

АНОТАЦІЯ

Торчинюк П.В. Синтез, структура та властивості плівкових матеріалів на основі органо-неорганічного перовськиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія (Природничі науки) – виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена синтезу плівок органо-неорганічних сполук $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ зі структурою перовськиту, дослідженню їх властивостей залежно від співвідношення вихідних реагентів та розчинника, пошуку шляхів підвищення стійкості плівок органо-неорганічних перовськитів, які можуть бути використанні при створенні елементів перетворення сонячної енергії в електричну.

В дисертації було синтезовано органо-неорганічні перовськити $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ одностадійним осадженням із розчинів та отримано плівки методом spin-coating. Для синтезу плівок органо-неорганічних перовськитів використовували різні співвідношення вихідних реагентів PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (1:1, 1:2, 1:3) та розчинники диметилформаїд (DMF) та диметилсульфоксид (DMSO). Вивчено особливості утворення структури перовськиту залежно від співвідношення вихідних реагентів $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ та розчинника DMF, DMSO. Встановлено, що при використанні розчинника DMF та різного співвідношення $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, органо-неорганічний перовськит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ починає утворюватися при обробці плівки при температурі 20-25 °С. При використанні DMSO перовськит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ починає утворюватися при $T=60$ °С для співвідношення 1:1, 1:2 та при $T=70$ °С для співвідношення 1:3.

При співвідношенні вихідних реагентів 1:1 у розчиннику DMSO не вдалося отримати однофазну плівку перовськиту, завжди присутні сліди домішкової

фази $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$. У всіх інших випадках (розчинники DMF і DMSO) утворюється однофазна структура органо-неорганічного перовськіту одного хімічного складу, але з різною морфологією. Температура утворення однофазної плівки органо-неорганічного перовськіту залежить від співвідношення $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ та розчинника. Встановлено, що однофазні плівки перовськіту утворюються при 115 °С, 170 °С, 175 °С для співвідношення вихідних реагентів 1:1, 1:2, 1:3 у розчиннику DMF. При використанні розчинника DMSO однофазні плівки утворюються при 190 °С, 205 °С при співвідношенні 1:2, 1:3, відповідно.

Залежно від співвідношення вихідних реагентів, розчинених у DMF та температури обробки плівок, утворення органо-неорганічного перовськіту відбувається через утворення 3 проміжних сполук (1:1), через утворення 4 проміжних сполук (1:2) та через утворення 2 проміжних сполук (1:3). Крім перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ у плівках можуть бути наявні інші проміжні сполуки: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_2\text{I}_6$ та $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$.

Залежно від співвідношення PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, розчинених у DMSO та температури термообробки, утворення перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ відбувається через утворення 4 проміжних сполуки $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMSO})_x\text{PbI}_4$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMSO})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$, $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{DMSO}$, $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$.

Визначено структурні параметри органо-неорганічних перовськітів (параметри елементарної комірки, об'єм комірки). Встановлено, що зі збільшенням співвідношення вихідних реагентів відбувається збільшення об'єму комірки для плівок перовськіту, що пов'язано із збільшенням кількості розчинника, що входить в структуру перовськіту. Об'єм комірки для плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отриманих у розчиннику DMSO є меншим, ніж при використанні DMF. Кристалічність плівок залежить від співвідношення вихідних реагентів, розчинника та температури обробки плівки. На залежності кристалічності від температури обробки плівки спостерігаються два максимуми: перший –

зумовлений внеском кристалічних проміжних сполук та перовськіту, другий – зумовлений внеском кристалічної фази перовськіту.

Методами рентгенофазового аналізу, раманівської та флуоресцентної спектроскопії проведено дослідження стійкості до дії вологи (вологість 50-60%), опромінення плівок перовськіту, отриманих при різному співвідношенні вихідних реагентів в розчинниках. Показано, що використання DMSO при синтезі перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ призводить до утворення більш щільніших та стійкіших до впливу вологи та опромінення плівок порівняно з використанням розчинника DMF. При цьому найстійкішими до зовнішніх дій є плівки, отриманні при співвідношенні $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:3$. Показано, що для підвищення стійкості перовськіту до дії вологи, кисню можна використовувати полімери: полівінілбутираль (PVB), цикло олефін кополімер (COC) та полівініліденхлорид (PVDC). Для плівки органо-неорганічного перовськіту (1:3) без полімеру вміст продуктів розкладання $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ становить 77% при впливі вологи та кисню протягом 150 днів. При використанні полімеру PVB плівка перовськіт/PVB деградує на 2,4 % при дії вологи та кисню протягом 150 днів. Для плівок перовськіту з полімерами PVDC, COC характерні вищі значення вмісту продуктів розкладання перовськіту – 2,7 та 3,3 %.

Електрофізичні властивості плівок органо-неорганічного перовськіту було досліджено методом спектроскопії поверхневої фотонапруги та вимірюванням пропускання. Встановлено, що ширина забороненої зони перовськітів залежить від співвідношення вихідних реагентів та розчинника, який використовується при синтезі. При визначенні ширини забороненої зони необхідно враховувати ефект Урбаха. Визначено характеристичні параметри ефекту Урбаха.

Для плівок органо-неорганічних перовськітів, отриманих при співвідношенні $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:1, 1:2$ і $1:3$ у розчиннику DMF ширина забороненої зони складає 1,59, 1,62 і 1,57 eV відповідно. При використанні розчинника DMSO та різного співвідношення вихідних реагентів ширина

забороненої зони плівок перовськітів складає 1,57 (1:1); 1,53 (1:2) та 1,54 eV (1:3). Показано, що плівки органо-неорганічного перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ мають велику порівняно з товщиною плівки довжину дифузії неосновних носіїв заряду, яка становить при використанні розчинника DMF 4,42 мкм (1:1), 1,19 мкм (1:2) та 4,75 мкм (1:3). Довжина дифузії неосновних носіїв заряду для плівок перовськітів, отриманих при використанні розчинника DMSO та співвідношення реагентів 1:1, 1:2 і 1:3 складає 1,20 мкм, 2,58 мкм та 1,61 мкм, відповідно. Встановлено, що спектральні залежності малосигнальної поверхневої фотонапруги є значно більш чутливими до мікроструктури і електронної структури в області краю поглинання, порівняно з оптичними спектрами пропускання. Визначено величину граничного значення густини струму короткого замикання для плівок, отриманих при різному співвідношенні $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в розчиннику DMF, DMSO.

Для плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отриманих при співвідношенні 1:2 у розчинниках DMF, DMSO визначено рухливість та густину носіїв заряду. Встановлено, що рухливість носіїв заряду в плівках перовськіту, отриманих в DMSO ($\mu = 67 \pm 5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) на порядок вища, ніж для плівок, отриманих при використанні розчинника DMF ($\mu = 9,1 \pm 0,7 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$). Визначено, що густина носіїв заряду становить $n = (3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ та $n = (2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ при використанні розчинника DMF та DMSO відповідно.

Ключові слова: структура перовськіту, мікроструктура, фазові перетворення, стійкість, електрофізичні властивості

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Belous A. Effect of non-stoichiometry of initial reagents on morphological and structural properties of perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / A. Belous, S. Kobylanska, O. V'yunov, **P. Torchyniuk**, V. Yukhymchuk, O. Hreshchuk // Nanoscale research letters. – 2019. – V.14, №4. – P. 1–9. (<https://doi.org/10.1186/s11671-018-2841-6>)

(Q2)

(Особистий внесок здобувача: одержання плівок органо-неорганічних перовськітів, вивчення морфології плівок, проведення рентгенівських досліджень, дослідження стійкості плівок, обробка результатів досліджень, участь у обговоренні результатів, підготовка рукопису статті).

2. **Торчинюк П.** Органо-неорганічний перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: морфологічні, структурні та фотоелектрофізичні властивості. / **П. Торчинюк**, О. В'юнов, О. Іщенко, І. Курдюкова, В. Власюк, В. Костильов, А. Білоус // Український хімічний журнал. – 2019. – Т.85, №9. – С. 31-41. (<https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.9.2019.31-41>)

(Особистий внесок здобувача: одержання плівок органо-неорганічних перовськітів, проведення досліджень мікроструктури, дослідження електрофізичних властивостей перовськітів, обробка результатів досліджень, участь у обговоренні результатів, підготовка рукопису статті).

3. Білоус А.Г. Одержання та властивості плівок органо-неорганічних перовськітів MAPbX_3 ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) для сонячних елементів (огляд). / А.Г. Білоус, О.О. Іщенко, О.І. В'юнов, **П.В. Торчинюк** // Теоретична та експериментальна хімія. – 2020. – Т.56, №6. – С. 333-357. (<https://doi.org/10.1007/s11237-021-09666-6>) **(Q3)**

(Особистий внесок здобувача: обробка та аналіз літературних джерел, обробка результатів досліджень, участь у обговоренні результатів, підготовка рукопису статті).

4. Kostylyov V.P. Synthesis and Investigation of the Properties of Organic-Inorganic Perovskite Films with Non-Contact Methods. / V.P. Kostylyov, A.V. Sachenko, V.M. Vlasiuk, I.O. Sokolovskyi, S.D. Kobylanska, **P.V. Torchyniuk**, O.I. V'yunov, A.G. Belous // Ukrainian Journal of Physics. – 2021. – V.66, №5. – P. 429-438. (<https://doi.org/10.15407/ujpe66.5.429>) **(Q4)**

(Особистий внесок здобувача: одержання плівок органо-неорганічних перовськітів, визначення параметрів елементарної комірки, дослідження електрофізичних властивостей перовськітів, обробка результатів досліджень, участь у обговоренні результатів, підготовка рукопису статті).

5. **Торчинюк П.В.** Вплив розчинника на стійкість та електрофізичні характеристики органо-неорганічних перовськітів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / **П.В. Торчинюк**, О.І. В'юнов, Л.Л. Коваленко, О.О. Іщенко, І.В. Курдюкова, А.Г. Білоус // Теоретична та експериментальна хімія. – 2021. – Т.57, №2. – С. 93-98. (<https://doi.org/10.1007/s11237-021-09679-1>) **(Q3)**

(Особистий внесок здобувача: одержання плівок органо-неорганічних перовськітів, проведення імпедансних досліджень плівок, дослідження стійкості перовськітів до дії вологи та опромінення, обробка результатів досліджень, участь у обговоренні результатів, підготовка рукопису статті).

6. Kostylyov V.P. Influence of the reagents' ratio on photoelectric and optical properties of perovskite films for photovoltaics / V.P. Kostylyov, A.V. Sachenko, I.O. Sokolovskyi, V.M. Vlasiuk, **P.V. Torchyniuk**, O.I. V'yunov, A.G. Belous, A.I. Shkrebtii. // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2021. – V.24, №3. – P. 295-303. (<https://doi.org/10.15407/spqeo24.03.295>) **(Q4)**

(Особистий внесок здобувача: одержання плівок органо-неорганічних перовськітів, дослідження мікроструктури, дослідження структурних та

електрофізичних властивостей перовськітів, обробка результатів досліджень, участь у обговоренні результатів, підготовка рукопису статті).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертаційної роботи:

7. **Torchyniuk P.V.** Influence of laser radiation on the degradation of films of organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$ perovskite / **P.V. Torchyniuk, V.O. Yukhymchuk, O.M. Greshchuk, S.D. Kobylianska, A.G. Belous** // 6th International conference “Nanotechnologies and Nanomaterials” (NANO-2018). – Kyiv. – August 27-30. – 2018. – P.569.

8. **Торчинюк П. В.** Вплив концентрації твердої фази на мікроструктурні властивості плівок органо-неорганічного перовскиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$ / **П. В. Торчинюк, С. Д. Кобилянська, А. Г. Білоус** // Збірник тез доповідей “XX Українська конференція з неорганічної хімії”. – Дніпро, Україна. – 17-20 вересня, 2018. – С. 110.

9. **Torchyniuk P.V.** Synthesis of nanosized organic-inorganic perovskite films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: effect of initial reagents ratio on formation and microstructure / **P.V. Torchyniuk, O.I. V'yunov, A.G. Belous** // Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, physics and technology of surface» and Workshop «Metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications». – Kyiv, Ukraine. – May 15-17, 2019. – P. 192.

10. **Torchyniuk P.V.** Composite structure «organic-inorganic perovskite – protective polymeric layer». / **P.V. Torchyniuk, O.I. V'yunov, A.G. Belous, I.V. Kurdyukova, O.O. Ishchenko** // «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики — ФМІЕ-2019». – Київ, Україна. – 13-15 травня, 2019. – С.37.

11. **Торчинюк П.В.** Синтез та властивості плівок органо-неорганічного перовскиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / **П.В. Торчинюк, О.І. В'юнов, О.О. Іщенко, В.О. Юхимчук, В.П. Костильов, А.Г. Білоус** // Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України. – Київ. – 30 травня, 2019. – С.14-15.

12. **Torchyniuk P.V.** Synthesis and degradation of organic-inorganic compounds / **P.V. Torchyniuk**, O.I. V`yunov, V.O. Yukhymchuk, O.M. Greshchuk, A.G. Belous // 7th International conference “Nanotechnologies and Nanomaterials” (NANO-2019). – Lviv. – August 27-30, 2019. – P.569.

13. Vlasiuk V.M. Structural, Photoelectrical and Optical Properties of the Organic-Inorganic Perovskites Investigated by Noncontact Methods / V.M. Vlasiuk, A.G. Belous, S.D. Kobylanska, V.P. Kostylyov, A.V. Sachenko, I.O. Sokolovskyi, **P.V. Torchyniuk**, O.I. V`yunov // XVII Freik international conference. – Ivano-Frankivsk. – May 20-25, 2019. – P. 123.

14. Kostylyov V.P. Synthesis and characterization of organic-inorganic perovskite with non-contact methods / V.P. Kostylyov, A.V. Sachenko, V.M. Vlasiuk, S.D. Kobylanska, **P.V. Torchyniuk** // X International Scientific Conference “Fundamental Basic of Nanoelectronics”. – Kharkiv-Odesa. – September 16-21, 2019. – P. 16-19.

15. Kostylyov V.P. Synthesis of perovskite films for photovoltaics: influence of the reagents' ratio on the material properties / V.P. Kostylyov, A.V. Sachenko, I.O. Sokolovskyi, V.M. Vlasiuk, **P.V. Torchyniuk**, O.I. V`yunov, A.G. Belous, A.I. Shkrebtii. // 37th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. – Lisbon. – September 7-11, 2020. – P. 673-677.

16. **Torchyniuk P. V.** Ways to increase the stability of organic-inorganic perovskites for solar energy / **P.V. Torchyniuk**, O.I. V`yunov, T.O. Plutenko, O.P. Fedorchuk, O.Z. Yanchevskii, A. G. Belous // Abstracts of III International Scientific and Practical Conference. – Kyiv, Ukraine. – November 22-24, 2020. – P.247-251.

17. **Torchyniuk P.V.** Synthesis and properties of organic-inorganic perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ using DMSO solvent and different ratio of initial reagents / **P.V. Torchyniuk**, O.I. Vyunov, T.O. Plutenko, B.S. Khomenko, A.G. Belous // I International Scientific Conference «Current problems of chemistry, materials science and ecology». – Lutsk. – May 12-14, 2021. – P. 130-132.