

PACS: 81.65.Cf

ISSN 1729-4428 (Print)

ISSN 2309-8589 (Online)

В. Г. Іваніцька, Є.В. Вержак, П.М. Фочук

Взаємодія PbCsBr_3 з розчинами системи диметилсульфоксид – етилацетат

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, Україна, v.ivanitska@chnu.edu.ua

Вивчено процес хіміко-динамічного полірування поверхні метал-галогенідного перовскіту PbCsBr_3 травниками на основі розчинів системи диметилсульфоксид – етилацетат (ДМСО-ЕА). Досліджено залежності швидкостей розчинення перовскіту від вмісту етилацетату у складі розчину травника. Аналіз якісних характеристик одержаної в результаті травлення поверхні здійснено за допомогою метода оптичної мікроскопії. Встановлено, що процес розчинення PbCsBr_3 у травниках системи ДМСО-ЕА відбувається за дифузійним механізмом. На основі одержаних результатів оптимізовано склади травильних розчинів та технологічні режими проведення хіміко-динамічного полірування монокристалів PbCsBr_3 . Модифіковані етилацетатом травники є перспективними для використання у технології перовскітних матеріалів у тому випадку, коли основною метою є повільне видалення поверхневого шару напівпровідника, а також одержання високоякісної, структурно-досконалої його поверхні.

Ключові слова: перовскіт, поверхня, швидкість травлення, хіміко-динамічне полірування, диметилсульфоксид, етилацетат, розчин.

Подано до редакції 26.08.2024; прийнято до друку 19.11.2024.

Вступ

Результати наукового пошуку дослідників у галузі оптоелектроніки, показують, що перовскітні матеріали характеризуються багатьма необхідними для цього напрямку властивостями: високою термічною стабільністю, гарними фотоелектричними властивостями, низькою вартістю [1-3]. Перовскіти різного хімічного складу (неорганічні, гібридні (органічно-неорганічні)), знайшли широке застосування в оптоелектронних пристроях, таких як сонячні батареї, світловипромінювальні прилади, радіаційні та фотодетектори і т.ін. [4, 5]. Відмічається, що неорганічні метал-галогенідні перовскіти (МГП) демонструють вищу хімічну стійкість порівняно із гібридними органічно-неорганічними. Це, очевидно, можна пояснити посиленням хімічних зв'язків між частинками кристалічної структури МГП у порівнянні зі слабшою хімічною взаємодією органічних компонентів у гібридних перовскітах. Тим не менш, багато недавніх досліджень показали, що питання

хімічної стабільності МГП все ж таки залишається досить актуальним і на даний час. Незважаючи на свою перспективність, неорганічні МГП піддаються деградації під впливом зовнішніх умов (температура, волога, освітлення), що суттєво впливає на продуктивність виготовлених із них пристроїв [6-8]. Причиною цього можуть бути як внутрішні так і поверхневі дефекти кристалічної структури перовскіту.

Процеси деградації в першу чергу відбуваються на поверхні матеріалу, тому вивчення методів обробки поверхні перовскітів, зменшення її хімічної активності, аналіз поверхневих станів МГП допоможе у одержанні якісного матеріалу із стабільними характеристиками. Саме якість і стабільність МГП відіграватиме вирішальну роль у створенні високоефективних перовскітних (оптоелектронних) пристроїв, які будуть достатньо довговічними в реальних умовах експлуатації.

Як і інші МГП, монокристалічний CsPbBr_3 характеризується достатньо вираженими

оптоелектронними властивостями. Висока рухливість носіїв заряду, велика довжина дифузії, високий коефіцієнт фотопоглинання, високе значення середнього атомного номера ($Pb-82$, $Cs-55$, $Br-35$) і велика ширина забороненої зони цезій пльомбум броміду дають змогу використовувати його в різноманітних пристроях включаючи детектори випромінювання різного походження (у тому числі гамма і рентгенівського), сонячні елементи, світло випромінювальні пристрої та інші [9-12]. Як і у випадку інших перовскітних матеріалів, надійна і безвідмовна робота пристроїв, створених на основі $CsPbBr_3$, багато в чому залежить від стану його поверхні. Тому метою нашого дослідження було розробити технологічні умови підготовки поверхні перовскіту $CsPbBr_3$, підібрати речовини придатні для всіх етапів обробки такого матеріалу, визначити склади розчинів, які можна застосовувати для одержання якісної поверхні МПІ $CsPbBr_3$.

I. Матеріали та методи

Зразки для досліджень вирізали із неорієнтованого монокристалічного злитку $CsPbBr_3$ у вигляді пластин круглої форми. На етапі попередньої обробки пластини механічно полірували із використанням олійних суспензій абразивних матеріалів. Для міжопераційної очистки використовували органічні розчинники (метанол (CH_3OH), ацетон (C_3H_6O), н-гексан (C_6H_{14}), толуен ($C_6H_5CH_3$)). Поліровані пластини розрізали на зразки меншого розміру. Після цього зразки клеїли неробочою стороною на кварцові підкладки за допомогою піщеїну.

Хімічну обробку проводили на пристрої хіміко-динамічного полірування, який забезпечує стабільні відтворювані гідродинамічні умови процесу обробки поверхні зразків. Кварцові підкладки фіксували у сконструйованому у формі диску тefлоновому тримачі такого пристрою. Швидкість обертання тefлонового тримача (диску) у травнику становила 90 об/хв. При визначенні стадії процесу, що обмежує швидкість розчинення перовскіту в цілому (лімітуючої стадії), швидкість обертання диску змінювали від 30 до 130 об/хв.

Швидкість травлення ($v_{mp.}$) визначали за зменшенням товщини зразка (товщини видаленого шару). Для цього проводили вимірювання товщини зразка до і після травлення за допомогою годинникового індикатора ИЧ 10.

Перед травленням зразки промивали безводним метанолом протягом 2 хвилин. Для травлення зразків використовували диметилсульфоксид (C_2H_6OS), диметилформамід (C_3H_7ON), етилацетат ($CH_3COOC_2H_5$). Промивку зразків після травлення проводили з використанням н-гексану. Всі реактиви, використані у роботі, були марки чда. Протравлені та промиті зразки сушили потоком стисненого сухого повітря.

Поверхню монокристалів після обробки фотографували за допомогою мікроскопа Leitz/Wetzlar Germany із вбудованою відеокамерою

MD-CP 250 зі збільшенням від $8\times$ до $16\times$.

II. Результати та їх обговорення

Якісну поліровану поверхню твердої кристалічної речовини можна одержати у тому випадку, коли процес видалення поверхневих шарів матеріалу відбувається із невеликою швидкістю. Ця умова є однією з головних при виборі складів розчинів для поліруючої обробки напівпровідникових матеріалів. Необхідно зауважити, що видалення поверхневого шару твердого тіла може відбуватись як при його розчиненні (без утворення нових речовин) так і у процесі хімічної взаємодії напівпровідника із компонентами травника (з утворенням продуктів реакції). Це може мати значний вплив на швидкість травлення матеріалу і на якість одержаної поверхні. Відповідно до цього, питання вибору складу травників і визначення швидкості травлення є одним із ключових в технології напівпровідникових матеріалів.

Універсальним розчинником для багатьох твердих неорганічних речовин, до яких належать і метал-галогенідні перовскіти, є вода. Проте, між $CsPbBr_3$ і водою відбувається не лише процес розчинення, але і хімічна взаємодія. Продуктами такої реакції є нерозчинні (малорозчинні) речовини, що у вигляді плівок осідають на поверхні кристалів і не можуть бути видалені навіть при її ретельному очищенні. Це не дає можливості використовувати у процесі підготовки якісної полірованої поверхні $CsPbBr_3$ води чи водних розчинів. Тому головними компонентами сумішей для обробки поверхні перовскітних матеріалів є, в основному, органічні речовини.

Відомо, що диметилсульфоксид (ДМСО) і диметилформамід (ДМФА) є гарними розчинниками по відношенню до $CsPbBr_3$ [13]. Тому на першому етапі нашого дослідження вивчали процес розчинення $CsPbBr_3$ саме у диметилсульфоксиді та диметилформаміді. Залежність товщини видаленого шару перовскіту (l) від часу витримки зразків у органічному розчиннику показано на рисунку 1.

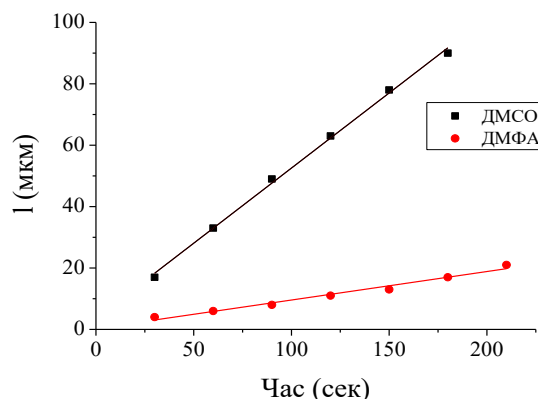


Рис. 1. Залежність товщини видаленого поверхневого шару $CsPbBr_3$ (l) від часу травлення у ДМСО і ДМФА ($T = 298K$).

Як видно з графіка, залежність товщини видаленого з поверхні перовскіту шару від часу

обробки в обох органічних розчинниках є лінійною. Із такої залежності розраховане середнє значення швидкості травлення зразків. У розчині ДМСО швидкість травлення CsPbBr₃ складала 29 мкм/хв, у розчині ДМФА – 6 мкм/хв. Мале значення швидкості травлення зразків у ДМФА є позитивною характеристикою з точки зору можливості його застосування для поліруючого травлення CsPbBr₃. Але, як показали результати дослідження, якість поверхні зразків після обробки їх диметилформамідом значно погіршувалась, тоді як обробка диметилсульфоксидом, хоч із більшою швидкістю, але давала кращий результат (рисунок 2).

Оскільки обробка поверхні перовскіту диметилформамідом призводить до значного погіршення її стану, то для наших подальших досліджень було використано диметилсульфоксид.

З метою зменшення швидкості травлення поверхні напівпровідникових матеріалів до складу травників часто вводять додатковий компонент, який хімічно не взаємодіє із матеріалом. У нашому дослідженні в якості такого компонента було використано етилацетат (ЕА). Вміст етилацетату в складі розчинів системи ДМСО – ЕА збільшували від 0 до 80 об.% (таблиця 1).

Залежність товщини видаленого шару перовскіту від часу травлення у розчинах різного складу показано на рисунку 3.

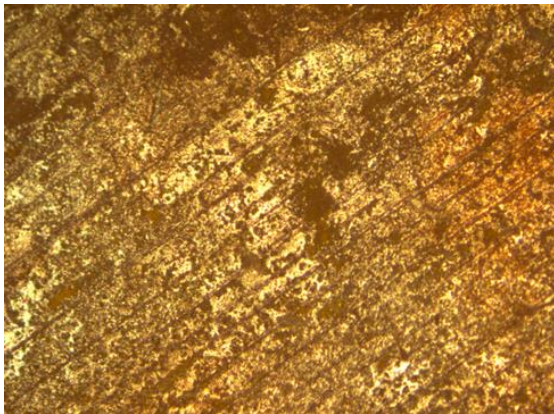
Як і у випадку диметилсульфоксиду, залежність товщини видаленого поверхневого шару CsPbBr₃ від часу травлення у розчинах системи ДМСО – ЕА є лінійною. Збільшення вмісту етилацетату у складі розчинів значно зменшує швидкість розчинення перовскіту від 23 мкм/хв у розчині складу 80 об.% ДМСО – 20 об.% ЕА до 4 мкм/хв в розчині 40 об.% ДМСО – 60 об.% ЕА. У розчині, вміст етилацетату у якому 80 об.% травлення перовскіту не відбувається, швидкість розчинення зменшується практично до

нульового значення. Поверхня зразка після обробки таким розчином втрачає блиск і вкривається білою плівкою, яку не вдається видалити при промиванні. У розчині із вмістом ЕА 60 об.% травлення відбувається повільно, але на поверхні зразків також з'являється біла плівка меншої інтенсивності. З цієї причини не можна вважати розчин такого складу придатним для поліруючого травлення поверхні перовскіту.

Додавання до диметилсульфоксиду 40 об.% етилацетату майже втричі зменшує швидкість травлення зразків у порівнянні із чистим ДМСО. При цьому якість одержаної поверхні не поступається якості поверхні зразків обробленим лише ДМСО. Отже розчини системи ДМСО – ЕА, у яких вміст ЕА не перевищує 40 об.% можна використовувати для поліруючого травлення CsPbBr₃ у тому випадку, коли процес розчинення потрібно проводити з невеликою швидкістю.

Для встановлення лімітуючої стадії процесу розчинення CsPbBr₃ у розчинах системи ДМСО – ЕА досліджена залежність швидкості травлення зразків (v_{mp}) від швидкості обертання диску (γ). Результати одержаної залежності, побудованої в координатах $v^{-1} - \gamma^{1/2}$ показано на рисунку 4.

Аналізуючи отримані графічні залежності швидкості травлення від швидкості перемішування розчину та враховуючи загальні принципи визначення стадій, що обмежують швидкість хімічної взаємодії, можна зробити висновок, що процес травлення CsPbBr₃ розчинами системи ДМСО – ЕА відбувається за дифузійним механізмом, оскільки прискорення швидкості перемішування травника веде до зростання швидкості розчинення в цілому і відповідні прямі екстраполюються до початку координат.



а



б

Рис. 2. Поверхня CsPbBr₃, оброблена ДМФА (а) і ДМСО (б). Час травлення 1 хв, Т = 298К.

Таблиця 1.

Склад розчинів для обробки поверхні CsPbBr₃

	Об'ємне співвідношення компонентів	Склад розчинів, об. %
ДМСО : ЕА	4 : 1	20 % розчин ЕА у ДМСО
ДМСО : ЕА	3 : 2	40 % розчин ЕА у ДМСО
ДМСО : ЕА	2 : 3	60 % розчин ЕА у ДМСО
ДМСО : ЕА	1 : 4	80 % розчин ЕА у ДМСО

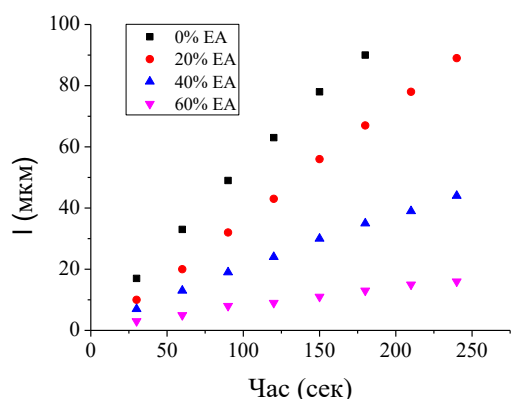


Рис. 3. Залежність товщини видаленого поверхнього шару $CsPbBr_3$ (l) від часу травлення у розчинах системи ДМСО – ЕА ($T = 298K$).

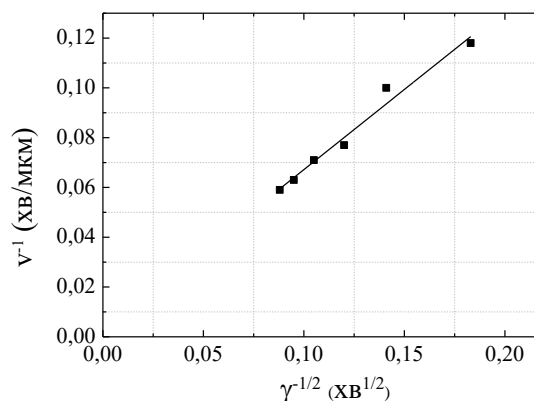


Рис. 4. Залежність швидкості травлення $CsPbBr_3$ від швидкості обертання диска в розчинах системи ДМСО – ЕА ($T = 298 K$).

Дифузійний механізм є одним із основних критеріїв при виборі складів травників, які виявляють поліруючі властивості щодо поверхні напівпровідника. Тому, враховуючи цей факт, можемо стверджувати, що деякі складі розчинів системи диметилсульфоксид – етилацетат є перспективними для одержання якісної, вільної від забруднень, полірованої поверхні $CsPbBr_3$.

Висновки

Надійна і безвідмовна робота електронних пристроїв, створених на основі МГП $CsPbBr_3$, залежить не лише від властивостей об'єму матеріалу, але і від стану його поверхні. З огляду на це, підготовка поверхні $CsPbBr_3$ є одним із критично важливих етапів технології перовскітних напівпровідникових матеріалів. Обробка поверхні $CsPbBr_3$ не може здійснюватись із використанням води чи водних розчинів, оскільки у цьому випадку відбувається хімічна взаємодія, в результаті якої утворюються нерозчинні або малорозчинні продукти. В нашій роботі для хімічного травлення $CsPbBr_3$ використано безводний диметилсульфоксид. На основі цього органічного розчинника розроблено серію нових поліруючих складів травників для хімічного полірування $CsPbBr_3$. Встановлено, що розчинення перовскіту у диметилсульфоксиді відбувається зі швидкістю 29 мкм/хв. Додавання до диметилсульфоксиду 20 і 60 об.% етилацетату призводить до зменшення швидкості розчинення

перовскіту до 23 мкм/хв і 4 мкм/хв, відповідно. Показано, що поліруючими властивостями щодо поверхні $CsPbBr_3$ володіють розчини, у яких вміст етилацетату у диметилсульфоксиді не перевищує 40 об.%. Лімітуючою стадією процесу розчинення $CsPbBr_3$ у розчинах системи диметилсульфоксид – етилацетат є дифузія, що вказує на перспективу використання їх для поліруючого травлення поверхні $CsPbBr_3$.

Подяка

Дослідження профінансоване Європейським Союзом в рамках проекту EURIZON, за грантовою угодою № 871072 (П. Фочук, В. Іваніцька, С. Вержаск).

Також ця робота була підтримана грантом Фонду Саймонса (номер гранту: 1290597).

Іваніцька В.Г. – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та експертизи харчової продукції Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича;

Вержаск Є.В. – кандидат хімічних наук, завідувач лабораторії кафедри хімії та експертизи харчової продукції Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича;

Фочук П.М. – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та експертизи харчової продукції Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича.

- [1] R. E. Beal, D. J. Slotcavage, T. Leijtens, A. R. Bowring, R. A. Belisle, W. H. Nguyen, G. F. Burkhard, E. T. Hoke and M. D. McGehee, *Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells*, J. Phys. Chem. Lett., 7(5), 746 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00002>.
- [2] Y. Zhou, Y. Zhao, *Chemical stability and instability of inorganic halide perovskites*, Energy Environ. Sci., 12 (5), 1495 (2019). <https://doi.org/10.1039/c8ee03559h>.
- [3] J. Yuan, A. Hazarika, Q. Zhao, X. Ling, T. Moot, W. Ma, J.M. Luther, *Metal halide perovskites in quantum dot solar cells: progress and prospects*, Joule, 4(6), 1160 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.04.006>.
- [4] W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R. H. Friend and A. K. Cheetham, *Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites*, Nat. Rev. Mater., 2, 16099 (2017); <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.99>.

- [5] Y. Zhao and K. Zhu, *Organic–inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications*, Chem. Soc. Rev., 45 (3), 655 (2016); <https://doi.org/10.1039/C4CS00458B>.
- [6] J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama, *Surface Properties of CH₃NH₃PbI₃ for Perovskite Solar Cells*, Acc. Chem. Res., 49(3), 554 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00452>.
- [7] Mike Pols, Tobias Hilpert, Ivo A.W. Filot, Adri C.T. van Duin, Sofía Calero, and Shuxia Tao *What Happens at Surfaces and Grain Boundaries of Halide Perovskites: Insights from Reactive Molecular Dynamics Simulations of CsPbI₃*, ACS Applied Materials & Interfaces, 14(36), 40841 (2022); <https://doi.org/10.1021/acsami.2c09239>.
- [8] J. Xue, R. Wang, & Y. Yang, *The surface of halide perovskites from nano to bulk*, Nat Rev Mater 5, 809 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0221-1>.
- [9] Y. He, M. Petryk, Z. Liu, D.G. Chica, I. Hadar, C. Leak, W. Ke, I. Spanopoulos, W. Lin, D.Y. Chung, B.W. Wessels, Z. He, and M.G. Kanatzidis, *CsPbBr₃ perovskite detectors with 1.4% energy resolution for high-energy γ -rays*, Nat. Photonics, 15, 36 (2021); <https://doi.org/10.1038/s41566-020-00727-1>.
- [10] Y. Duan, G. Zhao, X. Liu, J. Ma, S. Chen, Y. Song, X. Pi, X. Yu, D. Yang, Y. Zhang, and F. Guo, *Highly efficient and stable inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells via vacuum co-evaporation*, Appl. Surf. Sci., 562, 150153 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150153>.
- [11] Z. Liu, B. Sun, X. Liu, J. Han, H. Ye et al., *Efficient carbon-based CsPbBr₃ inorganic perovskite solar cells by using cu-phthalocyanine as hole transport material*, Nano-Micro Lett., 10, 34 (2018); <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0187-3>.
- [12] M.C. Yen, C.J. Lee, K.H. Liu, Y. Peng, J. Leng, T.H. Chang, C.C. Chang, K. Tamada, and Y.J. Lee, *All-Inorganic perovskite quantum dot light-emitting memories*, Nat. Commun., 12, 4460 (2021); <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24762-w>.
- [13] Bo Zhou, Dong Ding, Ye Wang, Shaofan Fang, Zexiang Liu, Jian Tang, Henan Li, Haizhe Zhong, Bingbing Tian, Yumeng Shi, *A Scalable H₂O–DMF–DMSO Solvent Synthesis of Highly Luminescent Inorganic Perovskite-Related Cesium Lead Bromides*, Adv. Optical Mater. 9(3), 2001435 (2021); <https://doi.org/10.1002/adom.202001435>.

V.G. Ivanitska, Ie.V. Verzhak, P.M. Fochuk

Interaction of PbCsBr₃ with solutions of the dimethyl sulfoxide – ethyl acetate system

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine, v.ivanitska@chnu.edu.ua

The process of chemical-dynamic polishing of the surface of metal-halide perovskite PbCsBr₃ by etchants based on solutions of the dimethyl sulfoxide – ethyl acetate (DMSO-EA) system has been studied. The dependences of the perovskite dissolution rates on the content of ethyl acetate in the etchant solution were investigated. The qualitative characteristics of the surface, obtained as a result of etching, were analyzed by optical microscopy. It has been established that the process of dissolution of PbCsBr₃ in the DMSO-EA etching solution is carried out by the diffusion mechanism. On the basis of the obtained results, the compositions of etching solutions and technological modes of chemical-dynamic polishing of PbCsBr₃ single crystals were optimized. The ethyl acetate-modified etching solutions are promising for use in the technology of perovskite materials when the main goal is to slowly remove the surface layer of the semiconductor and obtain a high-quality, structurally perfect surface.

Keywords: perovskite, surface, etching rate, chemical-dynamic polishing, dimethyl sulfoxide, ethyl acetate, solution.