

УДК 548.55:548.58

СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТРИИОДИДОПЛОМБАТА(II) МЕТИЛАММОНИЯ

Е.С. Юданова¹, Т.А. Дуда¹, О.Е. Терещенко^{1,2}, О.И. Семенова¹¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: oisem@isp.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 27 апреля 2017 г.

Усовершенствована методика роста монокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ из насыщенных растворов в концентрированной иодистоводородной кислоте путем введения восстановителя (фосфорноватистой кислоты). Методом РСА подтверждена структура перовскита. Методами энергодисперсионной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено соответствие стехиометрии выращенных кристаллов соединению $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Изменение интенсивности фотолюминесценции в процессе измерения на воздухе показало, что кристаллы, синтезированные с использованием восстановителя, являются более устойчивыми во внешней среде при воздействии лазерного излучения, чем без него.

DOI: 10.26902/JSC20170813

Ключевые слова: синтез, рост кристаллов, фотолюминесценция, фотоэлектронная спектроскопия, солнечный элемент.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрос интерес к новому полупроводниковому материалу органоинеральному перовскиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (трииодидопломбата(II) метиламмония, ОМП). Этот материал благодаря сочетанию уникальных физических свойств (высокая подвижность носителей зарядов, оптимальная ширина запрещенной зоны, высокие коэффициенты поглощения излучения солнечного спектра, рентгеновского и γ -излучения, эффективная излучательная рекомбинация носителей зарядов) находит применение в разработке тонкопленочных солнечных элементов (СЭ) [1], светоизлучающих устройств [2, 3], датчиков рентгеновского и γ -излучения [4]. Впервые в качестве фотоактивного материала для СЭ органоинеральный перовскит (ОМП) был использован в 2009 г., КПД полученного СЭ составил ~3,5 %, но элементы быстро деградировали в среде электролита [5]. В 2013 г. группа профессора Майкла Гретцеля благодаря применению нового твердого дырочного проводника получила СЭ с эффективностью уже около 15 % [6], что по версии журнала Science было названо прорывным достижением года в физике. В результате активных исследований в 2015 г. рекордное значение эффективности СЭ составило 20,2 % [7]. Основной проблемой остается падение КПД из-за деградации слоев ОМП во внешней среде [8]. В настоящее время основные усилия исследователей направлены на усовершенствование методик синтеза ОМП с целью повышения стабильности материала в условиях атмосферы. Также актуальными и важными являются исследования физических свойств полупроводникового ОМП не только в форме поликристаллических пленок, но и в виде монокристаллов, что позволяет исключить влияние границ зерен на процессы рекомбинации носителей зарядов.

Известно несколько методик роста кристаллов трийодидоплюмбата(II) метиламмония: рост из пересыщенного раствора прекурсоров ОМП в концентрированной кислоте HI без восстановителя с понижением температуры раствора с 65 до 40 °С [9]; рост из насыщенного раствора γ -бутиралактона с повышением температуры раствора от 80 до 110 °С [10]; рост кристаллов из раствора γ -бутиралактона в парах антирастворителя дихлорметана [11]; рост из насыщенного раствора ОМП в среде концентрированной HI с восстановителем (фосфорноватистой кислотой) в температурном градиенте, достигаемом за счет нагрева дна емкости с раствором на масляной бане до 75° и охлаждения поверхности раствора воздухом из окружающей атмосферы [12]. В работах [9, 12] сообщается об образовании промежуточных гидратных структур $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температурах ниже 40 °С. Кристаллы, полученные в работах [10, 11], выращены с использованием в качестве растворителя γ -бутиралактона, который запрещен на территории РФ. Следует отметить, что электрофизические характеристики кристаллов, синтезированные в растворах γ -бутиралактона, заметно уступают значениям, полученным в работах [9, 12].

Нами был разработан новый способ роста кристаллов, основанный на комбинации методик из работ [9, 12], позволивший выращивать монокристаллы ОМП с понижением температур раствора до комнатных без образования гидратных структур, при этом синтезированные кристаллы были стабильны при хранении на воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ был проведен в три стадии. На первой стадии получали иодистый метиламмоний по реакции (1), для этого смешивали 25%-й водный раствор метиламина (0,28 М) с водным раствором HI (57 %), взятом в избытке (0,3 М). В раствор HI для стабилизации раствора предварительно добавляли H_3PO_2 (2 мас.%)



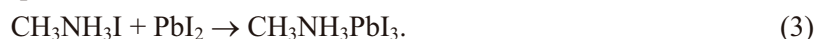
Синтез проводили при 0 °С с постоянным перемешиванием раствора в течение 2 ч. Полученный раствор высушивали при комнатной температуре на атмосфере в течение нескольких суток. Осадок промывали хлороформом квалификации ОСЧ.

Тригидрат ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в количестве 28 г растворяли в 100 мл водного раствора HI (57 %) с образованием осадка PbI_2 согласно реакции:



Далее в полученный раствор добавляли 12 г иодистого метиламмония, синтезированного по реакции (1).

Третья стадия проходила по реакции:



Полученный раствор выпаривали при температуре 65 °С при постоянном перемешивании в течение нескольких часов, затем постепенно охлаждали до комнатной температуры. Следует отметить, что образования промежуточных гидратных структур $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при снижении температуры раствора ниже 40 °С не происходило, в отличие от наблюдавшегося факта их образования в работах [9, 12]. Синтезированный порошок отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром.

Рост объемных кристаллов трийодидоплюмбата(II) метиламмония проводили из насыщенного раствора порошка ОМП при понижении температуры. В качестве растворителя использовали иодистоводородную кислоту HI. Важными для выбранной методики роста являются данные о температурной зависимости растворимости ОМП как в стабилизированном (2 % восстановителя H_3PO_2), так и нестабилизированном растворах HI. Данные о растворимости ОМП в нестабилизированной HI для интервала температур 60—67 °С опубликованы в [9]. Изучение растворимости ОМП в стабилизированной HI ранее не проводилось, поэтому нами были получены значения растворимости в расширенном температурном интервале, 45—65 °С. Насыщен-

ный раствор готовили путем растворения 38 г порошка ОМП в 100 мл стабилизированного 57%-го раствора HI при 65 °С в течение суток. В процессе роста температуру раствора контролируемо понижали от 65 до 21 °С с шагом 0,1° за 40 мин. Процесс роста длился в течение 12 суток. Полученные крупные кристаллы промывали диэтиловым эфиром и отжигали в обычной атмосфере при температуре 60° для улучшения качества поверхности кристалла.

Для сравнения нами также был проведен рост кристаллов МОП из нестабилизированного раствора HI. Насыщение проводили с помощью растворения порошка вещества в растворе HI при температуре 65 °С. Снижение температуры раствора проводили прецизионно с 65 до 45 °С с шагом 0,1° за 60 мин, так как при температуре ниже 40 °С наблюдали образование промежуточных гидратных структур в виде полупрозрачных желтых игольчатых кристаллов. Аналогичный ростовой процесс описан в статьях [9, 12].

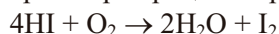
Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Cross Beam 1540XB фирмы ZEISS с энергодисперсионным детектором "Oxford X-Max" определяли элементный состав полученных кристаллов ОМП. Эксперименты по изучению состава кристаллов также проводили на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия) с полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9 и рентгеновским монохроматором FOCUS-500 (излучение AlK_{α} , $h\nu = 1486,74$ эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи (E_{cb}) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней стандартов $Au4f_{7/2}$ (84,00 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932,67 эВ). Энергию связи (ЭС) и полную ширину на полувысоте (ПШПВ) определяли с точностью 0,05 эВ. Структура кристаллов была исследована на дифрактометре X8 APEX Bruker (MoK-излучение, графитовый монохроматор). Расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [13]. Съемку спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводили при температуре 20 °С для кристаллов, выращенных из стабилизированного и нестабилизированного растворов HI. Первым этапом измеряли спектры ФЛ поверхности кристалла, находившейся длительное время в окружающей атмосфере, затем производили скол поверхности кристалла и вновь измеряли интенсивность ФЛ, получая сведения об ее изменении во времени. Для возбуждения второй гармоники ФЛ использовали излучение диодного лазера на основе GaN (длина волны 405 нм) с плотностью мощности 10 Вт/см². Спектры анализировали с помощью спектрометра, оснащенного CCD-камерой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработана новая методика выращивания кристаллов ОМП, позволившая получить монокристаллы размером 5×5 мм с хорошо выраженной огранкой (рис. 1). Предотвратить нежелательный процесс образования промежуточных гидратных структур кристаллов триiodидоплюмбата(II) метиламмония нам удалось путем введения восстановителя (фосфорноватистой кислоты H_3PO_2) в исходный раствор, используемый для роста кристаллов. Для объяснения наблюдаемого эффекта роста мы использовали данные работы [14], в которой рассмотрены кинетика и механизм химических превращений в растворах, содержащих H_3PO_2 . Здесь показано, что образующийся в растворе анион $(H_2PO_2)^-$ смещает равновесие реакции взаимодействия в сторону образования HI (реакция 4) и, взаимодействуя с иодом, образует диссоциированный анион фосфорной кислоты (реакция 5):



В нестабилизированном растворе процесс образования I_2 по реакции



является необратимым за счет выделения иода, и концентрация HI в растворе понижается.

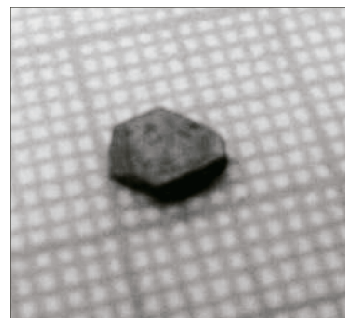


Рис. 1. Фотография одного из полученных кристаллов ОМП

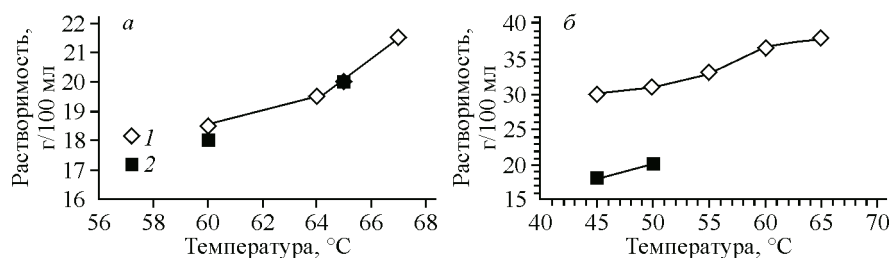


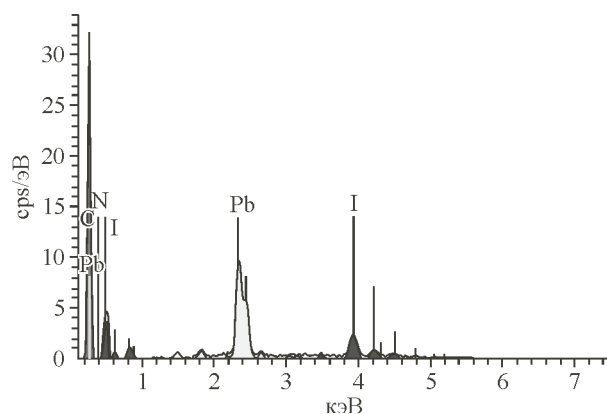
Рис. 2. Сравнение растворимости ОМП в HI (2) с данными из работы [9] (а); температурная зависимость растворимости ОМП в HI с H₃PO₂ (1) и в HI (2) (б)

Следует заметить, что использование фосфорноватистой кислоты в качестве восстановителя в работе [12] не дало положительного эффекта, потому что, по нашему мнению, рост проводили в открытом объеме при постоянной температуре раствора 75 °С, что приводило к испарению стабилизатора раствора и, как следствие, усилению эффекта разложения HI. Это и стало причиной реализации процесса роста нежелательных гидратных форм при температурах ниже 40 °С.

Использование добавок фосфорноватистой кислоты влияет и на растворимость ОМП в HI. Ранее в работе [9] была исследована растворимость ОМП в нестабилизированном растворе HI при температурах 60, 64, 65 и 67 °С, где количество растворенного вещества оценивали по весу прекурсора, введенного в раствор, что не вполне корректно.

Мы получили данные по растворимости ОМП в нестабилизированном растворе HI при температурах 60 и 65 °С такими же, как опубликованные ранее в [9] (рис. 2, а). Изучение растворимости ОМП в растворе HI с H₃PO₂ проводили при температурах 45, 50, 55, 60 и 65 °С. Обнаружено, что растворимость ОМП в стабилизированной HI почти в 2 раза выше, чем в нестабилизированной (см. рис. 2, б). Это, возможно, связано как с увеличением концентрации растворителя за счет предотвращения процесса разложения его на молекулярный иод и воду, так и с образованием иных химических форм свинца в растворе. Нелинейный характер кривой растворимости в стабилизированной H₃PO₂ (см. рис. 2, б) есть указатель наличия химического взаимодействия ионов, присутствующих в стабилизированном растворе, и, вероятнее всего, это взаимодействие связано с образованием более сложных иодидных комплексов свинца. Кроме того, введение фосфорноватистой кислоты меняет и химические равновесия на межфазной границе кристалл—раствор с возможностью селективной адсорбции анионов стабилизатора — H₂PO₃⁻ и H₂PO₄. Явление адсорбции, меняющее состояние поверхности, требует дальнейшего более тщательного изучения, что и планируется провести в ближайшее время.

Выращенные кристаллы были стехиометричные с составом CH₃NH₃PbI₃, согласно данным методов энергодисперсионной (ЭДС) (рис. 3) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На рис. 4 представлен обзорный РФЭ-спектр поверхности кристалла CH₃NH₃PbI₃. Следует отметить, что несмотря на длительное хранение образца на воздухе, на поверхности



обнаружено сравнительно малое количество кислорода (около монослоя). В отсутствие в спектрах химически сдвинутых компонент линий элементов, присущих оксидным формам, можно утверждать, что кислород в основном входит в состав адсорбированных молекул воды (или фосфорных анионов) на поверхности ОМП.

Рис. 3. Энергодисперсионный спектр кристаллов метиламмония трииодида свинца

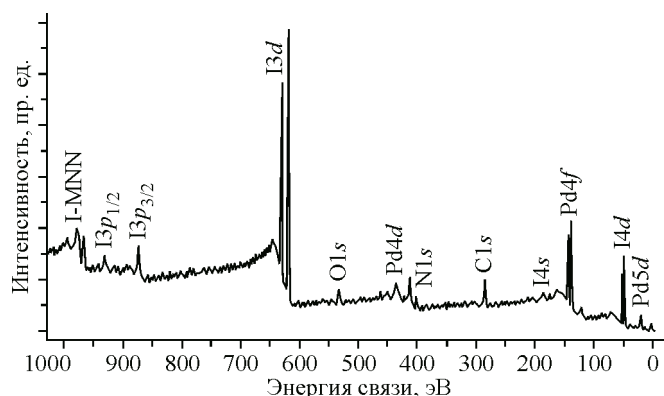


Рис. 4. Обзорный РФЭ-спектр поверхности монокристалла $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Методом рентгеновской дифракции установлено, что полученные кристаллы имеют пространственную симметрию $I4/mcm$, постоянные решетки $a = 8,8776(7)$, $b = 8,8776(7)$, $c = 12,6702(8)$ Å, $V = 998,56(17)$ Å³. Полученные кристаллографические характеристики подтверждают факт образования перовскита органоминерального соединения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, хорошо согласуясь с литературными данными банка CCDC [15]. Монокристалличность больших кристаллов не была доказана, хотя состояние развитой поверхности пяти миллиметровых кристаллов выглядело достаточно однородным при визуальном осмотре.

Химическую стабильность кристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ изучали, записывая спектры фотолюминесценции кристалла, находящегося в контакте с воздухом, в функции времени. На рис. 5, *a* приведена эволюция спектров ФЛ для кристалла, выращенного без восстановителя: рисунок ясно демонстрирует химическую активность кристалла в атмосфере, меняя интенсивность ФЛ при действии лазерного излучения. Значительное уменьшение интенсивности излучения ФЛ кристалла с увеличением выдержки на воздухе, вероятно, связано с взаимодействием поверхности кристалла с окружающей атмосферой (парами воды, кислородом), что, как следствие, приводит к изменению природы и толщины поверхностного слоя.

Такого эффекта не наблюдали для кристаллов, выросших из раствора HI с добавкой H_3PO_2 (см. рис. 5, *б*). Здесь изменение интенсивности ФЛ, полученной на свежесколотой поверхности, со временем имело более сложный характер: в течение первых пяти минут интенсивность ФЛ уменьшалась на 25 %, а при дальнейшей экспозиции практически не изменялась, хотя показывала тенденцию к увеличению. Это демонстрировало химическую стабильность кристалла в атмосфере и к воздействию лазерного излучения. Возможно, это явление связано с адсорбцией

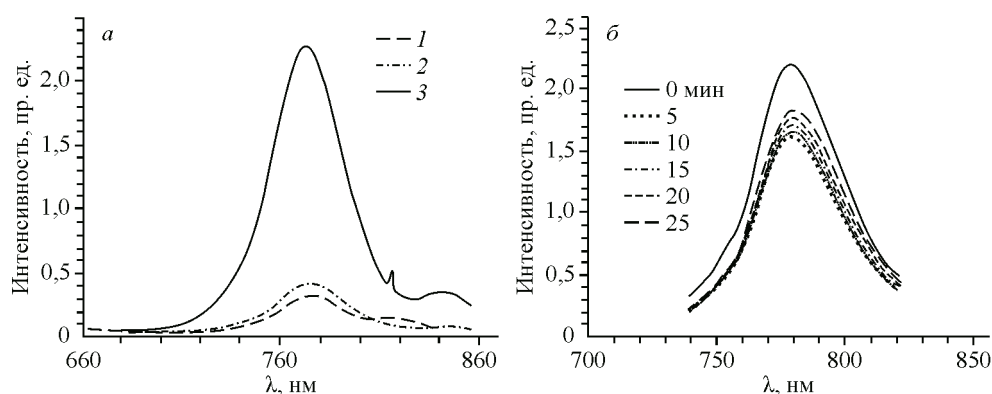


Рис. 5. Изменение во времени спектров ФЛ для кристаллов, выращенных из нестабилизированного раствора (1 — поверхность после хранения в течение месяца, 2 — экспозиция в течение 30 с, 3 — свежий скол) (*a*), зависимость спектров ФЛ для кристаллов, выращенных из стабилизированного раствора, от времени нахождения на воздухе (*б*)

или даже встраиванием продуктов окисления H_3PO_2 в некоторые грани кристалла в процессе роста.

Таким образом, мы показали, что использование H_3PO_2 приводит к важному выводу о поверхностной стабильности органоинерального перовскита под воздействием светового излучения. По положению пика ФЛ можно сделать вывод, что для обоих типов кристаллов ширина запрещенной зоны составляла 1,6 эВ, что согласуется с литературными данными [1]. Оба свойства являются критически важными в перспективе использования этого соединения в качестве СЭ. В дальнейшем мы планируем шире изучать свойства кристаллов, выращенных с использованием восстановителя.

ВЫВОДЫ

Разработана методика роста кристаллов трийодиодоплюмбата(II) метиламмония из водного раствора HI (57 %), стабилизированного фосфорноватистой кислотой H_3PO_2 (2 %), чья реальная стехиометрия и известный тип структуры определены методами РФЭС, ЭДС и рентгеновской дифракции. Методика позволяет выращивать кристаллы ОМП в диапазоне температур от 65 до 21 °С без образования побочного гидратированного продукта состава $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что добавление восстановителя (фосфорноватистой кислоты) увеличивает вдвое растворимость ОМП в водном растворе HI. Снятием спектров ФЛ показано, что ширина запрещенной зоны кристаллов составляет 1,6 эВ, и эта величина является наиболее оптимальной для материалов, используемых в фотовольтаике. Кристаллы, выращенные с использованием восстановителя, устойчивы при хранении на воздухе, что позволяет проводить исследования физических свойств этого полупроводникового материала без использования защитных покрытий.

Авторы выражают благодарность инженеру-исследователю Д.А. Пирязеву (лаборатория кристаллохимии ИХХ СО РАН) за проведение рентгеноструктурного эксперимента, а также ведущему инженеру А.А. Гузеву (ИФП СО РАН) за разработку оборудования для роста кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Green M.A., Ho-Baillie A., Snaith H.J. // *Nature Photonics*. – 2014. – **8**. – P. 506.
2. Li G., Tan Z.-K., Di D., Lai M.L., Jiang L., Lim J.H.-W., Friend R.H., Greenham N.C. // *Nano Lett.* – 2015. – **15**. – P. 2640.
3. Xiao Z., Kerner R.A., Zhao L., Tran N.L., Lee K.M., Koh T.-W., Scholes G.D., Rand B.P. // *Nature Photonics*. – 2017. – **11**. – P. 108.
4. Yakunin S., Dirin D.N., Shynkarenko Y., Morad V., Cherniukh I., Nazarenko O., Kreil D., Nauser T., Kovalenko M.V. // *Nature Photonic*. – 2016. – **10**. – P. 585.
5. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – **13**. – P. 6050.
6. Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. // *Nature*. – 2013. – **499**. – P. 316.
7. Yang W.S., Noh J.H., Jeon N.J., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S. // *Science*. – 2015. – **348**. – P. 1234.
8. Eperon G.E., Habisreutinger S.N., Leijtens T., Bruijns B.J., van Franeker J.J., deQuilettes D.W., Pathak S., Sutton R.J., Grancini G., Ginger D.S., Janssen R.A.J., Petrozza A., Snaith H.J. // *ACS Nano*. – 2015. – **9**. – P. 9380.
9. Dang Y., Liu Y., Sun Y., Yuan D., Liu X., Lu W., Liu G., Xia H., Tao X. // *Cryst. Eng. Comm.* – 2015. – **17**. – P. 665.
10. Saidaminov M.I., Abdelhady A.L., Murali B., Alarousu E., Burlakov V.M., Peng W., Dursun I., Wang L., He Y., Maculan G., Goriely A., Wu T., Mohammed O.F., Bakr O.M. // *Nat. Commun.* – 2015. – **6**. – P. 7586.
11. Shi D., Adinolfi V., Comin R., Yuan M., Alarousu E., Buin A., Chen Y., Hoogland S., Rothenberger A., Katsiev K., Losovyj Y., Zhang X., Dowben P.A., Mohammed O.F., Sargent E.H., Bakr O.M. // *Science*. – 2015. – **347**. – P. 519.
12. Dong Q., Fang Y., Shao Y., Mulligan P., Qiu J., Cao L., Huang J. // *Science*. – 2015. – **347**. – P. 967.
13. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
14. Griffith R.O., McKeown A. // *Trans. Faraday Soc.* – 1940. – **36**. – P. 752.
15. Allen F.H. // *Acta Crystallogr.* – 2002. – **B58**, N 3-1. – P. 380 – 388.