

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, світловипромінювальні 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 МГП $CsPbBr_3$.

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 тефлоновому тримачі такого пристрою. Швидкість обертання тефлонового 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 ІЧ 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.

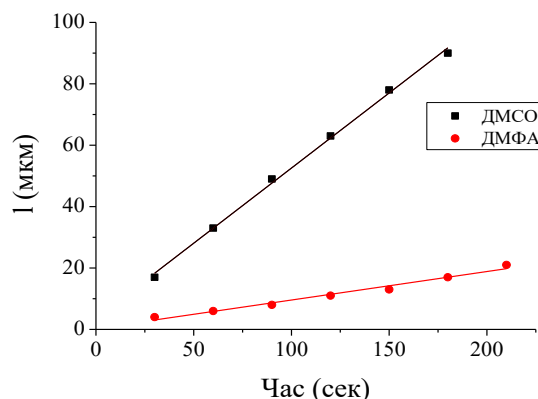


Рис. 1. Залежність товщини видаленого поверхневого шару $CsPbBr_3$ (l) від часу травлення у ДМСО і ДМФА ($T = 298K$).

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 CsPbBr_3 складала 29 мкм/хв, у розчині ДМФА – 6 мкм/хв. Малі значення швидкості травлення зразків у ДМФА є позитивною характеристикою з точки зору можливості його застосування для поліруючого травлення CsPbBr_3 . Але, як показали результати дослідження, якість поверхні зразків після обробки їх диметилформамідом значно погіршувалась, тоді як обробка диметилсульфоксидом, хоч і 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.

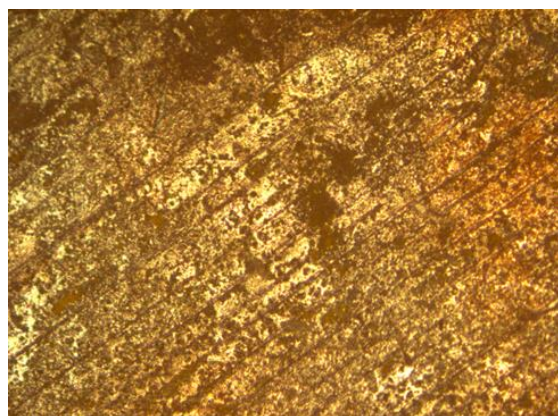
Як і у випадку диметилсульфоксиду, залежність товщини видаленого поверхневого шару CsPbBr_3 від часу травлення у розчинах системи ДМСО – ЕА є лінійною. Збільшення вмісту етилацетату у складі розчинів значно зменшує швидкість розчинення перовскіту від 23 мкм/хв у розчині складу 80 об. % ДМСО – 20 об. % 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 викривається 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 CsPbBr_3 у тому випадку, коли процес розчинення потрібно проводити з невеликою швидкістю.

Для встановлення лімітуючої стадії процесу розчинення CsPbBr_3 у розчинах системи ДМСО – ЕА досліджена залежність швидкості травлення зразків ($v_{\text{тр}}$) від швидкості обертання диску (γ). Результати одержаної залежності, побудованої в координатах $\gamma^{-1} - \gamma^{-1/2}$ 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 CsPbBr_3 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 CsPbBr_3 , оброблена ДМФА (а) і ДМСО (б). Час травлення 1 хв, $T = 298\text{K}$.

Таблиця 1.

Склад розчинів для обробки поверхні CsPbBr_3

	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

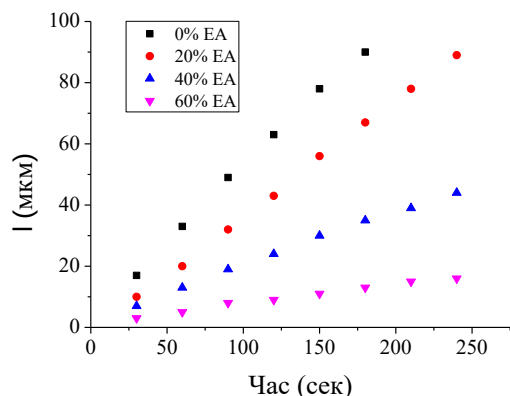


Рис. 3. Залежність товщини видаленого поверхневого шару CsPbBr_3 (l) від часу травлення у розчинах системи ДМСО – ЕА ($T = 298\text{K}$).

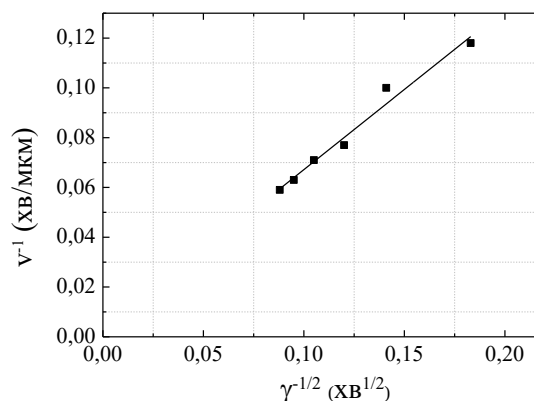


Рис. 4. Залежність швидкості травлення CsPbBr_3 від швидкості обертання диска в розчинах системи ДМСО – ЕА ($T = 298\text{ K}$).

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, Є. 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 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, Sofia Calero, and Shuxia Tao *What Happens at Surfaces and Grain Boundaries of Halide Perovskites: Insights from Reactive Molecular Dynamics Simulations of CsPbI_3* , 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, *CsPbBr_3 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 CsPbBr_3 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 CsPbBr_3 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 H_2O –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 PbCsBr_3 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 PbCsBr_3 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 PbCsBr_3 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 PbCsBr_3 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.

PACS: 81.65.Cf

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

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

Interaction of PbCsBr_3 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 PbCsBr_3 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 PbCsBr_3 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 PbCsBr_3 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.

Received 26 August 2024; Accepted 19 November 2024.

Introduction

The results of scientific research in the field of optoelectronics show that perovskite materials are characterized by many properties necessary for this field: high thermal stability, good photovoltaic properties, and low cost [1-3]. Perovskites of various chemical designs (inorganic, hybrid (organic-inorganic)) are widely used in optoelectronic devices such as solar cells, light-emitting devices, radiation and photodetectors, etc. [4, 5].

It is noted that inorganic metal-halide perovskites (MHPs) exhibit higher chemical resistance compared to hybrid organic-inorganic perovskites. This can obviously be explained by the strengthening of chemical bonds between the particles of the MHPs crystal structure compared to the weaker chemical interaction of organic components in hybrid perovskites. Nevertheless, many recent studies have shown that the issue of chemical stability of MHPs is still quite relevant at present. Despite their promise, inorganic MHPs are subject to degradation under the influence of external conditions (temperature, moisture, light), which significantly affects the

performance of devices made from them [6-8]. This can be caused by both internal and surface defects in the crystal structure of perovskite.

Degradation processes primarily occur on the surface of the material, so studying the methods of perovskite surface treatment, reducing its chemical activity, and analyzing the surface states of MHPs will help to obtain a high-quality material with stable characteristics. It is the quality and stability of MHPs that will play a crucial role in the creation of high-performance perovskite (optoelectronic) devices that will be sufficiently durable in real operating conditions.

Like other MHPs, single-crystal CsPbBr_3 is characterized by quite pronounced optoelectronic properties. High mobility of charge carriers, long diffusion length, high photoabsorption coefficient, high average atomic number (Pb-82, Cs-55, Br-35) and large band gap of cesium plumbum bromide make it possible to use it in various devices, including radiation detectors of various origins (including gamma and X-rays), solar cells, light emitting devices, and others [9-12].

As in the case of other perovskite materials, the

reliable and trouble-free operation of devices based on CsPbBr_3 largely depends on the condition of its surface. Therefore, the purpose of our study was to develop technological conditions for the preparation of the surface of CsPbBr_3 perovskite, to select substances suitable for all stages of processing such material, and to determine the composition of solutions that can be used to obtain a high-quality surface of MHPs CsPbBr_3 .

I. Materials and methods

The samples for the study were cut from a CsPbBr_3 ingot in the form of round plates. The plates were mechanically polished using oil suspensions of abrasive materials. Organic solvents (methanol (CH_3OH), acetone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), n-hexane (C_6H_{14}), toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)) were used for interoperative cleaning. The polished plates were cut into smaller samples. After that, the samples were glued to quartz substrates with the wrong side using wax.

The chemical treatment was carried out on a chemical-dynamic polishing device, which provides stable, reproducible hydrodynamic conditions for the surface treatment of samples. The quartz substrates were fixed in the disc-shaped Teflon holder of the device. The rotation speed of the Teflon holder (disc) in the etchant was 90 rpm. When determining the limiting stage of the dissolution process, this speed was varied from 30 to 130 rpm.

The etching rate ($v_{\text{etch.}}$) was determined by the decrease in sample thickness (thickness of the removed layer). For this purpose, the thickness of the sample was measured before and after etching using a clock indicator ICh 10.

Before etching, the samples were rinsed with anhydrous methanol for 2 minutes. Dimethyl sulphoxide ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$), dimethylformamide ($\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$), and ethyl acetate ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) were used to etch the samples. After etching, the samples were rinsed with n-hexane. All reagents were of p.a. grade. The etched and washed samples were dried with a stream of compressed dry air.

The surface of the single crystals after treatment was photographed using a Leitz/Wetzlar Germany microscope with a built-in MD-CP 250 video camera with a magnification of $8\times$ to $16\times$.

II. Results and discussion

A high-quality polished surface of a solid crystalline substance can be obtained when the process of removing the surface layers of the material is carried out at a low rate. This condition is one of the main ones when selecting solution compositions for polishing semiconductor materials. It should be noted that the removal of the surface layer of a solid can occur both during its dissolution and in the process of chemical interaction of the semiconductor with the components of the etchant. Accordingly, the issue of selecting the composition of etching agents and determining the etching rate is one of the key issues in the technology of semiconductor materials.

It is known that water is a universal solvent for many

solid inorganic substances. However, CsPbBr_3 and water undergo not only a dissolution process but also a chemical interaction. The products of this reaction are insoluble (poorly soluble) substances. These substances are deposited on the surface of crystals in the form of insoluble films and cannot be removed even after thorough cleaning. This makes it impossible to use water or aqueous solutions in the process of preparing a high-quality polished CsPbBr_3 surface. Therefore, the main components of mixtures for surface treatment of perovskite materials are mainly organic substances. It is known that dimethyl sulfoxide and dimethylformamide are good solvents for CsPbBr_3 [13]. Therefore, at the first stage of our study, we determined the dissolution rate of CsPbBr_3 in dimethyl sulfoxide (DMSO) and dimethylformamide (DMFA). The dependence of the thickness of the removed perovskite layer (l) on the time of exposure of the samples to the organic solvent is shown in Figure 1.

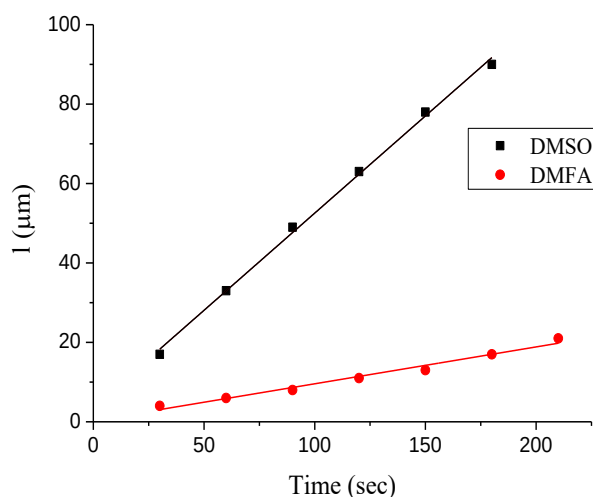


Fig. 1. Dependence of the thickness of the removed surface layer of CsPbBr_3 on the etching time in DMSO and DMFA ($T = 298\text{K}$).

The diagram shows that the thickness of the layer removed from the perovskite surface depends on the processing time in both organic solvents in a linear fashion. From this dependence the average value of the etching rate of the samples was calculated. In the DMSO solution, the etching rate of CsPbBr_3 was $29\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$, and in the DMFA solution – $6\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$. The low value of the etching rate of samples in DMFA is a positive characteristic in terms of the possibility of its use for polishing etching of CsPbBr_3 . However, the results of the study showed that the surface quality of the samples after treatment with dimethylformamide deteriorated significantly, while the treatment with dimethyl sulphoxide, although at a higher rate, gave a better result (Figure 2).

Since the treatment of the perovskite surface with dimethylformamide leads to a significant deterioration in its quality, dimethyl sulfoxide was used for our further studies.

In order to reduce the etching rate of the surface of semiconductor materials, an additional component that does not chemically interact with the material is often

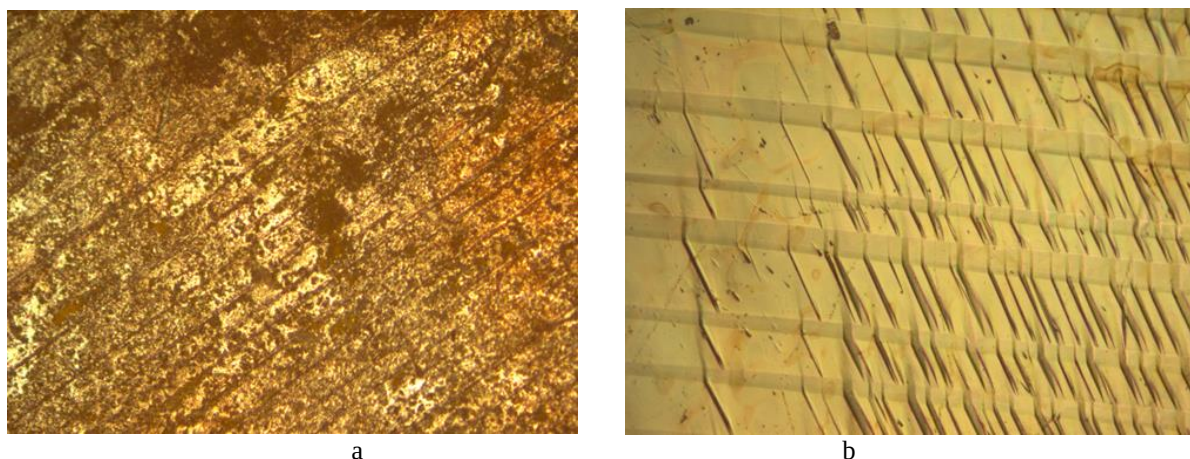


Fig. 2. CsPbBr₃ surface treated with DMFA (a) and DMSO (b). The etching time was 60 sec (T = 298 K).

introduced into the etchant composition. In our study, ethyl acetate (EA) was used as such component. The content of ethyl acetate in the solutions of the DMSO-EA system was increased from 0 to 80 vol. % (Table 1).

Table 1.

Composition of solutions of DMSO – EA system

	Volume ratio	Composition vol. %
DMSO : EA	4 : 1	20 % solution EA in DMSO
DMSO : EA	3 : 2	40 % solution EA in DMSO
DMSO : EA	2 : 3	60 % solution EA in DMSO
DMSO : EA	1 : 4	80 % solution EA in DMSO

The dependence of the thickness of the removed perovskite layer on the time of chemical treatment for the various compositions (Table 1) is shown in Figure 3.

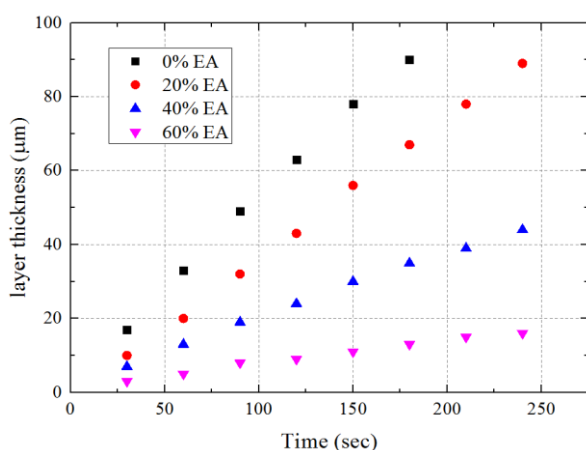


Fig. 3. Dependence of the thickness of the removed surface layer of CsPbBr₃ on the etching time in solutions of the DMSO-EA system (T = 298 K).

As with dimethyl sulfoxide (Fig.1), the corresponding dependence is linear. Increasing the ethyl acetate content in the solutions significantly reduces the perovskite dissolution rate from 23 $\mu\text{m}/\text{min}$ in a solution of 80 vol. % DMSO - 20 vol. % EA to 4 $\mu\text{m}/\text{min}$ in a solution of 40 vol.

% DMSO - 60 vol. % EA. In a solution containing 80 % ethyl acetate, etching of perovskite does not occur and the dissolution rate decreases to almost zero. The surface of the samples after treatment with this solution loses its lustre and is covered with a white film that cannot be removed by rinsing.

In the solution, containing 60 vol. % EA, slow etching occurs, but a white film of lower intensity also appears on the surface of the samples. For this reason, a solution of this composition cannot be considered suitable for polishing etching of the perovskite surface.

The addition of 40 vol. % ethyl acetate to dimethyl sulphoxide reduces the etching rate of the samples by almost three times compared to pure DMSO. At the same time, the quality of the surface obtained is not inferior to the surface quality of samples treated with DMSO alone. Therefore, it can be assumed that solutions of the DMSO-EA system, in which the content of EA does not exceed 40 vol. %, can be used for polishing etching of CsPbBr₃.

To determine the limiting stage of the CsPbBr₃ dissolution process in solutions of the DMSO-EA system, the dependence of the samples etching rate on the disc rotation speed (γ) was investigated. The results of the obtained dependence plotted in the coordinates $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ are shown in Fig. 4.

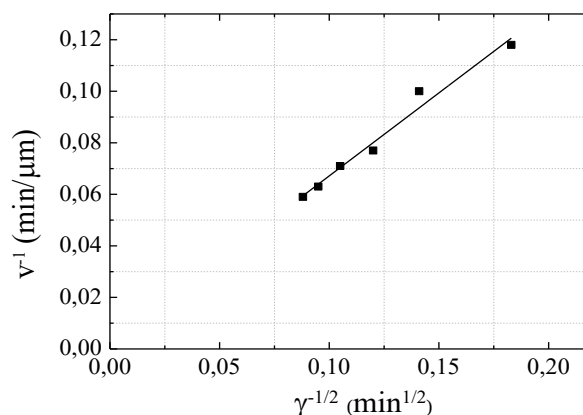


Fig. 4. Dependence of the CsPbBr₃ etching rate on the disc rotation speed in solutions of the DMSO-EA system (T = 298 K).

By analyzing the obtained dependences of the etching rate on the disc rotation speed and taking into account the general principles of determining the stages, limiting the rate of chemical interaction, it can be stated that the etching process of CsPbBr_3 by solutions of the DMSO–EA system occurs by the diffusion mechanism. Such conclusion can be made taking into account that the acceleration of the disc rotation speed in the etchant solution leads to an increase in the rate of samples dissolution in general, and the corresponding lines are extrapolated to the coordinate's origin.

The diffusion mechanism is one of the main criteria in the selection of etchant compositions that exhibit polishing properties on the semiconductor surface. Therefore, taking this fact into account, we can assert that some compositions of solutions of the dimethyl sulfoxide–ethyl acetate system are promising for obtaining a high-quality, contamination-free, polished surface of CsPbBr_3 .

Conclusions

Reliable and trouble-free operation of electronic devices based on CsPbBr_3 MHPs depends not only on the bulk properties of the material but also on the state of its surface. In view of this, the preparation of the CsPbBr_3 surface is one of the critical stages of the technology of perovskite semiconductor materials. The surface of CsPbBr_3 cannot be treated with water or aqueous solutions, as this would result in chemical interaction, which would produce insoluble or poorly soluble products. In our study, anhydrous dimethyl sulfoxide was used for CsPbBr_3 chemical etching. Based on this organic solvent, a series of new polishing compositions of etching

solutions for chemical polishing of CsPbBr_3 was developed. It was found that the dissolution of perovskite in dimethyl sulfoxide occurs at a rate of $29 \mu\text{m}/\text{min}$. The addition of 20 and 60 vol. % ethyl acetate to dimethyl sulfoxide leads to a decrease in the perovskite dissolution rate to $23 \mu\text{m}/\text{min}$ and $4 \mu\text{m}/\text{min}$, respectively. It has been shown that solutions with ethyl acetate content in dimethyl sulfoxide not exceeding 40 vol. % have polishing properties on the surface of CsPbBr_3 . The limiting stage of the process of CsPbBr_3 dissolving in solutions of the DMSO–EA system is diffusion. This indicates the prospect of using them for polishing etching of the CsPbBr_3 surface.

Acknowledgement

This study has received funding through the EURIZON project, which is funded by the European Union under grant agreement No.871072 (P. Fochuk, V. Ivanitska, Ie. Verzhak).

Also this work was supported by a grant from the Simons Foundation (Award Number: 1290597).

Ivanitska V.G. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Food Safety, Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University;

Verzhak Ie.V. – Candidate of Chemical Sciences, Head of the laboratory of the Department of Chemistry and Food Safety, Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University;

Fochuk P.M. - Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of the Department of Chemistry and Food Safety, Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University.

- [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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 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, Sofia Calero, and Shuxia Tao *What Happens at Surfaces and Grain Boundaries of Halide Perovskites: Insights from Reactive Molecular Dynamics Simulations of CsPbI_3* , 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, *CsPbBr_3 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 CsPbBr_3 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>.

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

Взаємодія PbCsBr₃ 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 PbCsBr₃ 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 PbCsBr₃ 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 PbCsBr₃. 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.