


Физическое материаловедение

Научная статья

УДК 538.91

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18207>


КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И МОРФОЛОГИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ РАСТВОРНЫМ МЕТОДОМ

А. А. Рябко¹, М. К. Овезов¹ , А. И. Максимов², Н. В. Пермяков²,
А. К. Тучковский³, И. А. Врублевский³, Е. Н. Муратова²,
А. Н. Алешин¹, В. А. Мошников²

¹ Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия;

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия;

³ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь

 strontiumx94@gmail.com

Аннотация. В работе были исследованы морфологические особенности поликристаллических пленок гибридных перовскитов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$, сформированных одностадийным методом центрифугирования из растворов ДМФ и ДМСО (4:1). Результаты исследований показали, что увеличение доли моноэтаноламмония в $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ приводит не только к изменению спектров поглощения и увеличению межплоскостных расстояний кристаллической решетки, но также к существенному изменению морфологии пленок от вытянутых расщепленных кристаллитов до однородного покрытия из нанокристаллитов. Увеличение доли моноэтаноламмония йодида в растворе также обеспечивает улучшение смачиваемости растворов и сплошность покрытия подложек гибридным перовскитом $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ без дополнительных процессов активации их поверхности. Увеличенная ширина запрещенной зоны $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$, по сравнению с MAPbI_3 , делает эти гибридные перовскиты привлекательными для использования в tandemных солнечных элементах.

Финансирование: Авторы благодарны аспиранту СПбГЭТУ «ЛЭТИ» Корепанову О. А. за измерения рентгенограмм образцов гибридных перовскитов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$. В части синтеза металлоорганических перовскитов работа выполнена при поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Ф23РНФ-160 и Российского научного фонда № 23-42-10029 (<https://rscf.ru/project/23-42-10029/>) от 20.12.2022.

Ключевые слова: гибридные перовскиты, поликристаллическая пленка, солнечный элемент, расщепленный кристаллит, морфология, кристаллизация


Для цитирования: Рябко А. А., Овезов М. К., Максимов А. И., Пермяков Н. В., Тучковский А. К., Врублевский И. А., Муратова Е. Н., Алешин А. Н., Мошников В. А. Кристаллизация и морфология поликристаллических пленок гибридных перовскитов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$, полученных раствором методом // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 69–81. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18207>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18207>

POLYCRYSTALLINE FILMS OF $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ HYBRID PEROVSKITES OBTAINED BY THE SOLUTION METHOD: CRYSTALLIZATION AND MORPHOLOGY

A. A. Ryabko ¹, M. K. Ovezov ¹ , A. I. Maximov ², N. V. Permiakov ²,
A. K. Tuchkovskiy ³, I. A. Vrublevskiy ³, E. N. Muratova ²,
A. N. Aleshin ¹, V. A. Moshnikov ²

¹ Ioffe Institute of RAS, St. Petersburg, Russia;

² St. Petersburg Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, Russia;

³ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

 strontiumx94@gmail.com

Abstract. In this work, the morphological features of polycrystalline films of hybrid perovskites $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ formed by a single-stage centrifugation method from DMF and DMSO solutions (4:1) have been investigated. The results of the studies showed that an increase in the proportion of monoethanolammonium in $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ led not only to a change in the absorption spectra and an increase in the interplanar distances of the crystal lattice, but also to a significant change in the morphology of the films from elongated split crystallites to a uniform coating of nanocrystallites. An increase in the proportion of monoethanolammonium iodide in the solution also improved the wettability of solutions and the continuity of the coating of substrates with hybrid perovskite $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ without additional surface activation processes. The increased band gap of $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ compared to MAPbI_3 makes these hybrid perovskites attractive for use in tandem solar cells.

Keywords: hybrid perovskites, polycrystalline film, solar cell, split crystallite, morphology, crystallization

Funding: The work was carried out with the support of a grant from Russian Science Foundation No. 23-42-10029 dated 20 December 2022, <https://rscf.ru/en/project/23-42-10029/>. This research was funded by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research grant number F23RNF-160.

For citation: Ryabko A. A., Ovezov M. K., Maximov A. I., Permiakov N. V., Tuchkovskiy A. K., Vrublevskiy I. A., Muratova E. N., Aleshin A. N., Moshnikov V. A., Polycrystalline films of $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ hybrid perovskites obtained by the solution method: Crystallization and morphology, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (2) (2025) 69–81. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18207>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Материалы на основе гибридных перовскитов представляют большой интерес с точки зрения их применения в фотовольтаике и фотодетекторах, благодаря прямозонной структуре, настраиваемой ширине запрещенной зоны, высокому коэффициенту поглощения, высокой подвижности и большой длине свободного пробега носителей заряда [1, 2]. Кроме того, гибридные перовскиты перспективны для создания детекторов рентгеновского излучения, мемристоров с оптическим возбуждением, а также светоизлучающих приборов [3 – 5].

Сегодня для создания фотовольтаических структур используется широкий набор составов поликристаллических пленок на основе APbX_3 , как правило, с вариацией долей катионов формамидиния (FA^+ , $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$) и метиламмония (MA^+ , CH_3NH_3^+), анионов I^- , Br^- , Cl^- , а также введением неорганических катионов или частичной заменой свинца [6 – 9]. Широкий набор составов гибридных перовскитов используется также для создания tandemных солнечных элементов [10, 11], что является особенно привлекательным для дальнейшего развития индустрии гетероструктурных кремниевых солнечных элементов, где



применяются гибридные перовскиты с большей шириной запрещенной зоны. Использование сложных составов гибридных перовскитов направлено на улучшение стабильности с обеспечением оптимальных значений ширины запрещенной зоны и эффективности солнечного элемента [12].

В настоящее время происходит интенсивный переход от нанотехнологий к наноархитектонике, обеспечивающий синергетический эффект от контактирования двух наноматериалов [13]. С целью улучшения стабильности перовскитных фотовольтаических структур широко используют молекулярную пассивацию и формирование пленок из 3D/2D перовскитов [14 – 17]. Для этого, как правило, применяют длинноцепочечные амины, которые концевыми $-\text{NH}_2$ -группами взаимодействуют с некоординированными ионами свинца и пассивируют дефекты на периферии зерен, либо так же, как некоторые короткоцепочечные амины, могут служить органическими связующими между неорганическими октаэдрическими каркасами в квази-2D-перовскитах [15]. Однако некоторые короткоцепочечные амины наряду с катионами формамидиния и метиламмония могут встраиваться в кристаллическую решетку гибридного перовскита с изменением ширины запрещенной зоны [18].

Цель данной работы – выявить влияние доли моноэтаноламмония в гибридном перовските $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ на кристаллизацию, оптические свойства и морфологию поликристаллических пленок, получаемых одностадийным раствором методом.

Экспериментальная часть

Получение препаратов. Раствор гибридного перовскита $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ получали путем смешивания раствора моноэтаноламмония йодида $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{I}^-$ (с концентраций 0,645 моль/л) и йодида свинца PbI_2 (с такой же концентрацией, т. е. 0,645 моль/л) с раствором гибридного перовскита MAPbI_3 эквимольной концентрации с соотношением объемов растворов 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1 для вариации долей катиона моноэтаноламмония $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ (MEA) в диапазоне от 0,25 до 0,75, соответственно.

В качестве растворителя использовался раствор диметилформамида (ДМФА) с диметилсульфоксидом (ДМСО) с объемным соотношением 4 : 1. ДМСО повышает предел растворимости йодида свинца [19]. Выбранное соотношение ДМФА и ДМСО обусловлено также возможностью дальнейшего успешного использования осадителя в одноэтапном методе центрифугирования [19, 20].

Для получения поликристаллических слоев $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ растворы с массовой концентрацией около 400 мг/мл наносились на стеклянные подложки методом центрифугирования с последующим нагревом на лабораторной нагревательной плитке при температуре 110 °С в течение 10 мин. Скорость центрифугирования составляла 3000 об/мин (в течение 30 с) с предварительным центрифугированием на скорости 1000 об/мин (10 с). Перед нанесением перовскитных пленок стеклянные подложки тщательно отмывались в мыльном растворе, дистиллированной воде, ацетоне и изопропиловом спирте с помощью ультразвуковой ванны (по 10 мин). Для подтверждения формирования кристаллической структуры гибридных перовскитов образцы наносились на стеклянные подложки методом полива с последующим отжигом при 110 °С для получения толстых слоев.

Использованные методы. С целью исследования краевого угла смачивания растворов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ в ДМФА и ДМСО растворы объемом примерно 5 мкл наносились на чистые стеклянные подложки и затем контролировались с помощью оптического микроскопа.

Морфология поликристаллических слоев $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ исследовалась с помощью оптической микроскопии (поляризационный микроскоп ПОЛАМ-312) и атомно-силовой микроскопии (зондовая нанолаборатория Интегра Терма (NT-MDT)).

Измерения спектров оптического поглощения проводились с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. Рентгенограммы были получены с помощью дифрактометра Bruker D2 PHASER (Bruker, США) со скоростью сканирования 1 град/мин с использованием источника рентгеновского излучения CuK_α .

Результаты и обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа для MAPbI_3 и твердых растворов $\text{MA}_{0,75}\text{MEA}_{0,25}\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{0,5}\text{MEA}_{0,5}\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{0,25}\text{MEA}_{0,75}\text{PbI}_3$ (рис. 1) с интенсивными пиками, которые были отнесены к плоскостям (110), (200), (202), (220), (310), (312), и незначительными пиками плоскостей (200), (202) и (312) подтвердили тетрагональную структуру перовскита [21]. При этом, как стоит отметить, с увеличением доли моноэтаноламмония в составе гибридных перовскитов на рентгенограмме наблюдается смещение пиков в сторону уменьшения угла 2Θ , указывающее на увеличение межплоскостных расстояний кристаллической решетки.

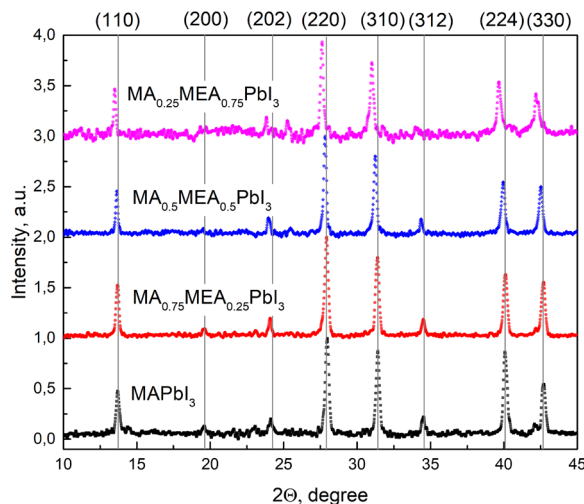


Рис. 1. Рентгенограммы полученных материалов: толстых пленок MAPbI_3 и твердых растворов $\text{MA}_{0,75}\text{MEA}_{0,25}\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{0,5}\text{MEA}_{0,5}\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{0,25}\text{MEA}_{0,75}\text{PbI}_3$

Увеличение доли моноэтаноламмония в составе гибридных перовскитов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ приводит также к изменению спектров оптического поглощения пленок. Как следует из спектров на рис. 2, увеличение доли моноэтаноламмония в составе приводит к смещению края полосы его поглощения в коротковолновую область, т. е. увеличению ширины запрещенной зоны.

Результаты рентгенофазового анализа и спектрофотометрии указывают на встраивание катионов моноэтаноламмония в кристаллическую решетку, что приводит к увеличению межплоскостных расстояний в кристаллической решетке, увеличению оптической ширины запрещенной зоны и изменению спектров поглощения при увеличении доли моноэтаноламмония в твердых растворах $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$. Возможность увеличения ширины запрещенной зоны с увеличением доли моноэтаноламмония делает твердые растворы $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ привлекательными для применения в tandem солнечных элементах.

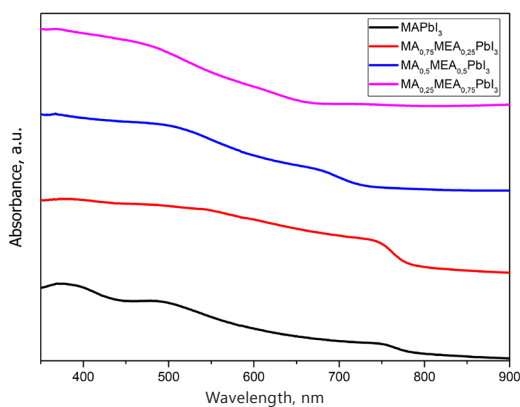


Рис. 2. Нормированные спектры оптического поглощения пленок перовскитов MAPbI_3 и твердых растворов $\text{MA}_{0,75}\text{MEA}_{0,25}\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{0,5}\text{MEA}_{0,5}\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{0,25}\text{MEA}_{0,75}\text{PbI}_3$

Результаты исследования краевых углов смачивания соединений MAPbI_3 , $\text{MA}_{0,75}\text{MEA}_{0,25}\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{0,5}\text{MEA}_{0,5}\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{0,25}\text{MEA}_{0,75}\text{PbI}_3$ в растворе ДМФА и ДМСО на поверхности стеклянных подложек представлены на рис. 3.

Согласно данным на рис. 3, раствор MAPbI_3 демонстрирует наибольший угол смачивания, а соотношение компонентов MEA и MA как 1 : 3 в растворе уже приводит к значительному

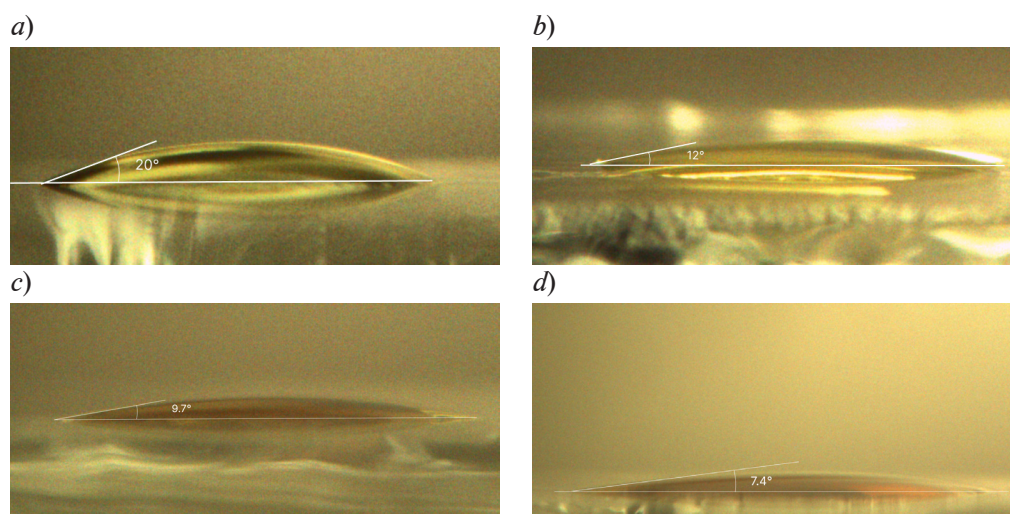


Рис. 3. Результаты определения краевых углов смачивания растворов гибридных перовскитов в ДМФА с ДМСО из фотографий: MAPbI_3 (a), $\text{MA}_{0,75}\text{MEA}_{0,25}\text{PbI}_3$ (b), $\text{MA}_{0,5}\text{MEA}_{0,5}\text{PbI}_3$ (c), $\text{MA}_{0,25}\text{MEA}_{0,75}\text{PbI}_3$ (d)

уменьшению этого угла от примерно 20 до 12°. Следовательно, такое соотношение позволяет улучшить смачиваемость без внесения значительных искажений в кристаллическую решетку перовскита. Дальнейшее увеличение доли MEAI относительно MAI до соотношения 3 : 1 обеспечивает дальнейшее уменьшение угла смачивания (до примерно 7,4°). Лучшая смачиваемость поверхности подложки раствором, как правило, способствует более однородному покрытию подложки, как в макро- так и микромасштабе.

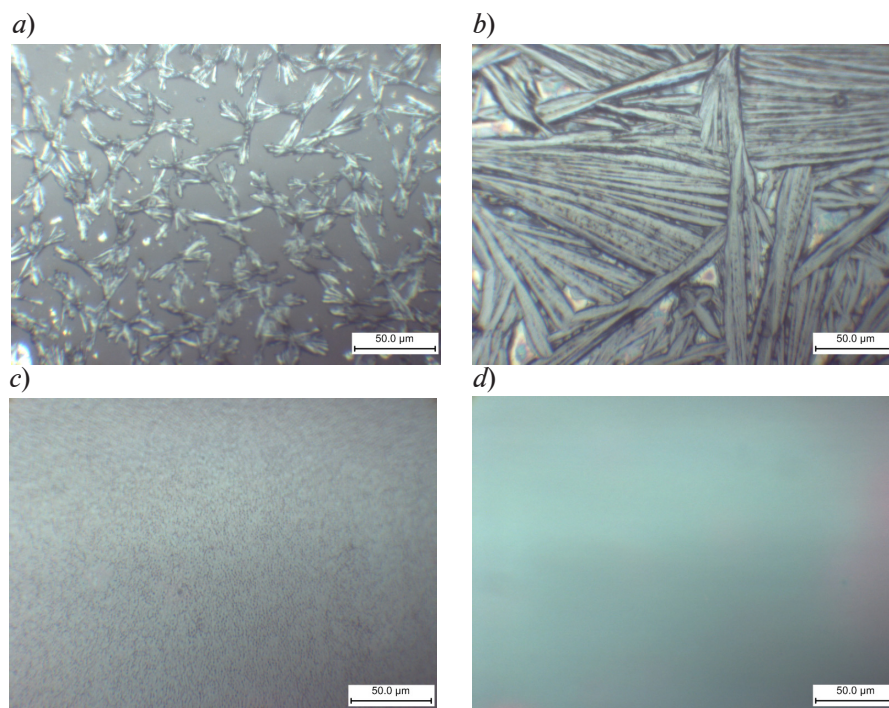


Рис. 4. Микрофотографии твердых растворов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$, полученных методом одноэтапного центрифугирования из раствора ДМФА и ДМСО (1:4) на стеклянных подложках: MAPbI_3 (a), $\text{MA}_{0,75}\text{MEA}_{0,25}\text{PbI}_3$ (b), $\text{MA}_{0,5}\text{MEA}_{0,5}\text{PbI}_3$ (c), $\text{MA}_{0,25}\text{MEA}_{0,75}\text{PbI}_3$ (d)

Результаты исследования объектов методом оптической микроскопии перовскитных пленок $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ представлены на рис. 4. Можно видеть, что при формировании пленки MAPbI_3 из раствора в ДМФА и ДМСО, в данных условиях преимущественно формируются вытянутые расщепленные кристаллиты с характерными размерами около 25 мкм (см. рис. 4, *a*). Кристаллизация пленок $\text{MA}_{0,75}\text{MEA}_{0,25}\text{PbI}_3$ приводит к формированию более крупных, вытянутых и расщепленных кристаллитов с характерными размерами 0,1 – 0,2 мм (см. рис. 4, *b*). Такие вытянутые кристаллиты могут быть перспективными для применения в планарных структурах, например, для создания фотодетекторов или детекторов рентгеновского излучения [22], так как, по всей вероятности, содержат меньше границ зерен в латеральном направлении, чем в поликристаллических пленках с характерными размерами кристаллитов в доли микрометров. Однако такой процесс кристаллизации может оказаться критическим для вертикальных структур, поскольку может сопровождаться несплошностью покрытия поверхности подложки, неоднородностью по толщине, формированием микропустот под расщепленными кристаллитами, а это может приводить к уменьшению эффективности устройства или шунтированию перовскитного слоя.

Как показано в работе [23], формирование крупных вытянутых кристаллитов гибридных перовскитов может быть связано с гомогенным зародышеобразованием в приповерхностной области тонкой пленки раствора. Испарение растворителя приводит к увеличению концентрации растворенного вещества в приповерхностной области, а меньшая температура у поверхности слоя раствора снижает растворимость перовскита, обеспечивая пересыщение и гомогенное зародышеобразование. Небольшая концентрация зародышей в приповерхностном слое и длительный процесс испарения приводят к формированию крупных вытянутых кристаллитов. Другой предпочтительной областью зародышеобразования является граница раздела фаз на поверхности подложки, поскольку для гетерогенного зародышеобразования энергетический барьер ниже, чем для гомогенного.

Анализ изображений атомно-силовой микроскопии покрытия MAPbI_3 (рис. 5) показывает наличие мелких кристаллитов на поверхности подложки.

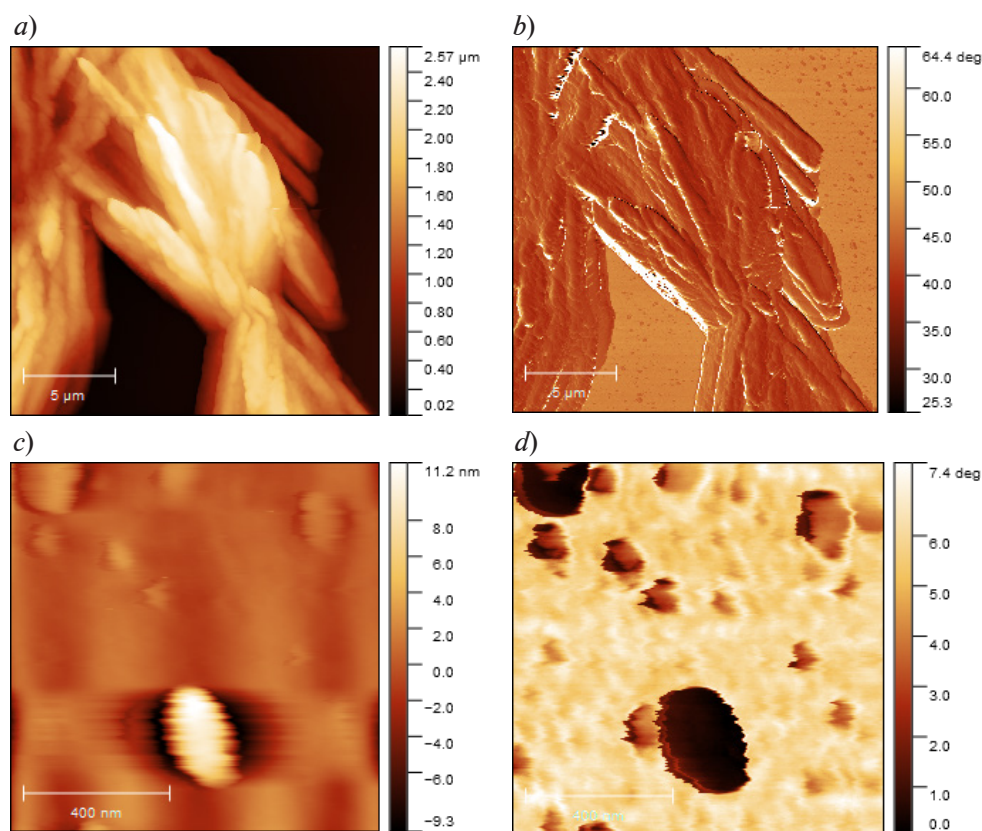


Рис. 5. АСМ-изображения пленки MAPbI_3 : ее топология (*a*, *b*) и фазовый контраст (*c*, *d*)



Так, на рис. 5, *b* наблюдаемые небольшие темные области между крупными вытянутыми кристаллитами являются кристаллитами, сформированными при гетерогенном зародышеобразовании. На рис. 5, *c*, *d* видно, что размер данных кристаллитов составляет десятки и сотни нанометров. В процессе сушки раствора увеличение концентрации растворенного вещества в приповерхностной области приводит также к его диффузии в направлении к поверхности подложки, а процессы роста с гомогенной и гетерогенной нуклеацией конкурируют и часто наблюдаются одновременно [23 – 25].

На рис. 4, *a* и 5 можно также видеть, что слой пленки MAPbI_3 содержит непокрытые области подложки и в целом меньший объем материала на подложке, в то время как пленка $\text{MA}_{0,75}\text{MEA}_{0,25}\text{PbI}_3$ сплошь покрывает подложку даже в макромасштабе, а вытянутые структуры гораздо крупнее (см. рис. 4, *b*). Это, возможно, связано с плохой смачиваемостью поверхности подложки раствором MAPbI_3 , что может приводить к большему отрыву капель раствора в процессе центрифугирования и уменьшению объема раствора на подложке [26]. Также меньшая смачиваемость подложки раствором может приводить к несплошному покрытию подложки с формированием отдельных микрокапель в процессе высыхания. В то время как резкое улучшение смачиваемости раствора $\text{MA}_{0,75}\text{MEA}_{0,25}\text{PbI}_3$ с изменением краевого угла смачивания почти в два раза (от 20 до 12°), вероятно, приводит к увеличению объема раствора на подложке в процессе центрифугирования. Тем не менее, разница в размерах вытянутых кристаллитов может быть связана не только с доступным объемом раствора, но и другой кинетикой кристаллизации пленки $\text{MA}_{0,75}\text{MEA}_{0,25}\text{PbI}_3$.

Как следует из данных оптической микроскопии пленок $\text{MA}_{0,75}\text{MEA}_{0,25}\text{PbI}_3$ и $\text{MA}_{0,25}\text{MEA}_{0,75}\text{PbI}_3$ (см. рис. 4, *c*, *d*), дальнейшее уменьшение краевого угла смачивания коррелирует с качеством покрытия подложек сплошными и однородными поликристаллическими слоями. При этом, очевидно, резко меняется кинетика кристаллизации слоя, когда превалирует гетерогенное зародышеобразование, а формирования вытянутых кристаллитов не наблюдается.

Краевой угол смачивания для раствора $\text{MA}_{0,25}\text{MEA}_{0,75}\text{PbI}_3$ также меньше, чем для раствора $\text{MA}_{0,5}\text{MEA}_{0,5}\text{PbI}_3$, а по результатам изучения слоя $\text{MA}_{0,25}\text{MEA}_{0,75}\text{PbI}_3$ методом оптической микроскопии не наблюдается границ зерен или шероховатости. Как показывают АСМ-изображения (рис. 6, *a*, *b*), поликристаллическая пленка $\text{MA}_{0,5}\text{MEA}_{0,5}\text{PbI}_3$ демонстрирует иерархическую структуру, при которой более крупные зерна с приближительными размерами 0,5 – 1,0 мкм состоят из нанокристаллитов с характерными размерами около 50 нм. Пленка с большей долей моноэтаноламмония ($\text{MA}_{0,25}\text{MEA}_{0,75}\text{PbI}_3$) представляет собой однородное покрытие из нанокристаллитов размером около 50 нм, не образуя более крупных зерен (рис. 6, *c*, *d*).

В работе [27] отмечается, что увеличение смачиваемости поверхности подложки раствором (уменьшение краевого угла смачивания) приводит к увеличению концентрации зерен поликристаллической пленки гибридного перовскита. Однако в нашей работе изменение морфологии пленок нельзя объяснить лишь изменением смачиваемости поверхности раствором, поскольку полученные пленки $\text{MA}_{0,5}\text{MEA}_{0,5}\text{PbI}_3$ и $\text{MA}_{0,25}\text{MEA}_{0,75}\text{PbI}_3$ в наномасштабе состоят из близких по размерам нанокристаллитов. Концентрация моноэтаноламмония, очевидно, влияет на выстраивание в пленке нанокристаллитов между собой. Это явление может быть связано с встраиванием моноэтаноламмония не только в кристаллическую решетку, но и в области на границах нанокристаллитов, выступая в качестве молекул-лигандов, ограничивающих рост зерен.

Таким образом, мы предполагаем, что изменение морфологии пленок $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ связано как с изменением краевого угла смачивания растворов (и, вероятно, скоростью испарения растворителя и пересыщения), так и с выстраиванием нанокристаллитов пленки между собой в зависимости от концентрации моноэтаноламмония на границах нанокристаллитов. Так, для пленки $\text{MA}_{0,75}\text{MEA}_{0,25}\text{PbI}_3$ значительное изменение краевого угла смачивания относительно раствора MAPbI_3 обеспечивает сплошное покрытие подложки вытянутыми расщепленными кристаллитами, в отличие от несплошного покрытия для раствора MAPbI_3 . Однако отсутствие вытянутых кристаллитов в пленках $\text{MA}_{0,5}\text{MEA}_{0,5}\text{PbI}_3$ и $\text{MA}_{0,25}\text{MEA}_{0,75}\text{PbI}_3$ может быть связано не только с нарушением условий гомогенной нуклеации и роста вытянутых кристаллитов за счет уменьшения краевого угла смачивания, скорости испарения и превалирования механизма гетерогенной нуклеации, но также с

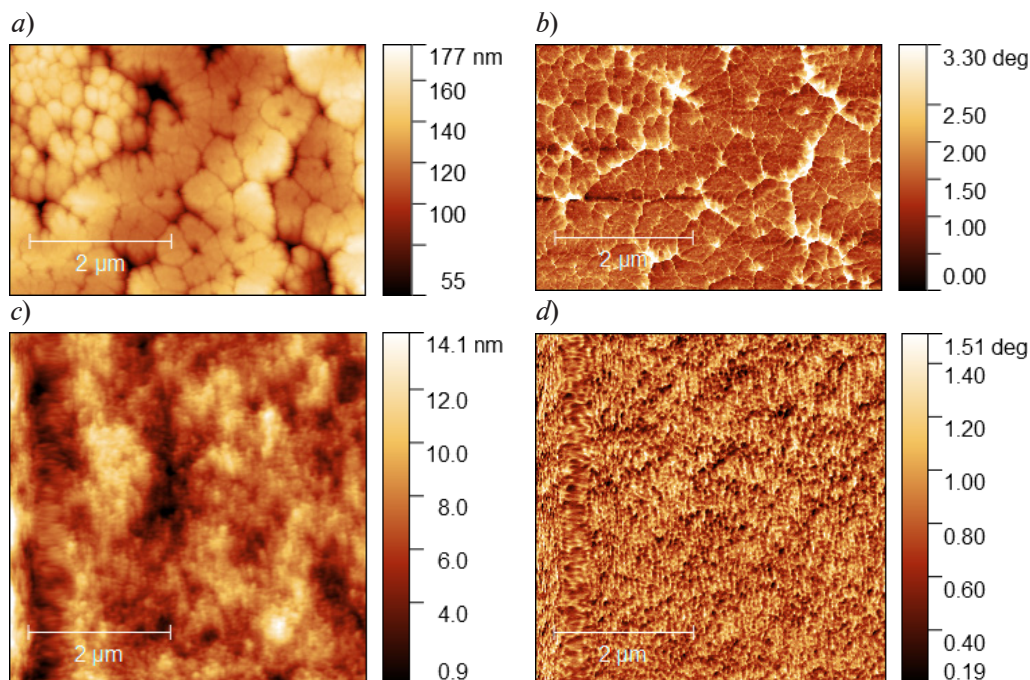


Рис. 6. АСМ-изображения пленок $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ (a, b) и $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$ (c, d), демонстрирующие их топографию (a, c) и фазовый контраст (b, d)

ограничением сращивания кристаллитов при встраивании молекул моноэтаноламмония на границах нанокристаллитов. Тем не менее, хорошая смачиваемость подложек растворами $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ и $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$, очевидно, обеспечивает хорошую однородность и сплошность пленок без дополнительной активации поверхности подложек.

Изменение спектров оптического поглощения с увеличением ширины запрещенной зоны и сдвиг пиков рентгенограммы однозначно указывает на встраивание катионов моноэтаноламмония в кристаллическую решетку во всем исследованном диапазоне составов. Поэтому мы предполагаем, что молекулы моноэтаноламмония встраиваются одновременно как в кристаллическую решетку, образуя твердый раствор, так и на границе нанокристаллитов. Следует отметить, что пленка MEAPbI_3 не демонстрировала кристаллической фазы перовскита по данным рентгенофазового анализа. Это указывает на энергетическую невыгодность встраивания моноэтаноламмония в кристаллическую решетку и косвенно подтверждает наше предположение о возможном встраивании моноэтаноламмония и на границах нанокристаллитов $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$.

Заключение

В работе были исследованы морфологические особенности поликристаллических пленок гибридных перовскитов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$, сформированных одностадийным методом центрифугирования из растворов ДМФ и ДМСО (4:1).

Проведенные эксперименты показали, что увеличение доли моноэтаноламмония в пленках $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ приводит не только к изменению спектров поглощения с увеличением ширины запрещенной зоны и межплоскостных расстояний кристаллической решетки, но также к существенному изменению морфологии пленок, а также улучшению смачиваемости растворов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$. Уменьшение краевого угла смачивания растворов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ с увеличением доли MEA обеспечивает сплошность покрытия подложек без дополнительных процессов активации их поверхности.

Важно отметить, что увеличенная ширина запрещенной зоны пленок $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$, по сравнению с MAPbI_3 , делает эти гибридные перовскиты привлекательными для использования в tandemных солнечных элементах. Было обнаружено, что пленки состава $\text{MA}_{0.75}\text{MEA}_{0.25}\text{PbI}_3$ при данных технологических условиях формируют вытянутые расщепленные кристаллиты с характерными размерами 0,1 – 0,2 мм, что обещает новые перспективы создания фотодетекторов или детекторов рентгеновского излучения.



Дальнейшее увеличение доли моноэтаноламмония в гибридных перовскитах $\text{MA}_{1-x}\text{MEA}_x\text{PbI}_3$ приводит к изменению механизмов кристаллизации пленок, обеспечивающих подавление роста вытянутых кристаллитов и получение качественных слоев для применения в вертикальных структурах, таких как tandemные солнечные элементы. Мы предполагаем, что изменение механизмов кристаллизации обусловлено не столько изменением смачиваемости и превалированием гетерогенной нуклеации над гомогенной, сколько встраиванием части молекул моноэтаноламмония на границах нанокристаллитов пленки.

Природа такого явления, как преимущественное встраивание молекул моноэтаноламмония в кристаллическую решетку или на границы нанокристаллитов пленки требует дальнейших исследований и представляет не только практический, но и чисто научный интерес.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krishna B. G., Ghosh D. S., Tiwari S. Progress in ambient air-processed perovskite solar cells: Insights into processing techniques and stability assessment // *Solar Energy*. 2021. Vol. 224. August. Pp. 1369–1395.
2. Lian Z., Yan Q., Lv Q., Wang Y., Liu L., Zhang L., Pan S., Li Q., Wang L.-D., Sun J.-L. High-performance planar-type photodetector on (100) facet of MAPbI_3 single crystal // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. 13 November. P. 16563.
3. Kim Y. C., Kim K. H., Son D.-Y., Jeong D.-N., Seo J.-Y., Choi Y. S., Han I. T., Lee S. Y., Park N.-G. Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging // *Nature*. 2017. Vol. 550. No. 7674. Pp. 87–91.
4. Zhao X., Xu H., Wang Z., Lin Y., Liu Y. Memristors with organic-inorganic halide perovskites // *InfoMat*. 2019. Vol. 1. No. 2. Pp. 183–210.
5. Zhu X., Lee J., Lu W. Iodine vacancy redistribution in organic–inorganic halide perovskite films and resistive switching effects // *Advanced Materials*. 2017. Vol. 29. No. 29. P. 1700527.
6. Bencherif H., Meddour F., Elshorbagy M. H., Hossain M. K., Cuadrado A., Abdi M. A., Bendib T., Kouada S., Alda J. Performance enhancement of $(\text{FAPbI}_3)_{1-x}(\text{MAPbBr}_3)_x$ perovskite solar cell with an optimized design // *Micro and Nanostructures*. 2022. Vol. 171. November. P. 207403.
7. Gao B., Meng J. $\text{RbCs}(\text{MAFA})\text{PbI}_3$ perovskite solar cell with 22.81% efficiency using the precise ions cascade regulation // *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 530. 15 November. P. 147240.
8. Fan X. Advanced progress in metal halide perovskite solar cells: A review // *Materials Today Sustainability*. 2023. Vol. 24. December. P. 100603.
9. Nenashev G. V., Aleshin A. N., Ryabko A. A., Shcherbakov I. P., Moshnikov V. A., Muratova E. N., Kondratev V. M., Vrublevsky I. A. Effect of barium doping on the behavior of conductivity and impedance of organic-inorganic perovskite films // *Solid State Communications*. 2024. Vol. 388. 15 September. P. 115554.
10. Khan F., Rezgui B. D., Khan M. T., Al-Sulaiman F. A. Perovskite-based tandem solar cells: Device architecture, stability, and economic perspectives // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2022. Vol. 165. September. P. 112553.
11. Li H., Zhang W. Perovskite tandem solar cells: From fundamentals to commercial deployment // *Chemical Reviews*. 2020. Vol. 120. No. 18. Pp. 9835–9950.
12. Khatoon S., Yadav S. K., Chakraborty V., Singh J., Singh R. B., Hasnain M. S., Hasnain S. M. M. Perovskite solar cell's efficiency, stability and scalability: A review // *Materials Science for Energy Technologies*. 2023. Vol. 6. No. 1. Pp. 437–459.
13. Козодаев Д. А., Муратова Е. Н., Мошников В. А. От нанотехнологии к наноархитектонике // 79-я Научно-техническая конференция Санкт-Петербургского НТО РЭС им. А. С. Попова, посвященная Дню радио. Сборник докладов. 22–26 апреля 2024 г., СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Санкт-Петербург. Секция 9. № 1 (79). С. 350–352.
14. Su K., Chen W., Huang Y., Yang G., Brooks K. G., Zhang B., Feng Y., Nazeeruddin M. K., Zhang Y. *In situ* graded passivation via porphyrin derivative with enhanced photovoltage and fill factor in perovskite solar cells // *Solar RRL*. 2022. Vol. 6. No. 4. P. 2270041.
15. Feng W., Tan Y., Yang M., Jiang Y., Lei B.-X., Wang L. P., Wu W.-Q. Small amines bring big benefits to perovskite-based solar cells and light-emitting diodes // *Chem*. 2022. Vol. 8. No. 2. Pp. 351–383.

16. Azmi R., Ugur E., Seithkan A., et al. Damp heat-stable perovskite solar cells with tailored-dimensionality 2D/3D heterojunctions // *Science*. 2022. Vol. 376. No. 6588. Pp. 73–77.
17. Leung T. L., Ahmad I., Syed A. A., Ng A. M. C., Popović J., Chen W. Stability of 2D and quasi-2D perovskite materials and devices // *Communications Materials*. 2022. Vol. 3. 06 September. P. 63 (2022).
18. Liu D., Li Q., Wu K. Ethylammonium as an alternative cation for efficient perovskite solar cells from first-principles calculations // *Royal Society of Chemistry (RSC) Advances*. 2019. Vol. 9. No. 13. Pp. 7356–7361.
19. Fan P., Gu D., Liang G., Luo J., Chen J.-L., Zheng Z., Zhang D. High-performance perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. 18 July. P. 29910.
20. Рябко А. А., Овезов М. К., Максимов А. И., Алешин А. М., Мошников В. А. Конкурирующие механизмы роста при формировании поликристаллической пленки MAPbI_3 // *Вестник Новгородского государственного университета*. 2023. № 3 (132) С. 365–373.
21. Li Y., Li X., Qianqian C., Dong H., Yao J.-T., Zhou Y., Yang G.-J. Tuning nucleation sites to enable monolayer perovskite films for highly efficient perovskite solar cells // *Coatings*. 2018. Vol. 8. No. 11. P. 408.
22. Kumar J., Srivastava P., Bag M. Advanced strategies to tailor the nucleation and crystal growth in hybrid halide perovskite thin films // *Frontiers in Chemistry*. 2022. Vol. 10. 13 April. P. 842924.
23. Moshnikov V., Muratova E., Aleshin A., Maksimov A., Nenashev G., Vrublevsky I., Lushpa N., Tuchkovsky A., Zhilenkov A., Kichigina O. Controlled crystallization of hybrid perovskite films from solution using prepared crystal centers // *Crystals*. 2024. Vol. 14. No. 4. P. 376.
24. Kim N. K., Kang D. H., Kang H. W. Unevenness of thin liquid layer by contact angle variation of substrate during coating process // *Coatings*. 2019. Vol. 9. No. 3. P. 162.
25. Pylnev M., Barbisan A. M., Wei T.-C. Effect of wettability of substrate on metal halide perovskite growth // *Applied Surface Science*. 2021. Vol. 541. 1 March. P. 148559.

REFERENCES

1. Krishna B. G., Ghosh, D. S., Tiwari S., Progress in ambient air-processed perovskite solar cells: Insights into processing techniques and stability assessment, *Sol. Energy*. 224 (Aug) (2021) 1369–1395.
2. Lian Z., Yan Q., Lv Q., et al., High-performance planar-type photodetector on (100) facet of MAPbI_3 single crystal, *Sci. Rep.* 5 (13 Nov) (2015) 16563.
3. Kim Y. C., Kim K. H., Son D.-Y., et al., Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging, *Nature*. 550 (7674) (2017) 87–91.
4. Zhao X., Xu H., Wang Z., et al., Memristors with organic-inorganic halide perovskites, *InfoMat*. 1 (2) (2019) 183–210.
5. Zhu X., Lee J., Lu W., Iodine vacancy redistribution in organic–inorganic halide perovskite films and resistive switching effects, *Adv. Mater.* 29 (29) (2017) 1700527.
6. Bencherif H., Meddour F., Elshorbagy M. H., et al., Performance enhancement of $(\text{FAPbI}_3)_{1-x}(\text{MAPbBr}_3)_x$ perovskite solar cell with an optimized design, *Micro Nanostructures*. 171 (Nov) (2022) 207403.
7. Gao B., Meng J., $\text{RbCs}(\text{MAFA})\text{PbI}_3$ perovskite solar cell with 22.81% efficiency using the precise ions cascade regulation, *Appl. Surf. Sci.* 530 (15 Nov) (2020) 147240.
8. Fan X., Advanced progress in metal halide perovskite solar cells: A review, *Mater. Today Sustain.* 24 (Dec) (2023) 100603.
9. Nenashev G. V., Aleshin A. N., Ryabko A. A., et al., Effect of barium doping on the behavior of conductivity and impedance of organic-inorganic perovskite films, *Solid State Commun.* 388 (15 Sept) (2024) 115554.
10. Khan F., Rezgui B. D., Khan M. T., Al-Sulaiman F. A., Perovskite-based tandem solar cells: Device architecture, stability, and economic perspectives, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 165 (Sept) (2022) 112553.
11. Li H., Zhang W., Perovskite tandem solar cells: From fundamentals to commercial deployment, *Chem. Rev.* 120 (18) (2020) 9835–9950.
12. Khatoon S., Yadav S. K., Chakraborty V., et al., Perovskite solar cell's efficiency, stability and scalability: A review, *Mater. Sci. Energy Technol.* 6 (1) (2023) 437–459.



13. Kozodayev D. A., Muratova E. N., Moshnikov V. A., *Ot nanotekhnologii k nanoarkhitektonike* [From nanotechnology to architektoniks], The 79-th Scientific and Technical Conference of St. Petersburg's STS REC named after Popov, dedicated to the Day of Radio, April 22–26, 2024; ETU "LETI", Book of reports. St. Petersburg. Section 9. 1 (79) (2024) 350–352.
14. Su K., Chen W., Huang Y., et al., *In situ* graded passivation via porphyrin derivative with enhanced photovoltage and fill factor in perovskite solar cells, *Solar RRL*. 6 (4) (2022) 2270041.
15. Feng W., Tan Y., Yang M., et al., Small amines bring big benefits to perovskite-based solar cells and light-emitting diodes, *Chem*. 8 (2) (2022) 351–383.
16. Azmi R., Ugur E., Seitkhan A., et al., Damp heat-stable perovskite solar cells with tailored-dimensionality 2D/3D heterojunctions, *Science*. 376 (6588) (2022) 73–77.
17. Leung T. L., Ahmad I., Syed A. A., et al., Stability of 2D and quasi-2D perovskite materials and devices, *Commun. Mater.* 3 (06 Sept) (2022) 63 (2022).
18. Liu D., Li Q., Wu K., Ethylammonium as an alternative cation for efficient perovskite solar cells from first-principles calculations, *RSC Adv.* 9 (13) (2019) 7356–7361.
19. Fan P., Gu D., Liang G., et al., High-performance perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition, *Sci. Rep.* 6 (18 July) (2016) 29910.
20. Ryabko A. A., Ovezov M. K., Maksimov A. I., et al., Competing growth mechanisms during the formation of a MAPbI₃ polycrystalline film, *Vestnik of Yaroslav the Wise Novgorod State University*. (3(132)) (2023) 365–373 (in Russian).
21. Li Y., Li X., Qianqian C., et al., Tuning nucleation sites to enable monolayer perovskite films for highly efficient perovskite solar cells, *Coatings*. 8 (11) (2018) 408.
22. Kumar J., Srivastava P., Bag M., Advanced strategies to tailor the nucleation and crystal growth in hybrid halide perovskite thin films, *Front. Chem.* 10 (13 Apr) (2022) 842924.
23. Moshnikov V., Muratova E., Aleshin A., et al., Controlled crystallization of hybrid perovskite films from solution using prepared crystal centers, *Crystals*. 14 (4) (2024) 376.
24. Kim N. K., Kang D. H., Kang H. W., Unevenness of thin liquid layer by contact angle variation of substrate during coating process, *Coatings*. 9 (3) (2019) 162.
25. Pylnev M., Barbisan A. M., Wei T.-C., Effect of wettability of substrate on metal halide perovskite growth, *Appl. Surf. Sci.* 541 (1 March) (2021) 148559.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

РЯБКО Андрей Андреевич — кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории неравновесных процессов в полупроводниках Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
a.a.ryabko93@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-9626-7612

ОВЕЗОВ Максат Кемалович — младший научный сотрудник лаборатории неравновесных процессов в полупроводниках Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
strontiumx94@gmail.com
ORCID: 0009-0009-6273-1478

МАКСИМОВ Александр Иванович — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия.

197376, Россия, г. Санкт Петербург, ул. Проф. Попова, 5
aimaximov@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0195-8870

ПЕРМЯКОВ Никита Вадимович — кандидат технических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия.

197376, Россия, г. Санкт Петербург, ул. Проф. Попова, 5

nvpermiakov@etu.ru

ORCID: 0000-0002-6953-9958

ТУЧКОВСКИЙ Александр Константинович — старший научный сотрудник Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь.

220013, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Петруся Бровки, 6

a.tuchkovskij@bsuir.by

ВРУБЛЕВСКИЙ Игорь Альфонсович — кандидат технических наук, доцент Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь.

220013, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Петруся Бровки, 6

vrublevsky@bsuir.edu.by

ORCID: 0000-0002-6796-8994

МУРАТОВА Екатерина Николаевна — кандидат технических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия.

197376, Россия, г. Санкт Петербург, ул. Проф. Попова, 5

sokolovaeknik@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-4181-6669

АЛЕШИН Андрей Николаевич — доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией неравновесных процессов в полупроводниках Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

aleshin.transport@mail.ioffe.ru

ORCID: 0000-0001-5449-4446

МОШНИКОВ Вячеслав Алексеевич — доктор физико-математических наук, профессор кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия.

197376, Россия, г. Санкт Петербург, ул. Проф. Попова, д. 5

vamoshnirov@mail.ru

ORCID: 0000-0001-6500-5492

THE AUTHORS

RYABKO Andrey A.

Ioffe Institute of RAS

26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia

a.a.ryabko93@yandex.ru

ORCID: 0000-0001-9626-7612

OVEZOV Maksat K.

Ioffe Institute of RAS

26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia

strontiumx94@gmail.com

ORCID: 0009-0009-6273-1478

**MAXIMOV Alexander I.**

St. Petersburg Electrotechnical University "LETI"
5 Professor Popov St., St. Petersburg, 197376, Russia
aimaximov@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0195-8870

PERMIAKOV Nikita V.

St. Petersburg Electrotechnical University "LETI"
5 Professor Popov St., St. Petersburg, 197376, Russia
nvpermiakov@etu.ru
ORCID: 0000-0002-6953-9958

TUCHKOVSKIY Alexander K.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics
6 Petrus Brovka St., Minsk, 220013, Republic of Belarus
a.tuchkovskij@bsuir.by

VRUBLEVSKIY Igor A.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics
6 Petrus Brovka St., Minsk, 220013, Republic of Belarus
vrublevsky@bsuir.edu.by
ORCID: 0000-0002-6796-8994

MURATOVA Ekaterina N.

St. Petersburg Electrotechnical University "LETI"
5 Professor Popov St., St. Petersburg, 197376, Russia
sokolovaeknik@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-4181-6669

ALESHIN Andrey N.

Ioffe Institute of RAS
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia
aleshin.transport@mail.ioffe.ru
ORCID: 0000-0001-5449-4446

MOSHNIKOV Vyacheslav A.

St. Petersburg Electrotechnical University "LETI"
5 Professor Popov St., St. Petersburg, 197376, Russia
vamoshnirov@mail.ru
ORCID: 0000-0001-6500-5492

*Статья поступила в редакцию 28.09.2024. Одобрена после рецензирования 04.12.2024.
Принята 04.12.2024.*

Received 28.09.2024. Approved after reviewing 04.12.2024. Accepted 04.12.2024.