

14,15

Фотоэлектрические свойства композитных пленок на основе металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ модифицированного смешанным эфиром целлюлозы

© Н.К. Исаев, А.Н. Алешин[†]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

[†] E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 22 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 22 сентября 2020 г.

Принята к публикации 23 сентября 2020 г.

Показано, что введение смешанного эфира целлюлозы с ацетотриметилацетатом в пленки металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ значительно повышают их стабильность при сохранении оптических и фотоэлектрических свойств перовскита. Установлено, что при введении 10–20 wt.% смешанного эфира целлюлозы в $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ удельное сопротивление композита возрастает в 5–10 раз в течение 60–70 дней, тогда как в пленках чистого перовскита такие изменения наблюдаются за 10–15 дней. При облучении пленок имитатором солнечного света сопротивление образцов падает на 2–3 порядка и эффект фоточувствительности сохраняется на протяжении более 2 месяцев. Формирование водородных связей между смешанным эфиром целлюлозы и металлоорганическим перовскитом, является, на наш взгляд, основным фактором, повышающим стабильность композитной пленки по сравнению с чистым перовскитом. Исследованные композитные пленки перспективны для создания устойчивых к деградации перовскитных солнечных элементов и светоизлучающих диодов.

Ключевые слова: металлоорганические перовскиты, смешанные эфиры целлюлозы, электропроводность, электрическая стабильность.

DOI: 10.21883/FTT.2021.01.50414.204

1. Введение

В последние годы все большее внимание привлекают материалы, содержащие металлоорганические перовскиты $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ ($\text{M} = \text{Pb}$, $\text{X} = \text{Br}$). Использование металлоорганических перовскитов в качестве активного слоя солнечных элементов (СЭ) [1] позволяет достигать на лабораторных образцах высокие значения эффективности преобразования солнечной энергии вплоть до 25.2% [2], что сравнимо с эффективностью СЭ на основе аморфного кремния, селенида меди–индия–галлия (CIGS) и теллурида кадмия (CdTe) [3]. Важно отметить, что перовскитные СЭ и светодиоды сочетают в себе механическую и термическую стабильность неорганических материалов с оптическими и электрическими свойствами, а также технологичностью органики, что позволяет значительно уменьшить их себестоимость. В связи с тем, что перовскитные СЭ могут быть изготовлены с помощью различных печатных [4] или эпитаксиальных [5] технологий они имеют хорошие перспективы для использования в гибких полупрозрачных солнечных модулях и панелях [6]. Тем не менее, у перовскитных СЭ и светодиодов до сих пор остается ряд нерешенных проблем. Важнейшая среди них это деградация перовскитных СЭ под воздействием влажности, окисления, света, тепла и внешнего электрического поля [7–15]. Для борьбы с

разрушающим эффектом влажности были предложены различные методики, такие как герметизация [16,17], модификация поверхности перовскитных пленок гидрофобным материалом, играющим роль слоя для переноса дырок [18]. Также, для повышения стабильности перовскитных пленок было предложено использовать внедрение в них полимерной компоненты, например полиэтиленгликоля [19]. Одним из недавно предложенных методов улучшения стабильности перовскитов является добавление в перовскиты этилцеллюлозы, формирующей водородные связи с $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$, что стабилизирует кристаллическую структуру металлоорганического перовскита [20–22]. Ранее нами были получены и исследованы электрические и оптические свойства нанокристаллов неорганических перовскитов внедренных в матрицу полупроводникового полимера [23], а также эффект введения полупроводниковых полимеров в матрицу бактериальной целлюлозы [24]. Однако влияние производных целлюлозы, таких как смешанные эфиры целлюлозы (cellulose esters, CE) [25], на электрические свойства металлоорганических перовскитов и их стабильность остается малоизученным. В большинстве предыдущих работ целлюлоза использовалась в органических СЭ и светоизлучающих диодах, в основном, в качестве подложки [26], в то время как электрические свойства и их изменение во времени композитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3:\text{CE}$ до сих пор не были подробно исследованы.

В настоящей работе показано, что внедрение смешанного эфира целлюлозы с ацетотриметилацетатом в металлоорганический перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ значительно повышают их стабильность по сравнению с пленками чистого перовскита при сохранении оптических и фотозлектрических свойств таких композитных пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:CE.

2. Объекты и методы исследования

Для приготовления образцов композитных пленок был использован порошок металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 2.3 \text{ eV}$, приобретенный в Xi'an Polymer Light Technology Corp. и применявшийся без дополнительной обработки. В качестве второго компонента композитов был выбран смешанный эфир целлюлозы с ацетотриметилацетатом, растворимый в таких же растворителях, что и выбранный нами металлоорганический перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. На рис. 1, *a, b* показана химическая структура смешанного эфира целлюлозы с ацетотриметилацетатом, а также структура металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, модифицированного CE, исследуемого в нашей работе.

Порошки перовскита и эфира целлюлозы были по отдельности растворены в ДМФА (N,N-диметилформид), а затем растворы были смешаны соответственно в весовых пропорциях: 7:3 (образец #1) и 9:1 (образец #2). Также был приготовлен раствор контрольного образца чистого перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (образец #3). Смеси были диспергированы ультразвуком в течение 10 min с помощью ультразвуковой мешалки Bandelin Sonopuls HD 2070 на частоте около 20 kHz. Полученные растворы были нанесены в виде пленок на стеклянные подложки с проводящими электродами на основе ITO ($(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9}-(\text{SnO}_2)_{0.1}$) с удельным сопротивлением 30–60 Ω/Sq (Sigma Aldrich) с помощью центрифугирования при 2500 rpm. Полученные образцы высушивались при температуре 100°C в течение 15 min. Между измерениями образцы хранились в инертной атмосфере.

Спектры поглощения композитных пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:CE, а также их исходных компонентов (толщина $\sim 1 \mu\text{m}$), нанесенных на кварцевые подложки изучали на спектрометре Cary-50 (Varian) (190–1100 nm, спектральное разрешение — 0.1 nm). Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измерялись в планарной геометрии по двухзондовой схеме при 290 K в темноте и при облучении имитатором солнечного света с использованием автоматизированной измерительной системы на основе пикоамперметра Keithley 6487. Расстояние между ITO электродами составляло 200 μm . Напряжение на контактах варьировалось в пределах от -20 V до +20 V с переменным шагом. Контакты к ITO электродам выполнялись серебряной проволокой с использованием углеродной и серебряной паст (SPI).

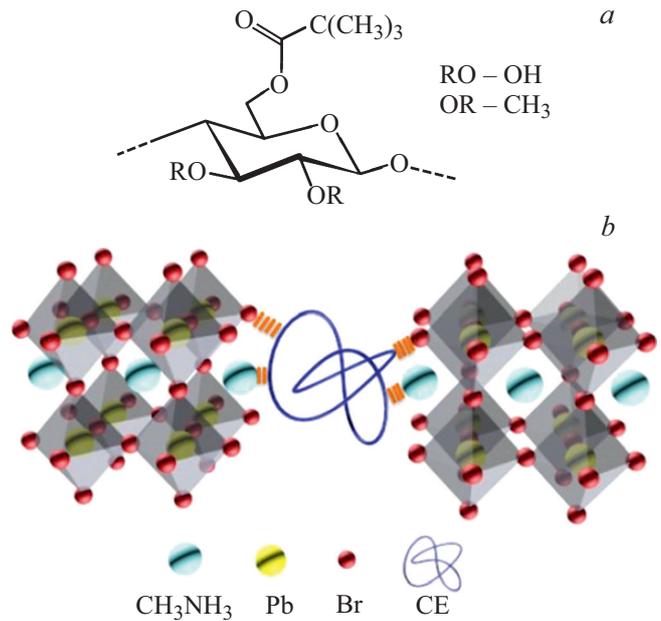


Рис. 1. Химическое строение смешанного эфира целлюлозы с ацетотриметилацетатом (*a*); структура металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, модифицированного эфиром целлюлозы (*b*).

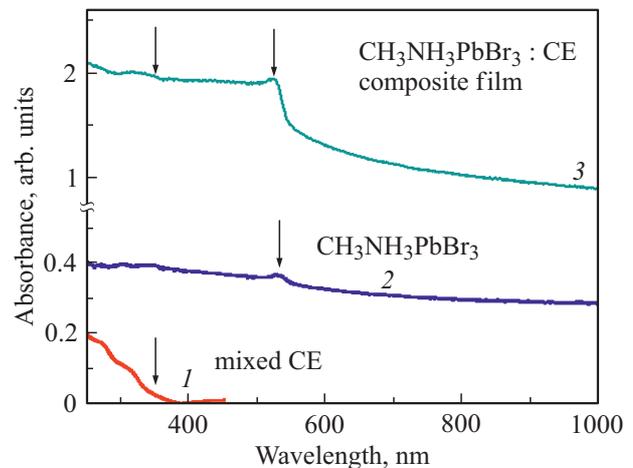


Рис. 2. Спектры поглощения пленок смешанного эфира целлюлозы с ацетотриметилацетатом (1), металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (2) и металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, модифицированного эфиром целлюлозы (3) на кварцевых подложках.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны спектры поглощения пленок смешанного эфира целлюлозы с ацетотриметилацетатом (кривая 1), металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (кривая 2) и металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, модифицированного смешанным эфиром целлюлозы с ацетотриметилацетатом (кривая 3) на кварцевых подложках. Как видно из рис. 2,

пленки смешанного эфира целлюлозы имеют край поглощения в спектральной области ~ 350 nm. Край поглощения металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ находится в области ~ 540 nm ($E_g \sim 2.3$ eV). Как следует из рис. 2, спектр поглощения композитной пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{CE}$ содержит особенности характерные для обоих компонентов композита, а именно, ступени при ~ 350 nm и при ~ 540 nm (обозначены стрелками кривой 3 на рис. 2). Таким образом, композитные пленки на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{CE}$ в целом сохраняют способность к эффективному поглощению света в диапазоне от 300 до 540 nm, т.е. от ультрафиолета до красного спектрального диапазона, что характерно для исходного металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.

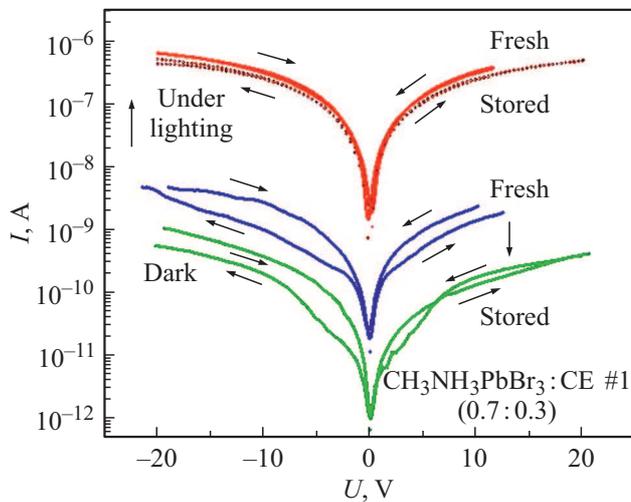


Рис. 3. ВАХ образца $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{CE}$ #1 (0.7:0.3) в темноте и при облучении имитатором солнечного света: сразу после изготовления и спустя 70 дней после изготовления.

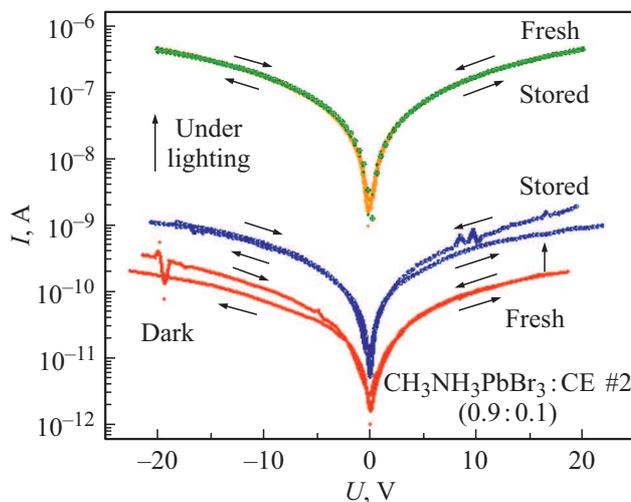


Рис. 4. ВАХ образца $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{CE}$ #2 (0.9:0.1) в темноте и при облучении имитатором солнечного света: сразу после изготовления и спустя 60 дней после изготовления.

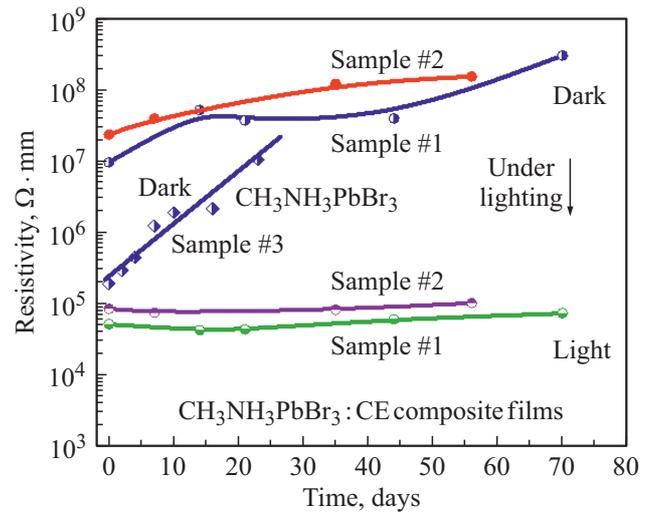


Рис. 5. Зависимости удельного сопротивления образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{CE}$ #1 и #2 и чистого перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ #3 от времени хранения в темноте и при облучении имитатором солнечного света.

Результаты измерений ВАХ образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{CE}$ #1 и #2 в темноте и при освещении имитатором солнечного света, при 290 К, показаны на рис. 3 и 4. Как видно из этих графиков, оба образца $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{CE}$ в темноте обладают достаточно большим удельным сопротивлением, которое падает на 2–3 порядка при освещении имитатором солнечного света. На основе измеренных ВАХ из их омической части были рассчитаны зависимости удельного сопротивления образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{CE}$ #1 и #2, а также контрольного образца $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ #3 от времени хранения, при измерении в темноте и при освещении, представленные на рис. 5. Как следует из полученных результатов, при введении 10–20 wt.% смешанного эфира целлюлозы в $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ удельное сопротивление композита возрастает в 5–10 раз в течение 60–70 дней, тогда как в пленках чистого перовскита такие же изменения удельного сопротивления наблюдаются уже через 10–15 дней. Отметим, что темновое удельное сопротивление у свежей пленки чистого перовскита более чем на порядок меньше чем у его композита с эфиром целлюлозы. При облучении пленок имитатором солнечного света сопротивление образцов падает на 2–3 порядка, а наблюдаемый эффект фоточувствительности сохраняется более 2 месяцев. Таким образом, наблюдаемое поведение ВАХ и удельного сопротивления указывает на то, что в результате модификации металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ смешанным эфиром целлюлозы с ацетотриметилацетатом с функциональными группами $-\text{OH}$ и $-\text{CH}_3$ фоточувствительность сохраняется как в свежих пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{CE}$, так и в таких пленках после длительного хранения. Исследованные композитные

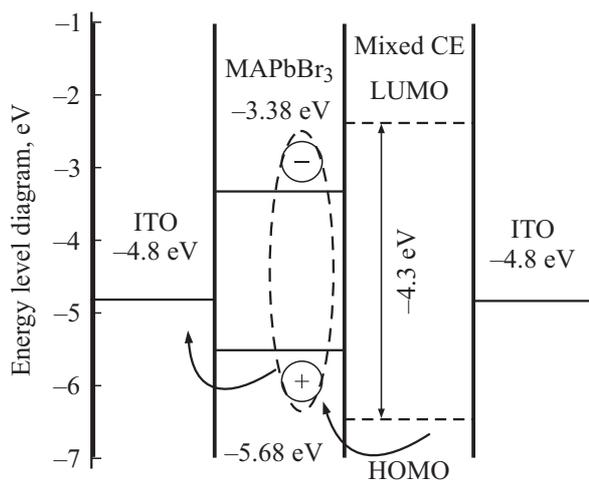


Рис. 6. Зонная энергетическая диаграмма структуры ITO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:CE/ITO.

пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:CE могут быть использованы при разработке устойчивых к деградации перовскитных СЭ.

Из энергетической диаграммы исследованных композитных пленок, приведенной на рис. 6, видно, что появление возбужденных состояний пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:CE может быть объяснено генерацией экситонов и их диссоциацией на границе раздела двух полупроводников, донора и акцептора, или в объеме гетероперехода. Это приводит к появлению свободных носителей заряда в образце под воздействием света. Из-за низкой подвижности экситонов в органических полупроводниках, длина их диффузии, как правило, ограничена ~ 10 nm [27–29], однако известно, что в пленках металлоорганических перовскитов длина диффузии на порядок больше — до 100–120 nm в темноте и до 360 nm под воздействием света [30,31]. Вклад в фототок вносят только фотоны, поглощенные на характерной длине диффузии экситонов, что обеспечивает их транспорт к границе раздела и генерацию свободных носителей заряда. В исследуемых нами образцах толщина пленки составляет ~ 1 μm , из-за чего только около $\sim 10\%$ поглощенных фотонов обеспечивают вклад в фототок. При этом, как следует из наших результатов, наличие потенциального барьера, связанного с содержанием эфира целлюлозы, а также водородные связи между эфиром целлюлозы и кристаллами перовскита приводят к повышению электрической стабильности композитных пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:CE. Такое поведение может быть также связано с влиянием кислорода на функциональные группы $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, входящие в смешанный эфир целлюлозы с ацетотриметилацетатом, что приводит к отжигу дефектов. Можно полагать, что, формирование водородных связей между смешанным эфиром целлюлозы и металлоорганическим перовскитом, является основным фактором, повышающим стабильность композитной пленки по сравнению с чистым перовскитом и что варьируя конфигурацию функциональных групп $-\text{OH}$,

$-\text{CH}_3$, входящих в смешанный эфир целлюлозы, можно оптимизировать свойства таких композитных пленок и оптоэлектронных устройств на их основе.

4. Заключение

В работе показано, что введение смешанного эфира целлюлозы с ацетотриметилацетатом в пленки металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ повышают их стабильность при сохранении оптических и фотозлектрических свойств перовскита. Предположено, что формирование водородных связей между смешанным эфиром целлюлозы и металлоорганическим перовскитом, является основным фактором, повышающим стабильность композитной пленки по сравнению с чистым перовскитом. Исследованные композитные пленки перспективны для создания устойчивых к деградации перовскитных солнечных элементов и светоизлучающих диодов.

Благодарности

Авторы благодарны А.К. Хрипунову за синтез эфира целлюлозы и И.Н. Трапезниковой за помощь в измерении спектров поглощения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Z. Ding, R. Zhao, Y. Yu, J. Liu. *J. Mater. Chem.* **7**, 26533 (2019).
- [2] National Renewable Energy Laboratory. Best Research Cell Efficiencies www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg; accessed: August 2020.
- [3] C. Zhang, Y. Yan, Y.S. Zhao, J. Yao. *Acc. Chem. Res.* **47**, 3448 (2014).
- [4] J. Yang, D. Vak, N. Clark, J. Subbiah, W.W.H. Wong, D.J. Jones, S.E. Watkins, G. Wilson. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **109**, 4 (2013).
- [5] B. Yin, J. Gu, M. Feng, G.C. Zhang, Z. Zhang, J. Zhong, C. Zhang, B. Wen, Y.S. Zhao. *Nanoscale* **11**, 7111 (2019).
- [6] G. Li, R. Zhu, Y. Yang. *Nature Photon.* **6**, 153 (2012).
- [7] W.R. Mateker, M.D. McGehee. *Adv. Mater.* **29**, 1603940 (2017).
- [8] J.A. Christians, P.A. Miranda Herrera, P.V. Kamat. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 1530 (2015).
- [9] Z. Song, A. Abate, S.C. Wathage, G.K. Liyanage, A.B. Phillips, U. Steiner, M. Graetzel, M.J. Heben. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1600846 (2016).
- [10] N. Aristidou, C. Eames, I. Sanchez-Molina, X. Bu, J. Kosco, M.S. Islam, S.A. Haque. *Nature Commun.* **8** (2017).
- [11] D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont, I. Sanchez-Molina, T. Chotchunangatchaval, S. Wheeler, J.R. Durrant, S.A. Haque. *Energy Environ. Sci.* **9**, 1655 (2016).
- [12] G. Divitini, S. Cacovich, F. Matteocci, L. Cinà, A. Di Carlo, C. Ducati. *Nature Energy* **1** (2016).

- [13] B. Tripathi, P. Bhatt, P. Chandra Kanth, P. Yadav, B. Desai, M. Kumar Pandey, M. Kumar. *Solar Energy Mater. Solar Cell.* **132**, 615 (2015).
- [14] S. Bertho, I. Haeldermans, A. Swinnen, W. Moons, T. Martens, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Manca, A. Senes, A. Bonfiglio. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **91**, 385 (2007).
- [15] S. Bae, S. Kim, S. Lee, K. Cho, S. Park, S. Lee, Y. Kang, H. Lee, D. Kim. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3091 (2016).
- [16] H. Kim, J. Lee, B. Kim, H.R. Byun, S.H. Kim, H.M. Oh, S. Baik, M.S. Jeon. *Sci. Rep.* **9**, 15461 (2019).
- [17] A. Uddin, M.B. Upama, H. Yi, L. Duan. *Coatings* **9**, 65 (2019).
- [18] M. Spalla, L. Perrin, E. Planes, M. Matheron, S. Berson, L. Flandin. *Appl. Energy Mater.* **3**, 3282 (2020).
- [19] B.L. Watson, N. Rolston, A.D. Printz, R.H. Dauskardt. *Energy Environ. Sci.* **10**, 2500 (2017).
- [20] J. He, C.-F. Ng, K.Y. Wong, W. Liu, T. Chen. *Chem. Plus. Chem.* **81**, 1292 (2016).
- [21] J. Yang, S. Xiong, T. Qu, Y. Zhang, X. He, X. Guo, Q. Zhao, S. Braun, J. Chen, J. Xu, Y. Li, X. Liu, C. Duan, J. Tang, M. Fahlman, Q. Bao. *Appl. Mater. Interfaces* **11**, 13491 (2019).
- [22] H.-Y. Chu, J.-Y. Hong, C.-F. Huang, J.-Y. Wu, T.-L. Wang, T.-M. Wu, R.-H. Lee. *Cellulose* **26**, 9229 (2019).
- [23] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, O.P. Chikalova-Luzina, L.B. Matyushkin, M.K. Ovezov, A.M. Ershova, I.N. Trapeznikova, V.N. Petrov. *Synthetic Met.* **260**, 116291 (2020).
- [24] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, A.K. Khripunov, A.A. Tkachenko, I.N. Trapeznikova, V.N. Petrov. *Flex. Print. Electron.* **2**, 035004 (2017).
- [25] N.V. Tsvetkov, S.V. Bushin, M.A. Bezrukova, E.P. Astapenko, N.G. Mikusheva, E.V. Lebedeva, A.N. Podseval'nikova, A.K. Khripunov. *Cellulose* **20**, 1057 (2013).
- [26] C. Gao, S. Yuan, K. Cui, Z. Qiu, S. Ge, B. Cao, J. Yu. *Solar RRL* **2**, 11 (2018).
- [27] O.V. Mikhnenko, P.W.M. Blom, T.-Q. Nguyen. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1867 (2015).
- [28] J. Chen, L. Lin, Z. Zhang, X. Zhou. *J. Comput. Phys.* **376**, 894 (2019).
- [29] Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3417 (2015).
- [30] N. Lu, J. Wang, D. Geng, L. Li, M. Liu. *Organic Electronics* **66**, 163 (2019).
- [31] S. Deng, E. Shi, L. Yuan, L. Jin, L. Dou, L. Huang. *Nature Commun* **11**, 664 (2020).

Редактор Т.Н. Василевская