течение 90 min при 100°C для полной кристаллизации перовскита. Растворы первоначально имели желтый цвет, и в процессе отжига  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.75}\text{Br}_{0.25}$  цвет пленок менялся на более темный вплоть до черного, что свидетельствовало о кристаллизации перовскита. Пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  после отжига имели желтый цвет. Все стадии осаждения, включая создание растворов, центрифугирование, отжиг, проходили в сухом боксе в атмосфере азота. Исследования слоев в сканирующем электронном микроскопе показали их плотную поликристаллическую структуру с латеральными размерами кристаллитов от 50 до 500 nm при средней толщине слоя  $230 \pm 50$  nm, а также отсутствие пор и полостей. Измерения спектров оптического пропускания свежеприготовленных слоев ОМП выполнялись на спектрофотометре V-605 Research UV-Vis на воздухе при комнатной температуре.

На рисунке показаны экспериментально измеренные и расчетные спектры поглощения пленок ОМП, из которых видно, что с увеличением доли брома край зоны поглощения смещается в сторону больших

энергий фотонов. Также бромистый перовскит демонстрирует более выраженный экситонный пик вблизи края поглощения.

Коэффициент поглощения света для прямого разрешенного перехода с учетом экситонных эффектов был рассчитан по формуле [8]:

$$\alpha_1 = A \int_0^{\infty} \frac{\gamma S(E') \sqrt{E'} dE'}{(E - E')^2 + \gamma^2}, \quad (1)$$

где  $E = (h\nu - E_{g1})/E_{ex}$  — приведенная энергия;  $h\nu$  — энергия фотона;  $S(E) = 2\pi/\{\sqrt{E}(1 - \exp(-2\pi/\sqrt{E}))\}$  — фактор усиления вследствие экситонных эффектов;  $E_g$  — величина запрещенной зоны;  $E_{ex}$  — энергия связи экситона (экситонный ридберг);  $\gamma$  — параметр затухания для экситонного перехода, зависящий, вообще говоря, от температуры;  $A$  — некоторая константа. Дискретный спектр экситона при этом описывается формулой [8]

$$\alpha_{ex} = B \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\gamma/n^3}{(E - 1/n^2)^2 + \gamma^2}, \quad (2)$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots$  — номер возбужденного состояния экситона,  $B$  — некоторая константа, пропорциональная силе осциллятора перехода. Обычно при аппроксимации формулами (1), (2) учитывают первые несколько экситонных уровней [8]. В нашем случае хорошая аппроксимация (см. рисунок) достигалась уже при учете основного состояния ( $n = 1$ ). Это указывает на то, что энергия связи экситона не превышает энергию теплового возбуждения при комнатной температуре (26 meV).

Коэффициент поглощения света при прямых дипольно-запрещенных переходах между состояниями валентной зоны и зоны проводимости, предсказанных в работах [8,9], был аппроксимирован формулой [10]

$$a_2 = C(h\nu - E'_g)^{3/2}, \quad (3)$$

где  $E'_g$  — величина соответствующего энергетического зазора,  $C$  — коэффициент, определяемый силой осциллятора перехода и слабо зависящий от частоты. Отметим, что степенные зависимости, подобные формуле (3), использовались ранее для описания поглощения света в наночастицах оксида железа [11].

Значения параметров  $E_{g1}$ ,  $E_{g2}$  и  $E_{ex}$ , полученные аппроксимацией экспериментальных спектров поглощения образцов ОМП различного состава

Состав	$E_g$ , eV	$E'_g$ , eV	$E_{ex}$ , meV
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	1.65	2.10	10
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.75}\text{Br}_{0.25}$	1.76	2.20	12
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	2.40	3.05	20

Поскольку экспериментально измеренные значения коэффициента поглощения исследуемых образцов ОМП даже вблизи края поглощения составили порядка и более  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , то, по-видимому, прямые разрешенные переходы доминируют и  $E_g < E'_g$ . В области  $h\nu < E'_g$  предполагалось, что коэффициент поглощения равен  $\alpha_1 + \alpha_{ex}$ , а для области  $h\nu > E'_g$  дается суммой  $\alpha_1 + \alpha_2$ . Необходимо отметить, что аппроксимация хорошо описывает экспериментальные спектры в области около 0.5–0.8 eV от края поглощения, тогда как для больших энергий фотонов наблюдаются особенности, которые, вероятно, связаны с переходами между более высоко расположенными по энергии точками электронной зонной структуры перовскитов, что не учитывается используемой простой моделью.

Из аппроксимации спектров поглощения формулами (1) и (2) были получены значения  $E_g$  и  $E'_g$ , которые представлены в таблице. Видно, что присутствие брома увеличивает ширину запрещенной зоны. Полная замена йода бромом приводит к росту ширины запрещенной зоны до 2.4 eV. Отметим, что, несмотря на рост значения  $E_g$  с увеличением содержания брома, разность  $(E_g - E'_g)$  составляет около 0.45–0.65 eV для образцов с различным составом.

Аппроксимация по формуле (3) позволяет хорошо описать экситонный пик поглощения, который становится особенно заметным для  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ . Положение экситонного пика относительно края поглощения смещено на величину энергии связи экситона  $E_{ex}$ , составляющую порядка 10 и 20 meV для  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  соответственно, что можно объяснить усилением связи в экситонах в материале с меньшим ионным радиусом [7].

Рост величины запрещенной зоны ОМП при изменении соотношения йода и брома, по-видимому, можно использовать для создания каскадных СЭ. Действительно, диапазон вариации запрещенной зоны

с 1.65 до 2.4 eV при изменении соотношения йод/бром лежит в области, используемой в высокоэффективных каскадных элементах на основе AlGaAs и других неорганических полупроводниковых соединений [12].

Таким образом, в работе были исследованы оптические свойства тонких слоев органометаллических перовскитов, синтезированных методом двухступенчатого осаждения. Моделирование коэффициента поглощения продемонстрировало наличие двух межзонных переходов в перовските. Причем первый межзонный переход с меньшей энергией запрещенной зоны является прямым разрешенным, второй — прямым запрещенным. Анализ изменения ширины запрещенной зоны перовскитов в зависимости от состава галогенов показал, что перовскит с бромом в качестве галогенида имеет большую ширину запрещенной зоны и более значительный вклад экситонных переходов по сравнению с йодистым перовскитом. Полученные результаты свидетельствуют, что перовскиты со смешанным галогенидным составом могут быть перспективным материалом для создания каскадных СЭ.

Авторы благодарят проф. В. Дьяконова и его коллег из Университета Вюрцбурга за предоставленную возможность изготовления образцов, помощь в работе и полезные обсуждения. Работа была поддержана проектом Министерства образования и науки РК.

## Список литературы

- [1] *Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. N 17. P. 6050.
- [2] *Yang W.S., Noh J.H., Jeon N.J. et al.* // Science. 2015. V. 348. N 6240. P. 1234.
- [3] *Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J.* // Nature. 2013. V. 501. N 7467. P. 395.
- [4] *Bi D., Moon S.J., Haggman L. et al.* // RSC Advanc. 2013. V. 3. N 41. P. 18762.
- [5] *Burschka J., Pellet N., Moon S.J. et al.* // Nature. 2013. V. 499. N 7458. P. 316.
- [6] *Shi T., Yin W.J., Hong F. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. N 10. P. 103902.
- [7] *Tanaka K., Takahashi T., Ban T. et al.* // Sol. St. Comm. 2003. V. 127. P. 619.
- [8] *Even J., Pedessea L., Katan C.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 11566.
- [9] *Xing G., Mathews N., Sun S. et al.* // Science. 2013. V. 342. N 6156. P. 344.
- [10] *Шалимова К.В.* Физика полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1985. 392 с.
- [11] *Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 7. С. 36.
- [12] *Wang X., Wang Z.M.* High-Efficiency Solar Cells: Physics, Materials, and Devices. Springer Series in Materials Science. Springer Int. Publ. Switzerland, 2013.