

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54.056

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ПРЕКУРСОРА SnI_2 НА ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК CsSnI_3 СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

© 2022 г. М. В. Мاستрюков^а, А. Г. Сон^{а, б}, Е. В. Текшина^а, Л. А. Ваймугин^а,
С. А. Козюхин^а, А. В. Егорышева^а, М. Н. Бреховских^{а, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701 Россия

*e-mail: mbrekh@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2022 г.

После доработки 31.03.2022 г.

Принята к публикации 04.04.2022 г.

Приведены результаты оптических свойств тонких пленок CsSnI_3 со структурой перовскита. Тонкие пленки получены с использованием прекурсоров CsI и SnI_2 марки “ос. ч.” (99.999%, 5N) и SnI_2 99% методом спин-коатинга из соответствующих растворов. Пленки исследованы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и оптической спектроскопии. Показано влияние наличия примесей в исходных компонентах на оптические свойства полученного материала – коэффициент поглощения перовскитных пленок, синтезированных из SnI_2 марки “ос. ч.”, выше, чем полученных из SnI_2 99%: 4×10^5 и 6×10^5 соответственно. Для оценки оптической ширины запрещенной зоны использовали модели Тауца и Кубелки–Мунка.

Ключевые слова: перовскиты, солнечные элементы, галогениды олова, примеси, оптическое поглощение, диффузное отражение

DOI: 10.31857/S0044457X22100336

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие галогенидные перовскиты привлекают повышенное внимание исследователей. Это обусловлено выдающимися показателями фотовольтаических устройств на их основе. В частности, согласно [1], эффективность перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) в настоящее время достигает 25.7%, что сравнимо с солнечными элементами на монокристаллическом кремнии. Наиболее интенсивно исследуются гибридные свинцовые перовскиты состава ABX_3 , где А – одновалентный органический катион, например метиламмония (MA^+) или формамидиния (FA^+), В – катион свинца Pb^{2+} , X – позиции в структуре перовскита, занятые анионами галогена ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$). Несмотря на прекрасные характеристики данных свинцовых перовскитов (оптическая ширина запрещенной зоны, подвижность носителей заряда, высокий коэффициент оптического поглощения), они обладают рядом свойств, ограничивающих широкое применение. К ним относится токсичность свинца и его галогенидов, даже несмотря на его малое содержание в устройствах. Растворимость свинца в воде может приводить к экологическим проблемам. От-

мечена химическая нестабильность ПСЭ в условиях эксплуатации, особенно в присутствии воздуха, повышенной влажности и освещения. Эти факторы приводят к деградации ПСЭ [2]. Одним из путей снижения деградации свойств галогенидных перовскитов является замена органического катиона на неорганический без существенного нарушения самой структуры перовскита, т.е. фактор толерантности не должен сильно отклоняться от 1. Данное обстоятельство ограничивает круг возможных одновалентных катионов. Одним из подходящих вариантов является использование катиона Cs^+ , эффективный ионный радиус которого сравним с таковыми для MA^+ и FA^+ (188, 217, 253 пм соответственно) [3].

Наиболее подходящими кандидатами на замену свинца являются изовалентные с ним элементы 14 группы германий и олово, которые имеют соответствующие оптоэлектронные свойства. Катион Sn^{2+} является одним из лучших кандидатов для замены свинца, так как имеет не только аналогичное электронное строение, но и близкий ионный радиус ($\text{Pb}^{2+} - 119$ пм, $\text{Sn}^{2+} - 110$ пм [4]). Наиболее изученными являются галогенидные перовскиты $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ и $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_3$. Для

Таблица 1. Примесный состав используемых компонентов высокой чистоты

Примесь	Содержание примеси, мас. % $\times 10^{-4}$	
	SnI ₂ (5N)	CsI (5N)
Al	1	0.1
B	1	0.3
Ba	0.4	1
Ca	1	3
Cd	0.2	0.4
Co	0.4	0.1
Cr	0.5	0.2
Cu	0.5	0.1
Fe	1	0.07
K	0.8	10
Li	0.1	2
Mg	0.3	0.1
Mn	0.1	0.3
Na	0.7	4
Ni	0.5	0.1
Pb	2	0.2
Sr	0.1	0.4
Ti	0.3	0.6
V	0.4	0.1
Zn	0.3	0.1

них показано, что размерность и увязанность кристаллической решетки зависят от типа катиона в позиции А и аниона галогена [5], подробно изучены их физико-химические свойства [6]. Перовскиты состава CsSnI₃ менее изучены. Известно, что они более стабильны, чем CH(NH₂)₂SnI₃, имеют температуру плавления $\sim 451^\circ\text{C}$ [7]. При комнатной температуре существуют две полиморфные модификации: орторомбическая фаза черного цвета, подходящая для использования в ПСЭ в качестве светопоглощающего слоя, и желтая фаза с размерностью 1D [8]. Черная фаза CsSnI₃ является прямозонным полупроводником с шириной зоны 1.3 эВ, данная величина удовлетворяет требованиям к светопоглощающему материалу.

Таким образом, галогенидные перовскиты состава CsSnI₃ представляют интерес как светопоглощающие материалы для ПСЭ, но при этом некоторые аспекты для данных материалов исследованы недостаточно. В частности, в литературе отсутствуют сведения о влиянии степени чистоты исходных прекурсоров и самого материала CsSnI₃ на оптические характеристики тонких пленок на его основе, что делает такие исследования актуальными. Известно, что при исследовании органических солнечных элементов примеси в пленках определены как компоненты, ухудшающие их характеристики [9–13], в частности, они могут

повлиять на динамику рекомбинации и транспорт носителей заряда.

Цель настоящей работы – изучение влияния чистоты исходных компонентов на оптические свойства пленок CsSnI₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсоров для синтеза CsSnI₃ использовали CsI (99.999%), SnI₂ (99%), SnI₂ (99.999%). Исходные галогениды цезия и олова синтезировали и очищали методами высокотемпературной дистилляции и ректификации [14–16], примесный состав для высокочистых иодидов представлен в табл. 1. Иодид цезия получали растворением карбоната цезия в иодистоводородной кислоте при комнатной температуре в сосуде из ниобия. Полученный порошок иодида цезия содержал до 4–6 мас. % влаги. По окончании кристаллизации CsI помещали в кварцевую ампулу для последующей вакуумной сушки, которую проводили в интервале температур 25–170°C. После вакуумной сушки безводный CsI помещали в кварцевую ампулу для высокотемпературной дистилляции в вакууме, которую осуществляли в условиях равновесия системы жидкость–пар. Температуру горячей зоны поддерживали на уровне 950°C, холодной зоны – 620°C, давление в ампуле составляло $\sim 10^{-2}$ Па. Образцы SnI₂ синтезировали из элементов при атмосферном давлении в установке из кварца (ос. ч.). Затем часть вещества очищали ректификацией на тарельчатой колонне. Температуру в кубе поддерживали 800°C, а в колонне – 720–740°C. Скорость отбора проб составляла 1 мл/мин, а отбор каждой фракции – 100 г.

Синтез CsSnI₃ осуществляли путем растворения CsI 99.999% (5N) и SnI₂ чистотой 99% (2N) и 99.999% (5N) в 3 мл ДМФА (N,N-диметилформамид, 99%, Aldrich) с использованием ультразвуковой бани мощностью 10 Вт в течение 30 мин с получением желто-оранжевого раствора.

Пленки CsSnI₃ со структурой перовскита изготавливали методом спин-коатинга: 200 мкл раствора капли на вращающуюся подложку (стекло с проводящим покрытием FTO) с частотой вращения 2000 об./мин и временем вращения 60 с. Кристаллизацию темно-коричневых пленок осуществляли при температуре 140°C в течение 5 мин.

В табл. 2 приведены составы образцов пленок, полученных из исходных веществ CsI (5N) и SnI₂ различной степени чистоты.

Микроструктуру полученных пленок изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss

NVision40 при увеличении до 5×10^4 и ускоряющим напряжении 1 кВ.

Дифрактограммы образцов получали при комнатной температуре с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр и детектор Лунхеуе) в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° с шагом 0.01° , время накопления 0.3 с/шаг. Для идентификации синтезированного соединения использовали пакет программ DIFFRAC.EVA (Bruker) и FullprofSuite и базу кристаллографических данных PDF.

Спектры электронного поглощения тонких пленок записывали на двухлучевом спектрометре Cary 5000 UV-Vis-NIR (Agilent Technologies, разрешение 0.2 нм) с использованием двухпозиционных держателей для твердых образцов. Спектры диффузного отражения получали с использованием интегрирующей сферы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы соединений со структурой перовскита, полученных из прекурсоров разной степени очистки. Рассчитанные параметры орторомбической элементарной ячейки с пр. гр. $Pnmm$ для CsSnI_3 приведены в табл. 3. Расщепление рефлексов может быть связано с присутствием фазы CsI, характеризующейся максимальной интенсивностью при 27.6° , который также кристаллизуется в процессе формирования пленки. На основании данных рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что процесс кристаллизации пленки из раствора протекает инконгруэнтно и образуются две фазы: орторомбическая CsSnI_3 и кубическая CsI.

На рис. 2а, 2б представлены микрофотографии тонких пленок CsSnI_3 , полученных в режиме РЭМ. В обоих образцах сформировались микроstructures в виде зерен с размерами 100–200 нм. Для образца II наблюдали присутствие больших агломератов порядка 1 мкм, тогда как для образца I размер агломератов не превышал 500 нм. Это может быть связано с наличием металлических примесей и фазы иодида цезия, что существенно влияет на кристаллизацию перовскита. Оценена толщина синтезируемых пленок, значение которой составляет 780 ± 10 нм (рис. 2в).

Светопоглощающие материалы, используемые в солнечной энергетике, должны иметь высокие значения коэффициента поглощения в видимом диапазоне длин волн. Для исследования оптических свойств использовали пленки перовскитов I и II толщиной 780 нм. На рис. 3а представлена зависимость коэффициента поглощения тонких пленок со структурой перовскита CsSnI_3 от длины волны падающего света. Расчет коэффициента поглощения основывался на зависимости оптической плотности от толщины све-

Таблица 2. Составы образцов пленок CsSnI_3

Образец CsSnI_3	Компоненты исходной смеси
I	CsI (99.999%) + SnI_2 (99.999%) 0.8 ммоль + 0.8 ммоль
II	CsI (99.999%) + SnI_2 (99%) 0.8 ммоль + 0.8 ммоль

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки кристаллической пленки со структурой CsSnI_3

Образец	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
I CsSnI_3	7.7595(7)	5.8217(3)	4.8473(2)

топоглощающего слоя и производился по закону Ламберта–Бера:

$$A = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (1)$$

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{2.30258A}{d}, \quad (3)$$

где A – оптическая плотность, I_0 – интенсивность входящего светового потока, I – интенсивность прошедшего светового потока, α – коэффициент поглощения, d – толщина светопоглощающего слоя.

Как видно из рис. 3а, оба образца имеют высокие значения коэффициента поглощения во всем видимом диапазоне спектра ($\alpha \sim 4 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$), что указывает на перспективы применения перовскита состава CsSnI_3 в солнечной энергетике.

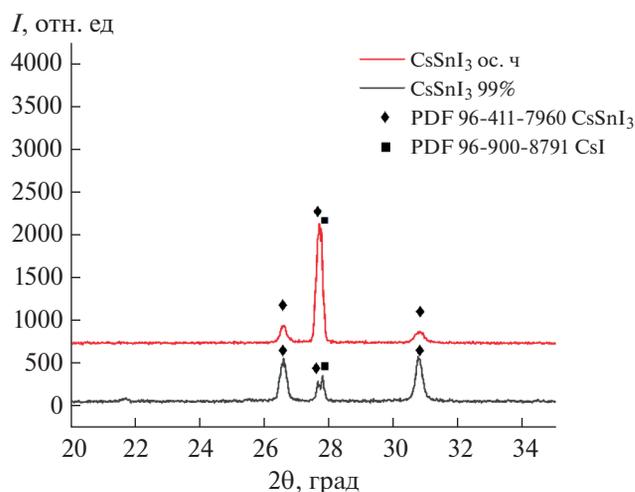


Рис. 1. Дифрактограммы полученных соединений со структурой перовскита.

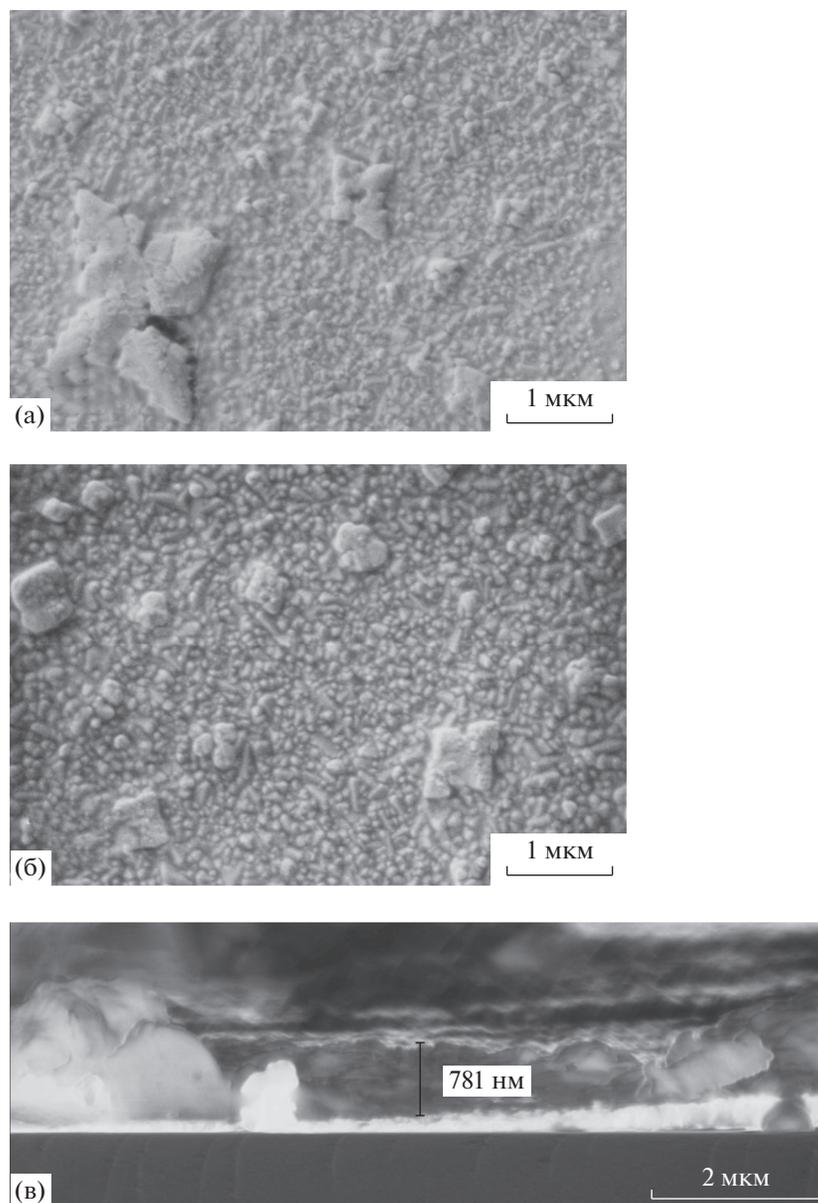


Рис. 2. Микрофотографии тонких пленок CsSnI₃: а – образец II; б – образец I; в – толщина тонкой пленки.

Фундаментальной величиной, характеризующей применимость материала в качестве светопоглощающего слоя в ПСЭ, помимо коэффициента поглощения является оптическая ширина запрещенной зоны E_g . Как известно, наиболее перспективными считаются материалы, у которых эта величина близка к максимуму спектра солнечного излучения (достигается при длине волны 470 нм (2.6 эВ)), но при этом сдвинута в красную область спектра, поскольку 50% излучения сосредоточено в видимом диапазоне 380–770 нм [17]. Для оценки величины E_g по экспериментальным спектрам оптического поглощения использовали метод Тауца [18], который описывает зависи-

мость коэффициента поглощения прямозонного полупроводника от энергии фотона в виде уравнения:

$$\alpha h\nu^x = B(h\nu - E_g), \quad (4)$$

где α – коэффициент поглощения образца, полученный из спектров электронного поглощения, h – постоянная Планка, ν – частота фотона, x – коэффициент, зависящий от характера электронного перехода, B – коэффициент, зависящий от концентрации вещества, E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника. Коэффициент B для твердых веществ равен 1, значение показателя степени x принимали равным 1/2, что соответ-

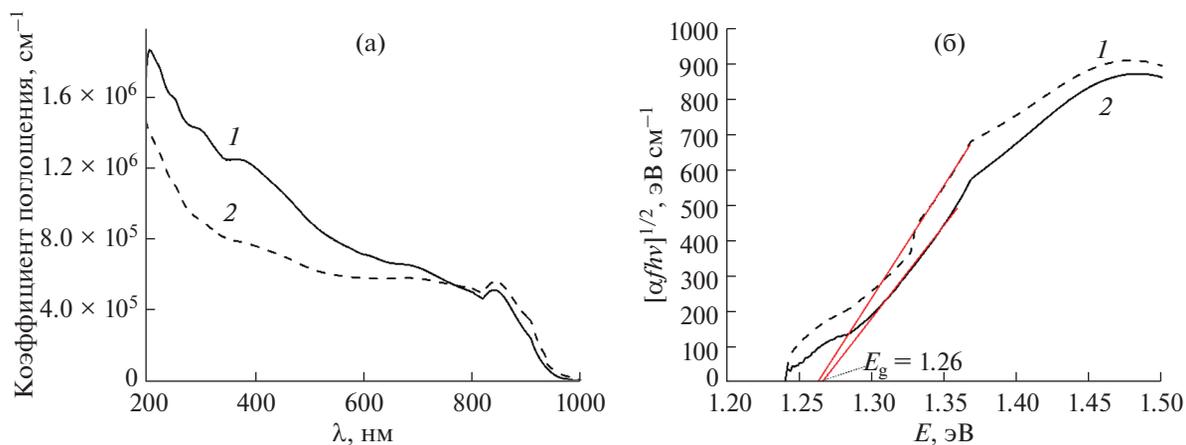


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения пленок CsSnI_3 от длины волны (а): 1 – CsSnI_3 из 99.999% SnI_2 , 2 – CsSnI_3 из 99% SnI_2 ; б – определение E_g пленок CsSnI_3 с применением модели Тауца.

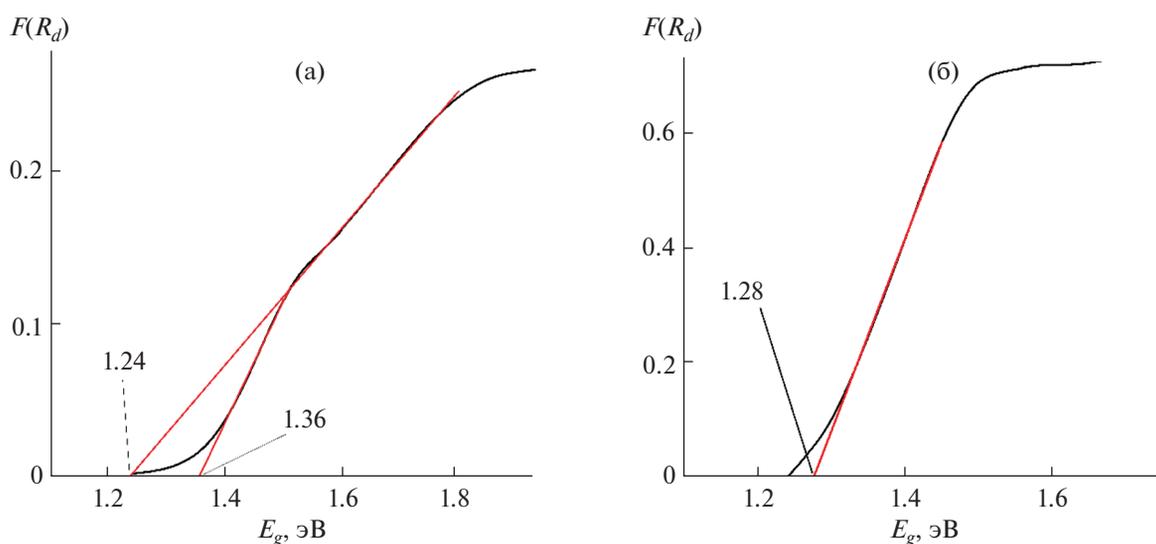


Рис. 4. Определения E_g по функции Кубелки–Мунка: а – CsSnI_3 из SnI_2 99%, б – CsSnI_3 из SnI_2 99.999%.

ствуется разрешенному прямому оптическому переходу. На основании результатов электронной спектроскопии для образцов I и II была построена зависимость $[\alpha/h\nu]^{1/2}$ от энергии фотонов (рис. 3). Для каждого графика определяли линейный участок, который экстраполировали до пересечения с осью абсцисс; точка пересечения которой соответствует значению E_g . Полученное значение E_g для обоих образцов составило 1.26 эВ, что коррелирует с литературными данными, согласно которым для поликристаллической пленки перовскита CsSnI_3 значение оптической ширины запрещенной зоны варьирует в пределах от 1.3 до 1.35 эВ [19, 20]. Однако метод Тауца имеет ряд ограничений, его применение может привести к неточной оценке оптической ширины запрещен-

ной зоны для материалов, имеющих поглощение при энергиях ниже E_g , которое связано с внутризонными дефектными состояниями в запрещенной зоне и отражается в электронном спектре в виде хвоста Урбаха [21].

Для определения E_g были записаны спектры диффузного отражения, которые обрабатывали с использованием функции Кубелки–Мунка $F(R)$ [22], равной

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R},$$

где R – коэффициент отражения, определяемый экспериментально.

Из рис. 4а видно, что в области края поглощения пленки состава II имеют два линейных участка: $E_g = 1.24$ и 1.36 эВ, это можно объяснить наличием плотности дефектных состояний в запрещенной зоне. На спектрах диффузного отражения пленок состава I присутствует один линейный участок $E_g = 1.28$ эВ (рис. 4б). Следует отметить, что небольшое расхождение результатов при определении E_g методами Тауца и Кубелки–Мунка часто встречается в литературе [23, 24].

Таким образом, оптическая ширина запрещенной зоны для исследуемых пленок перовскитов попадает в диапазон от 1.0 до 1.8 эВ, что соответствует спектральной области солнечной радиации, на которую приходится 50% мощности излучения, и говорит о перспективах использования данных материалов в солнечных элементах [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано влияние чистоты исходных компонентов на оптические свойства перовскитных пленок CsSnI_3 . При этом использовали SnI_2 , полученный как непосредственно после синтеза из элементов в атмосфере аргона, так и после высокотемпературной ректификационной очистки. Для оценки ширины запрещенной зоны использовали спектры оптического поглощения и спектры диффузного отражения в видимой области спектра. Расчеты с применением модели Тауца и функции Кубелки–Мунка позволили установить, что использование иодида олова SnI_2 чистотой 99.999% смещает положение края поглощения от 1.36 до 1.28 эВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-33-90217 в части синтеза и очистки исходных иодидов олова и цезия, а также получения пленок. Оптические исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-19-00853. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev220126.pdf>
2. McClure E.T., Ball M.R., Windl W. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 5. P. 1348. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04231>

3. Kieslich G., Sun S., Cheetham A.K. // Chem. Sci. 2014. V. 5. № 12. P. 4712. <https://doi.org/10.1039/C4SC02211D>
4. Chen Q., De Marco N., Yang Y.M. et al. // Nano Today. 2015. V. 10. № 3. P. 355. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>
5. Maughan A.E., Kurzman J.A., Neilson J.R. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 1. P. 370. <https://doi.org/10.1021/ic5052795>
6. Hoefler S.F., Trimmel G., Rath T. // Monatsh. Chem. 2017. V. 148. № 5. P. 795. <https://doi.org/10.1007/s00706-017-1933-9>
7. Chung I., Lee B., He J. et al. // Nature. 2012. V. 485. № 7399. P. 486. <https://doi.org/10.1038/nature11067>
8. Chung I., Song J.H., Im J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 20. P. 8579. <https://doi.org/10.1021/ja301539s>
9. Kaake L., Dang X.D., Leong W.L. et al. // Adv. Mater. 2013. V. 25. № 12. P. 1706. <https://doi.org/10.1002/adma.201203786>
10. Cowan S.R., Leong W.L., Banerji N. et al. // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. № 16. P. 3083. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100514>
11. Leong W.L., Cowan S.R., Heeger A.J. // Adv. Energy Mater. 2011. V. 1. № 4. P. 517. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100196>
12. Leong W.L., Welch G.C., Kaake L.G. et al. // Chem. Sci. 2012. V. 3. № 6. P. 2103. <https://doi.org/10.1039/c2sc20157g>
13. Leong W.L., Hernandez-Sosa G., Cowan S.R. et al. // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 17. P. 2273. <https://doi.org/10.1002/adma.201104192>
14. Бреховских М.Н., Мастрюков М.В., Корнев П.В. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 1029. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1909001X>
15. Мастрюков М.В., Бреховских М.Н., Климова В.М. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 10. С. 1107. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20100103>
16. Мастрюков М.В., Демина Л.И., Моисеева Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 857. <https://doi.org/10.31857/s0044457x21070072>
17. https://ru.wikipedia.org/wiki/Солнечная_радиация
18. Tauc J. The Optical Properties of Solids / Ed. Abeles F. Amsterdam: North Holland, 1970.
19. Chen Z., Yu C., Shum K. et al. // J. Lumin. 2012. V. 132. № 2. P. 345. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.09.006>
20. Kiyek V.M., Birkhölzer Y.A., Smirnov Y. et al. // Adv. Mater. Interfaces. 2020. V. 7. № 11. P. 2000162. <https://doi.org/10.1002/admi.202000162>
21. Makuła P., Pacia M., Macyk W. // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. № 23. P. 6814. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
22. Abdullahi S.S., Güner S., Musa Y.K.I.M. et al. // NAMP J. 2016. V. 35. P. 241.
23. Kucio K., Sydoruk V., Khalameida S. // J. Alloys Compd. 2021. V. 862. P. 158011. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158011>
24. Pourshirband N., Nezamzadeh-Ejhi A. // J. Mol. Liq. 2021. V. 335. P. 116543. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116543>
25. Nematov D.D., Burhonzoda A.S., Khusenov M.A. et al. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. № 3. P. 532. <https://doi.org/10.1134/S1027451021030149>