

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.65-36'175

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО
ПЕРОВСКИТА MAPbI_3 ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ PbI_2
С РЕАКЦИОННЫМИ ПОЛИИОДИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ

© 2021 г. Н. Н. Удалова^а, А. С. Тутанцев^а, С. А. Фатеев^а, Е. А. Жаренова^а, Н. А. Белич^а,
Е. М. Немыгина^а, А. В. Рябова^б, Е. А. Гудилин^{а, в}, А. Б. Тарасов^{а, в, *}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^бИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

^вМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: Alexey.bor.tarasov@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.04.2020 г.

После доработки 25.05.2020 г.

Принята к публикации 30.05.2020 г.

Исследованы стадии формирования органо-неорганического галогенидного перовскита MAPbI_3 из реакционных полииодидных расплавов метиламмония при взаимодействии с пластинчатыми кристаллами PbI_2 при комнатной температуре. Установлено, что основным механизмом кристаллизации перовскита в указанных условиях является локальное растворение свинецсодержащего предшественника и кристаллизация гомогенно формирующихся зародышей. Содержание иода в реакционной смеси выступает в качестве важнейшего параметра контроля скорости и глубины протекания конверсии PbI_2 , что может быть использовано для разработки новых подходов к получению светопоглощающих слоев солнечных батарей с управляемой морфологией покрытия.

Ключевые слова: органо-неорганические свинец-галогенидные перовскиты, полииодидные расплавы, механизм кристаллизации, конверсия, перовскитные солнечные элементы

DOI: 10.31857/S0044457X21020203

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время весьма актуальными являются разработки тонкопленочных солнечных элементов нового поколения с использованием гибридных органо-неорганических перовскитоподобных соединений на основе сложных галогенидов свинца. Указанные соединения имеют состав ABX_3 , где A^+ – органический или неорганический однозарядный катион (метиламмоний – MA^+ и др.), B^{2+} – катион металла (чаще всего Pb^{2+}), X^- – галогенид-анион (I^- , Br^-) [1], а солнечные элементы на их основе характеризуются потенциально более низкой стоимостью и простотой производства по сравнению с доминирующими сегодня на рынке кремниевыми солнечными элементами [2]. При этом перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) демонстрируют высокие КПД (до 25.2% [3]), величины которых существенно превышают КПД органических (17.4%) и сенсibilизированных красителем “ячеек Гретцеля” (12.3%) [4]. Это связано с уникальными свойствами перовскитного светопоглощающего материала [5], а именно: с

высокой оптической плотностью ($\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ [6]), оптимальной шириной запрещенной зоны и возможностью ее варьирования в широких пределах [7], большой длиной свободного пробега носителей заряда (от 100 нм [8] до 1 мкм [9]) и высокой толерантностью материала к дефектам [10], что позволяет достичь больших значений плотности тока и напряжения, генерируемых ПСЭ.

Известно большое количество методов синтеза органо-неорганических свинец-галогенидных перовскитов, среди которых доминируют растворные технологии благодаря своей простоте, низкой стоимости и масштабируемости [11, 12]. Однако серьезным препятствием к масштабному технологическому нанесению тонких пленок перовскита растворным методом из стандартных апротонных растворителей (диметилсульфоксида и диметилформамида) является формирование разнообразных кристаллосольватов с молекулами растворителя [13, 14], которые зачастую ведут к ухудшению морфологии и качества пленок перовскитов [15, 16]. Двухстадийные методы синтеза, основанные на нанесении тонкой пленки сви-

не содержащего соединения (чаще всего PbI_2 , но также используются Pb , PbO , $Pb(CH_3COO)_2$ и др.) и ее последующей конверсии молекулами иодида метиламмония (МАИ) в перовскит $MAPbI_3$, позволяют избежать побочного процесса образования кристаллосольватов, но требуют точного контроля скорости и полноты протекания реакции: $MAI + PbI_2 \rightarrow MAPbI_3$ [17]. Конверсию иодида свинца можно проводить как в газовой фазе методом вакуумного термического напыления МАИ, так и в растворе МАИ в подходящем растворителе, например в изопропанол. В первом случае конверсия осложнена неравномерным распределением паров МАИ в вакуумной камере и частичным разложением органического галогенида [18]. Растворная конверсия PbI_2 является более простым методом, реализуемым в любых лабораторных условиях. В данном случае скорость и глубина протекания конверсии зависят от начальных условий – концентрации МАИ, температуры, химической природы прекурсора свинца, а также времени взаимодействия [17]. Зачастую неоптимальные условия конверсии приводят к образованию в финальных пленках примесных фаз МАИ или PbI_2 [19] и дефектам упаковки [20], что ухудшает функциональные свойства светопоглощающего материала, и данный метод практически неприменим для получения крупнокристаллических и монокристаллических пленок перовскита [21].

В последнее время получает развитие принципиально новый подход к синтезу органо-неорганических перовскитов, основанный на конверсии свинецсодержащих соединений реакционными полииодидными расплавами (РПР) метиламмония MAI_x и/или формамидиния FAI_x [22]. Конверсия металлического свинца (или солей свинца) полииодидным расплавом MAI_3 не требует использования растворителей и протекает без побочных процессов согласно реакции: $Pb + MAI_3 \rightarrow MAPbI_3$. При этом скорость данного процесса в несколько раз превышает аналогичную скорость конверсии свинца раствором МАИ в изопропанол [23], а размер кристаллов перовскита достигает нескольких микрометров [22]. Данным методом удалось получить ПСЭ с КПД более 17% [24], а также перовскитный модуль площадью 100 см² [25]. Реакционные полииодидные расплавы и их растворы позволяют также получать текстурированные тонкие пленки перовскита методом графоэпитаксии в замкнутом пространстве [26], что открывает путь к разработкам методики роста монокристаллических пленок органо-неорганического перовскита с улучшенными функциональными характеристиками.

Для практического внедрения указанных методов получения органо-неорганических перовскитов с использованием РПР и их масштабирования необходимо понимание механизма кристалли-

зации перовскита из полииодидных расплавов. Использование в качестве модельного объекта (предшественника) пластинчатых кристаллов иодида свинца с преимущественной ориентацией $\langle 001 \rangle$ позволяет проводить анализ процесса конверсии PbI_2 в условиях минимального количества дефектов и микронапряжений в прекурсор, а также с максимально близкими значениями свободной энергии поверхности монокристаллических пластинок PbI_2 в ансамбле. Аналогичное исследование механизма конверсии монокристаллических пластинок PbI_2 при использовании растворов МАИ в изопропанол, а также паров МАИ в вакууме было проведено в [23]. Авторы этой работы выявили различия в процессах конверсии PbI_2 . В растворе наблюдается преимущественно ориентированный рост $MAPbI_3$ в направлении $\langle 202 \rangle$ через эволюцию плоскости (001) иодида свинца; в газовой фазе, напротив, не наблюдается выраженной ориентации кристаллов $MAPbI_3$, что авторы [23] связывают с избыточной кинетической энергией ионов MA^+ и I^- в условиях газофазной конверсии.

В настоящей работе проведен анализ процесса конверсии монокристаллических пластинок PbI_2 реакционным полииодидным расплавом MAI_x разной стехиометрии при комнатной температуре, а также рассмотрено влияние разбавления РПР на характер, скорость и глубину протекания конверсии иодида свинца в органо-неорганический перовскит.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пластинчатых кристаллов PbI_2 проводили путем контролируемого охлаждения пересыщенного водного раствора PbI_2 на предварительно очищенных стеклянных подложках. Виалу с раствором и подложкой нагревали до 90°C, после чего охлаждали до комнатной температуры для протекания кристаллизации. Для предотвращения образования $PbI(OH)$ раствор подкисляли уксусной кислотой до $pH < 4$. В результате на подложках формировался ансамбль пластинок PbI_2 размером от 10 до 50 мкм и толщиной < 1 мкм. После этапа кристаллизации подложку промывали изопропанолом (ИПС) и сушили в токе инертного газа.

Конверсия пластинок PbI_2 полииодидным расплавом или раствором РПР в ИПС. Реакционный полииодидный расплав MAI_x ($x = 3, 5, 6, 6.5, 7$) готовили путем смешивания порошков иодида метиламмония (МАИ) и кристаллического иода (I_2) в необходимых пропорциях в стеклянных виалах при комнатной температуре. Для гомогенизации смеси расплав непрерывно перемешивали на маг-

нитной мешалке в течение нескольких часов. Для этих целей применяли также ультразвуковую ванну.

В ряде случаев использовали раствор РПР в ИПС. Для этого брали предварительно осушенный молекулярными ситами изопропанол. Количество ИПС рассчитывали относительно массы МАИ: 5 и 10 мг/мл (0.029 и 0.059 моль/л соответственно). Для исследования структуры расплава в зависимости от концентрации ИПС в РПР методом спектроскопии КР использовали добавки спирта для достижения концентрации РПР от 0.07 до 7.3 моль/л.

Конверсию пластинок PbI_2 проводили в открытой и закрытой конфигурации. В первом случае расплав или смесь РПР-ИПС накапывали на подложку с пластинками PbI_2 , по истечении заданного времени взаимодействия подложку промывали большим количеством охлажденного безводного изопропанола. В случае закрытой системы каплю РПР прижимали сверху предметным стеклом, ограничивая тем самым испарение иода и сопутствующее изменение стехиометрии МАИ- I_2 в ходе конверсии.

Методы исследования. Фазовый состав порошкообразных образцов анализировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker Advance D8 (Германия) в геометрии Брегга-Брентано (CuK_{α} -излучение). Анализ морфологии проводили при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Zeiss Supra 40 (Германия), оснащенного энергодисперсионным детектором X-max 80 (Oxford) для исследования образцов методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Люминесцентное картирование проводили с использованием лазерного сканирующего конфокального микроскопа LSM-710 (Carl Zeiss Microscopy, Германия). Возбуждение люминесценции осуществляли лазером с длиной волны 458 нм. Для получения двухцветных изображений люминесценцию регистрировали в диапазонах 470–590 нм (зеленый канал) и 620–760 нм (красный канал). Анализ структуры РПР и его смеси с ИПС проводили методом спектроскопии комбинационного рассеяния на спектрометре Renishaw InVia (Англия) при использовании лазерного излучения 514.5 или 633 нм и длиннофокусного 50-кратного объектива. Мощность лазера составляла 10% от максимальной, время накопления сигнала в каждой точке 30 с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе рассмотрена модельная система на основе органо-неорганического перовскита $MAPbI_3$, где фаза PbI_2 является основной фазой-предшественником в процессе кристаллизации перовскита разными методами (газофазный синтез, конверсия Pb раствором МАИ

и др.). Согласно ранее опубликованному изотермическому сечению трехкомпонентной фазовой диаграммы $Pb-MAI-I_2$ при комнатной температуре [22], смешение перовскита с иодом приводит к смещению фигуративной точки состава в сторону двух- и трехфазных полей, для которых кристаллический PbI_2 и жидкий полииодидный расплав MAI_x являются равновесными фазами (рис. 1а). При этом происходит перекристаллизация органо-неорганического перовскита [27], что хорошо видно на микрофотографиях (рис. 1б) по образованию кубических кристаллов перовскита размером ~ 10 мкм из исходной пленки, состоящей преимущественно из нитевидных кристаллов. Как видно из фазовой диаграммы, добавление в систему достаточного количества иода (точка 2 на диаграмме) позволяет перейти в область равновесия между твердым PbI_2 и жидким РПР состава $\sim MAI_7$. Использование данной смеси в качестве исходной при синтезе $MAPbI_3$ позволяет избавиться от исходной примеси перовскитной фазы, а также ввести дополнительный параметр (количество иода в системе), влияющий на скорость и глубину протекания конверсии иодида свинца в ходе постепенного изменения стехиометрии MAI_x . В сравнении со стандартным подходом к конверсии PbI_2 раствором МАИ в ИПС наличие дополнительного параметра для контроля конверсии иодида свинца полииодидным расплавом является несомненным преимуществом с точки зрения оптимизации методик синтеза материалов на основе гибридного перовскита.

Процесс удаления иода из РПР, находящегося в контакте с PbI_2 , происходит самопроизвольно при комнатной температуре в условиях открытой системы. Эффективным способом удаления иода является также селективная экстракция неполярным растворителем (тетрахлористым углеродом, гептаном и др.). Во всех случаях после полного удаления избытка иода, что соответствует движению от точки 2 до точки 1 на сечении фазовой диаграммы (рис. 1а), образуется однофазный перовскит $MAPbI_3$ без примесей PbI_2 или МАИ (рис. 2).

Результаты взаимодействия РПР с PbI_2 и другими соединениями свинца напрямую зависят от содержания иода в расплаве согласно равновесной реакции $PbI_2 + MAI_x \rightleftharpoons MAPbI_3 + (x-1)I_2$. На рис. 3 приведены сравнительные РЭМ-микрофотографии пластинок PbI_2 после выдержки в течение 30 с в РПР с разным содержанием иода. Эксперимент проводили в закрытой системе без самопроизвольного испарения иода. Согласно полученным данным, полная конверсия PbI_2 в перовскит протекает только при взаимодействии с РПР в диапазоне составов MAI_5-MAI_3 . В пользу этого свидетельствуют кубическая форма кристаллов и соотношение $I : Pb = 2.97$, соответствующее

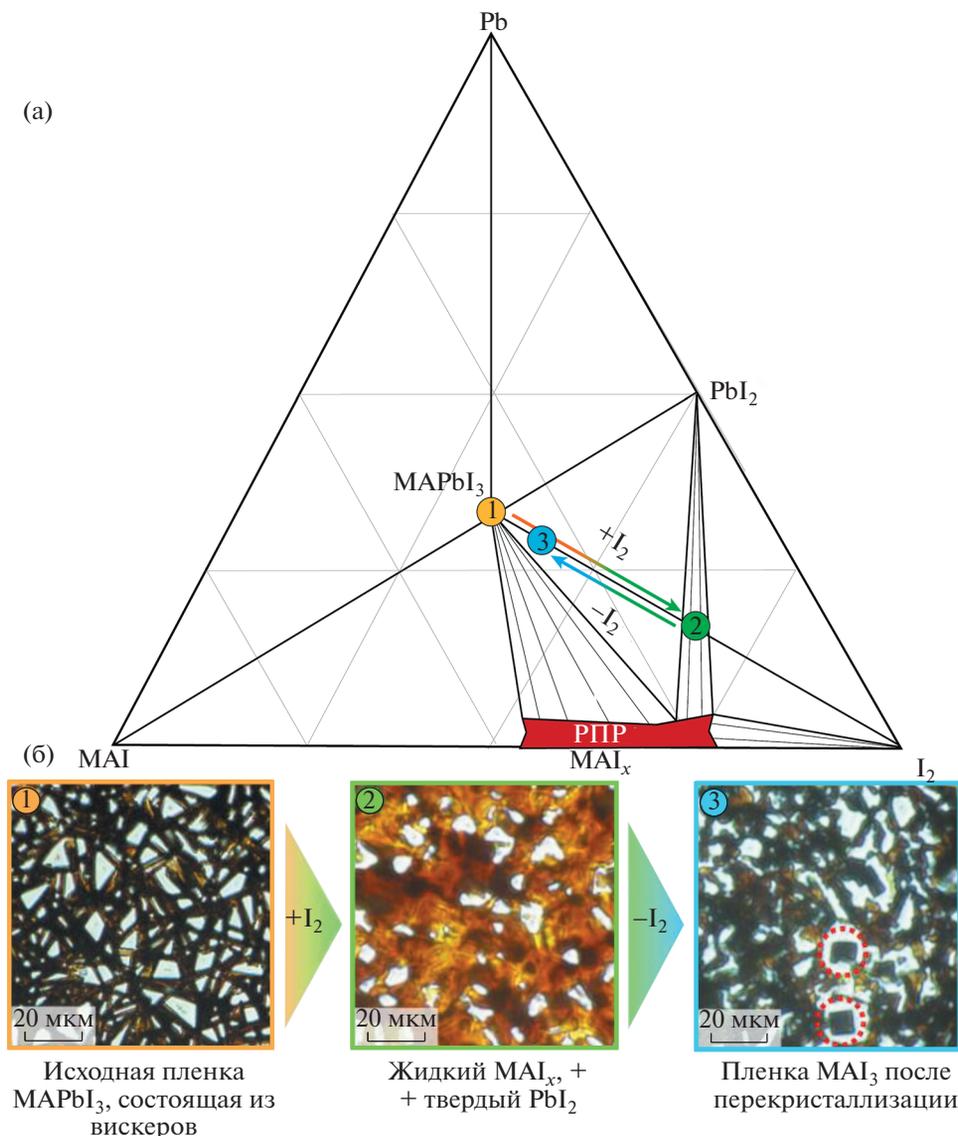


Рис. 1. Изотермическое сечение (298 К) трехкомпонентной фазовой диаграммы Pb–MAI–I₂ (а); оптические микрофотографии пленки перовскита MAPbI₃ до (1), во время (2) и после (3) воздействия парами иода (б). Все три стадии обозначены на сечении фазовой диаграммы соответствующими точками.

ющее стехиометрии MAPbI₃, по данным РСМА. Увеличение содержания иода в РПП до MAI₆ приводит к сдвигу равновесия в сторону реагентов, в результате чего конверсия иодида свинца протекает частично с локальным образованием зародышей перовскита (соотношение I : Pb = 2.27). Дальнейшее увеличение содержания иода полностью останавливает конверсию PbI₂, сохраняя гексагональную форму частиц и соответствующее соотношение I : Pb ≈ 2. На микрофотографии пластин после MAI_{6,5} видны следы частичного растворения PbI₂ преимущественно по краям частиц. По проведенным оценкам, растворимость свинца и его продуктов (PbI₂, MAPbI₃) в РПП при комнатной температуре составляет ~0.5 мол. %

(~0.04 моль/л свинца в MAI₇ и 0.035 моль/л свинца в MAI₃).

Описанную выше зависимость скорости и глубины протекания конверсии PbI₂ в перовскит от содержания иода в РПП можно объяснить высоким энтропийным вкладом жидкой фазы в свободную энергию системы при малой энергии формирования перовскитной фазы, находящейся в равновесии с расплавом. При этом переход катионов метиламмония из фазы перовскита в расплав необходим для стабилизации полииодидного расплава. Обогащение РПП иодом усиливает этот процесс. Рассматриваемую ситуацию можно представить как “разбавление” MAI в РПП, где роль “растворителя” играет I₂, формирующий

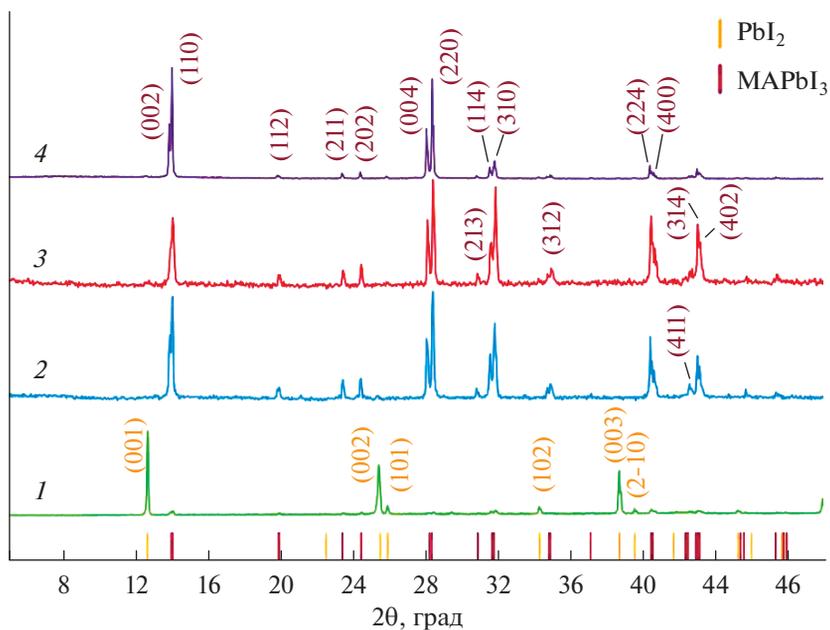


Рис. 2. Дифрактограммы твердой фазы до испарения иода (1) (соответствует точке 2 на сечении фазовой диаграммы рис. 1) и после удаления иода при 25°C (2), при 100°C (3) и путем экстракции иода в неполярный растворитель CCl_4 (4). В скобках на рисунке приведены индексы Миллера для тетрагональной структуры перовскита (бордовый цвет) и гексагональной структуры PbI_2 (оранжевый цвет).

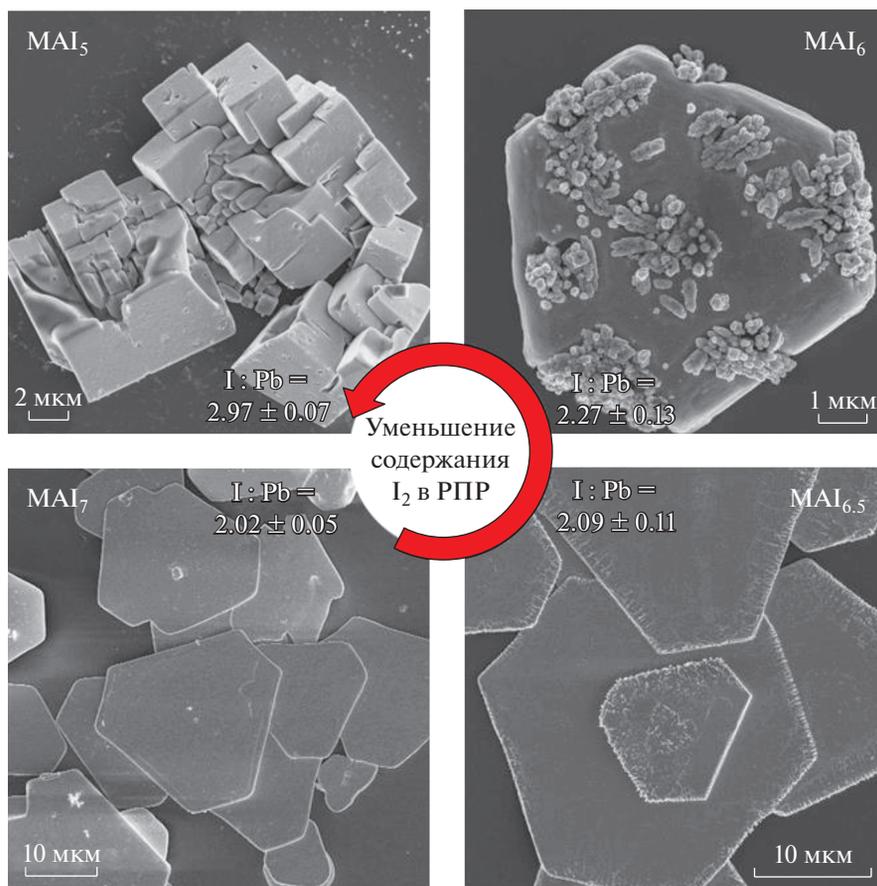


Рис. 3. Микрофотографии образцов PbI_2 после выдержки в течение 30 с в РПП разного состава в закрытой системе. Соотношение I : Pb, определенное методом РСМА, указано для каждого образца.

Таблица 1. Уравнения ключевых химических равновесий

Равновесие	Среда	Константа
$\text{PbI}_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$	Изопропанол	$\text{ПР}^{(\text{ипс})}$
$\text{Pb}^{2+} + (2+x)\text{I}^- \leftrightarrow [\text{PbI}_{2+x}]^{x-}$	Раствор I^- в изопропаноле/РПР	$K^{(\text{ипс})}/K^{(\text{РПР})}$
$\text{PbI}_2 + x\text{I}^- \leftrightarrow [\text{PbI}_{2+x}]^{x-}$	Раствор I^- в изопропаноле/РПР	$K = K/\text{ПР}$
$[\text{I}_3]^- \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{I}^-$	Раствор РПР в изопропаноле/РПР	$K_{\text{diss}}^{(\text{ипс})}, K_{\text{diss}}^{(\text{РПР})}$

пространственную сетку благодаря слабым водородным связям $\text{NH}\cdots\text{I}$ и галоген-галогенным связям внутри полийодид-анионов [28]. В сравнении с высоким энтропийным вкладом в формирование РПР энергии образования решетки перовскита ($\Delta_r G^0 = -10.2$ кДж/моль для реакции $\text{PbI}_2 + \text{MAI} = \text{MAPbI}_3$ [29, 30]) оказывается недостаточно для ее энергетической стабилизации катионом метиламмония в рассматриваемых условиях присутствия избытка иода. Из-за низкой энергии образования фазы перовскита данный класс органо-неорганических свинец-галогенидных соединений подвержен необратимой деградации в сравнительно мягких условиях (повышенная температура от 150°C [31], относительная влажность $>55\%$ [32], солнечное излучение [33] и др.) [34, 35].

Для определения основных стадий кристаллизации органо-неорганического перовскита в условиях постепенного изменения стехиометрии MAI_x в ходе удаления иода на пластинки PbI_2 воздействовали полийодидным расплавом MAI_7 в условиях открытой системы. В этом случае равновесие реакции $\text{PbI}_2 + \text{MAI}_x \rightleftharpoons \text{MAPbI}_3 + (x-1)/2\text{I}_2 \uparrow$ постепенно сдвигается в сторону ее продуктов. Выбор данного состава РПР обусловлен отсутствием в начальных равновесных условиях примеси перовскита. На рис. 4б–4г представлены микрофотографии частиц PbI_2 на разных стадиях конверсии расплавом в течение 10, 30 и 300 с. После 10 с взаимодействия с РПР наблюдается большое количество зародышей перовскита, основная масса которых расположена по ребрам пластин иодида свинца, что, вероятнее всего, связано с избытком поверхностной энергии ребер, обеспечивающих расплав ионами свинца за счет их более интенсивного растворения, чем на гладкой поверхности. С увеличением времени конверсии дальнейшая кристаллизация перовскита происходит преимущественно на разупорядоченных зародышах с наложением их ориентации, а также на ростовых дефектах кристалла (рис. 4в). Методом люминесцентного картирования доказана принадлежность зародышей на поверхности частиц PbI_2 к фазе MAPbI_3 , обладающей максимумом люминесценции при 760 нм, в отличие от пика люминесценции при 520 нм у PbI_2 (красный и зеленый

каналы на рис. 5 соответственно). Из данных РСМА и люминесцентного картирования следует, что пластины иодида свинца полностью конвертируются в перовскит за 5 мин, что в разы быстрее по сравнению с временем полной конверсии аналогичных монокристаллических пластин растворами MAI в ИПС [23].

При многократном разбавлении РПР изопропанолом наблюдается значительное возрастание количества центров кристаллизации перовскита, которые равномерно покрывают всю поверхность пластин иодида свинца (рис. 4д–4ж). С увеличением времени конверсии морфология частиц практически не меняется, а размер кристаллов перовскита не превышает 1 мкм. Это объясняется сильным снижением растворимости иодида свинца в смеси РПР с изопропанолом и, как следствие, более интенсивным зародышеобразованием перовскита вблизи точки насыщения раствора. Еще более сильное разбавление РПР приводит к менее активному зародышеобразованию, что видно по сравнительным микрофотографиям пластин на начальном этапе конверсии PbI_2 растворами РПР в ИПС с концентрацией MAI 10 и 5 мг/мл (рис. 4з).

Количественную оценку равновесия растворения–кристаллизации PbI_2 как в РПР, так и в разбавленных растворах РПР в изопропаноле можно провести с помощью модели химического равновесия, учитывающего собственную растворимость PbI_2 в изопропаноле, которое можно охарактеризовать произведением растворимости (ПР), константами комплексообразования иодоплюмбатных комплексов (K) и константой диссоциации трийодид-ионов в данной среде (K_{diss}). Уравнения ключевых химических равновесий для данной системы приведены в табл. 1.

Константа диссоциации $[\text{I}_3^-]$ в ИПС известна из литературных данных ($K_{\text{diss}}^{(\text{ипс})} = 10^{-4.65}$) [36], численные значения других констант можно оценить по известным данным. Так, величину ПР иодида свинца в изопропаноле и константу реакции (3) можно найти исходя из зависимости растворимости PbI_2 от концентрации MAI в ИПС, приведенной в работе [37] (рис. 6а). Поскольку концентрация ионов свинца в различных формах и концен-

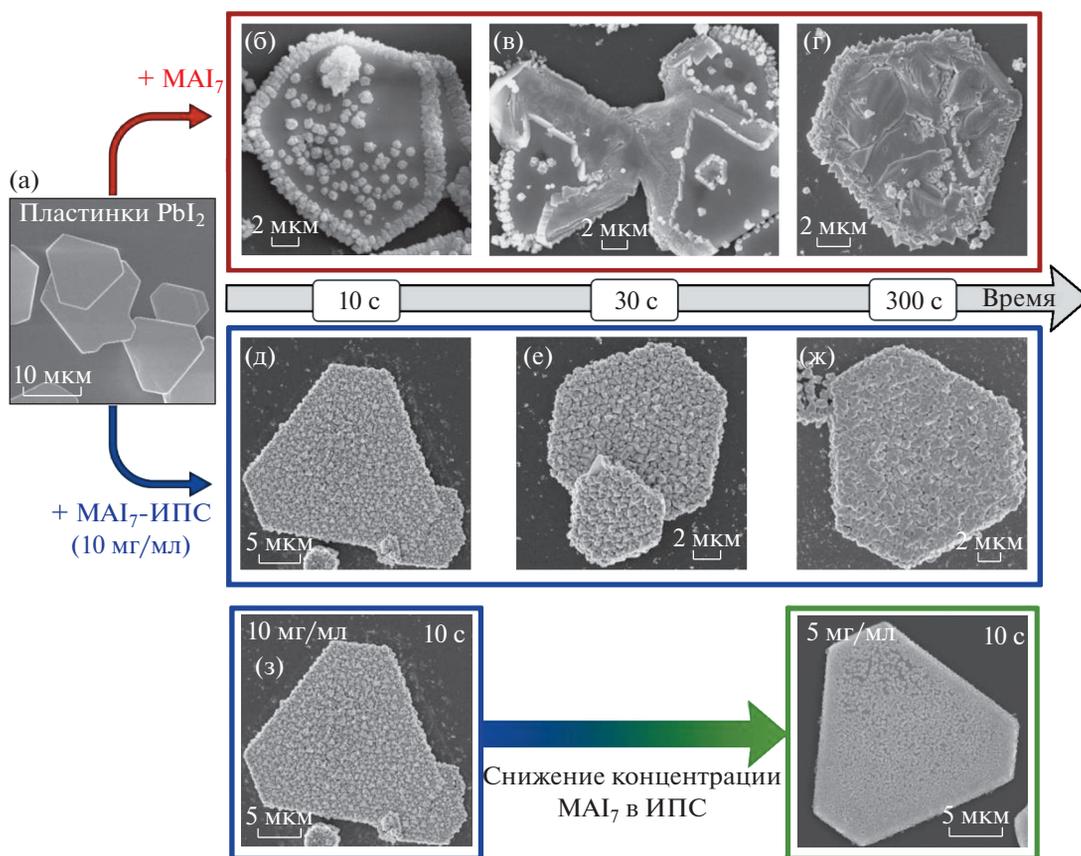


Рис. 4. РЭМ-микрофотографии пластинок PbI_2 до конверсии (а) и на разных стадиях конверсии расплавом MAI_7 (б–г) и смесью расплава MAI_7 с изопропанолом (д–ж). Сравнение морфологии частиц на начальной стадии конверсии в течение 10 с в зависимости от концентрации MAI_7 в ИПС (з).

трация иодид-иона в растворе отличаются почти на 4 порядка, величину растворимости PbI_2 в чистом изопропаноле можно считать близкой к 10^{-5} моль/л, что позволяет оценить его ПР как 6.4×10^{-14} .

Даже не располагая достоверной информацией о доминирующих формах иодоплюмбатовых комплексов в избыточных по иодид-анионам растворах PbI_2 в изопропанол, можно тем не менее провести расчет условной константы $K'(x)$, отражающей отношение реальной константы комплексообразования (2) и ПР. Наилучшая аппроксимация экспериментальных значений растворимости выполняется при $x = 1.5$ ($K' = 2.8 \times 10^{-4}$), откуда можно оценить среднюю константу устойчивости комплексов $[\text{PbI}_{2+x}]^{x-}$ в растворе изопропанола:

$K_{(x=1.5)}^{(\text{ипс})} = 7 \times 10^{10}$. Следует отметить, что при близких целочисленных значениях x (1, 2) не удастся корректно описать зависимость растворимости PbI_2 , что свидетельствует о наличии в реальном растворе смеси комплексов $[\text{PbI}_3]^-$ и $[\text{PbI}_4]^{2-}$.

Таким образом, зная значения ПР^(ипс) и K' , можно найти общую концентрацию ионов свин-

ца в смеси MAI_7 -ИПС в зависимости от концентрации MAI_7 (рис. 6б). Примечательно, что данная зависимость имеет минимум в области $C_{\text{MAI}_7} \sim 1.3$ моль/л, что связано с преимущественным вкладом эффекта общего иона в снижение растворимости PbI_2 при недостаточном уровне комплексообразования. Дальнейший рост концентрации I^- в растворе РПР смещает равновесие в сторону образования комплексов $[\text{PbI}_{2+x}]^{x-}$, увеличивая растворимость свинца в общей сложности на пять порядков (до 0.04 моль/л) для чистого MAI_7 . При использовании в экспериментах по конверсии пластинок PbI_2 в растворе концентраций MAI_7 5 и 10 мг/мл расчетная общая концентрация ионов свинца в растворе $< 10^{-5}$ моль/л.

Такое существенное различие можно объяснить более высокой концентрацией свободных ионов I^- в расплаве MAI_7 . Образование свободного I^- в расплаве происходит вследствие очень высокой константы диссоциации $[\text{I}_3^-]$ ионов в реакционных расплавах полииодидов. Значение $K_{\text{diss}}^{(\text{ППР})}$ для расплавов состава MAI_3 было оценено

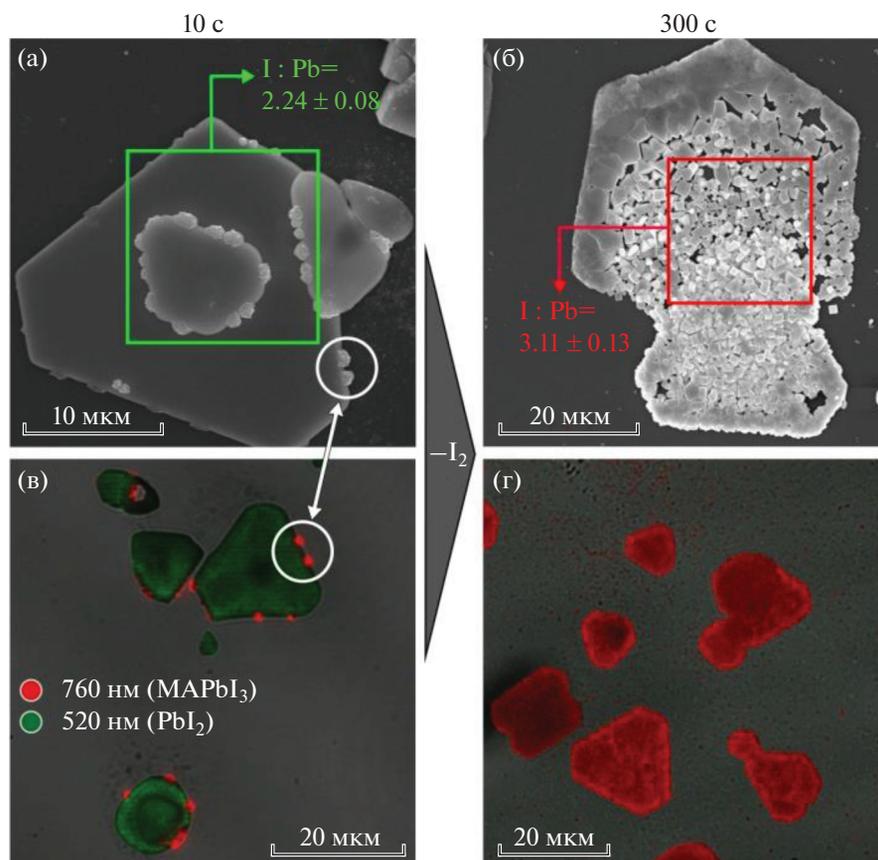


Рис. 5. РЭМ-микрофотографии (а, б) и изображения с конфокального люминесцентного микроскопа (в, г) частиц PbI_2 после 10 и 300 с конверсии расплавом MAI_7 . Выделенные цветом рамки указывают на области регистрации сигнала РСМА с соответствующими значениями соотношения I : Pb для каждого образца. Окрашивание люминесцентных карт проведено по двум диапазонам: 470–590 нм (зеленый канал, соответствует пику люминесценции PbI_2) и 620–760 нм (красный канал, соответствует пику люминесценции MAPbI_3).

по данным спектроскопии КР и составляет ~ 0.7 (для сравнения $K_{\text{diss}}^{\text{(ион)}} = 10^{-4.65}$). Тенденцию к стабилизации трийодид-ионов иллюстрирует серия спектров КР, снятых для различных разбавлений расплава MAI_3 изопропанолом, где наблюдается существенный рост интенсивности симметричного колебания $[\text{I}_3^-]$ на 114 см^{-1} при увеличении доли ИПС (рис. 7).

Приведенные расчеты подтверждают критическую роль разбавления РПР в снижении растворимости свинца, и как следствие, в изменении характера протекания конверсии PbI_2 и кристаллизации фазы MAPbI_3 . При этом основным механизмом конверсии иодида свинца можно считать растворение–кристаллизацию, что подтверждается хаотичным расположением зародышей перовскита на поверхности пластин PbI_2 и отсутствием преимущественной ориентации кристаллитов перовскита (рис. 4б–4г).

Однако в некоторых условиях конверсии PbI_2 полийодидным расплавом наблюдается локаль-

ный ориентированный рост вытянутых кристаллов перовскита с тетрагонально-призматическими-пинакоидальными габитусами, как видно на микрофотографиях на рис. 8а. В данном случае конверсию проводили в закрытой системе в расплаве MAI_6 , в котором, как было показано выше, скорость и глубина протекания реакции с PbI_2 замедлена избытком иода. Согласно микрофотографиям, все кристаллы перовскита выходят от поверхности пластины под углом, отличным от 90° . По контрасту на детекторе обратнорассеянных электронов (ESB) каждый кристаллит темнее лежащей ниже пластины иодида свинца, что указывает на наличие более тяжелых атомов в их составе. В случае соединений PbI_2 и MAPbI_3 большее содержание иода в структуре и создает контраст на изображении.

Параметры кристаллических решеток PbI_2 и MAPbI_3 существенно отличаются, что делает невозможным эпитаксиальный механизм роста перовскита на плоскости (001) иодида свинца. Однако возможным объяснением локального ори-

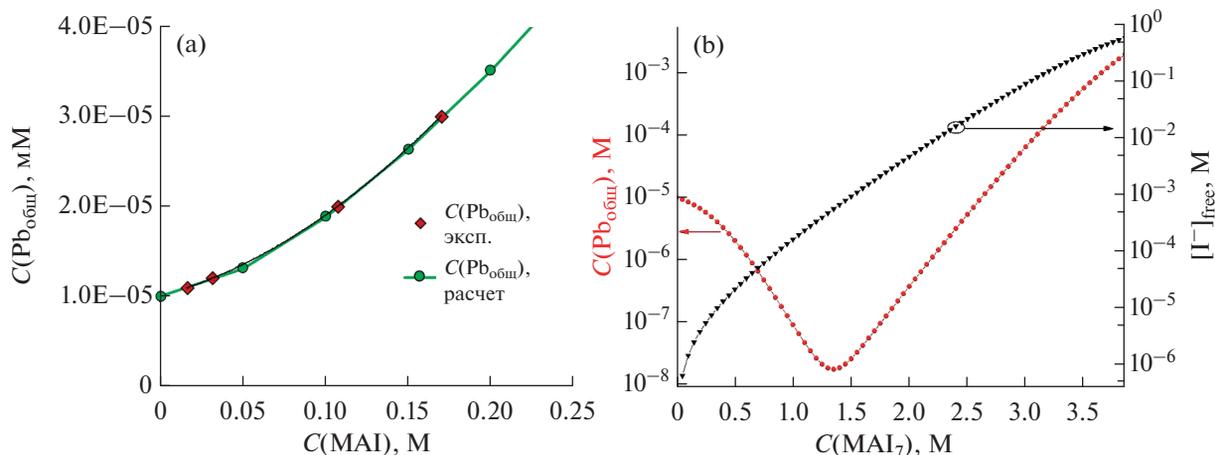


Рис. 6. Зависимость общей концентрации ионов свинца в растворе от концентрации иодида метиламмония (MAI) в изопропаноле (а) и зависимости расчетных концентраций свободного иодид-иона ($[I^-]_{\text{free}}$) и соответствующей концентрации ионов свинца ($C_{\text{Pb}_{\text{общ}}}$) в растворе от концентрации MAI_7 в изопропаноле (б). Для построения графика (а) использованы литературные данные [37].

ентированного роста кристаллов перовскита может быть “псевдоэпитаксиальное” зародышеобразование, механизм которого ранее был опубликован в работе [23] и схематично представлен на рис. 8б, 8в. Наиболее близкой по параметрам сетки связей плоскостью тетрагональной решетки перовскита к плоскости (001) PbI_2 является плоскость (202). При таком способе ориентирования зародышей перовскита относительно поверхности пластины PbI_2 дальнейший рост кристал-

лов будет происходить под углом $\sim 45^\circ$ вдоль плоскости (002) перовскита, как показано на рис. 8в.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован механизм кристаллизации органо-неорганического перовскита MAPbI_3 из реакционного полииодидного расплава MAI_x разной стехиометрии. Продемонстрирована ключевая роль содержания иода в РПР на скорость и глубину протекания конверсии: в MAI_3 – MAI_5 полная конверсия протекает менее чем за минуту, в то время как избыточное количество иода ($>\text{MAI}_5$) позволяет значительно замедлить этот процесс, сдвигая равновесие в сторону реагентов. Высокая растворимость иодида свинца в РПР (0.5 мол. %) определяет основной механизм конверсии PbI_2 в перовскит через растворение–кристаллизацию. При этом размер кристаллов перовскита может достигать десятков микрометров в сравнении с классическими методами конверсии PbI_2 раствором MAI в ИПС. Разбавление РПР изопропиловым спиртом приводит к значительному уменьшению среднего размера зерен перовскита из-за сильного снижения растворимости PbI_2 в смеси РПР-ИПС, которое подтверждено теоретическими расчетами констант устойчивости иодоплюмбатовых комплексов свинца и констант диссоциации трииодид-ионов в разных средах. Механизм зародышеобразования перовскита в РПР может меняться с гомогенного в условиях интенсивной кристаллизации при удалении иода из РПР на псевдоэпитаксиальный в условиях сохранения избыточного иода и, как следствие, медленной и неполной конверсии иодида свинца.

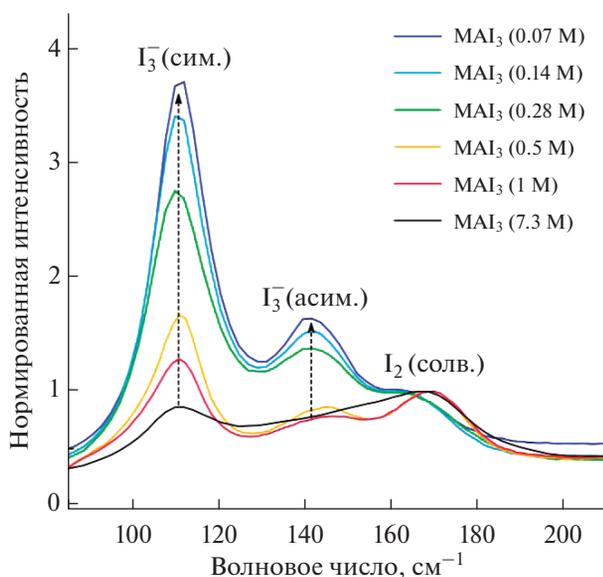


Рис. 7. Спектры КР MAI_3 с разным разбавлением изопропанолом (в скобках приведены соответствующие концентрации РПР). Сокращения (сим.) и (асим.) обозначают симметричное и асимметричное колебания аниона I_3^- , (солв.) – сольватирующий иод.

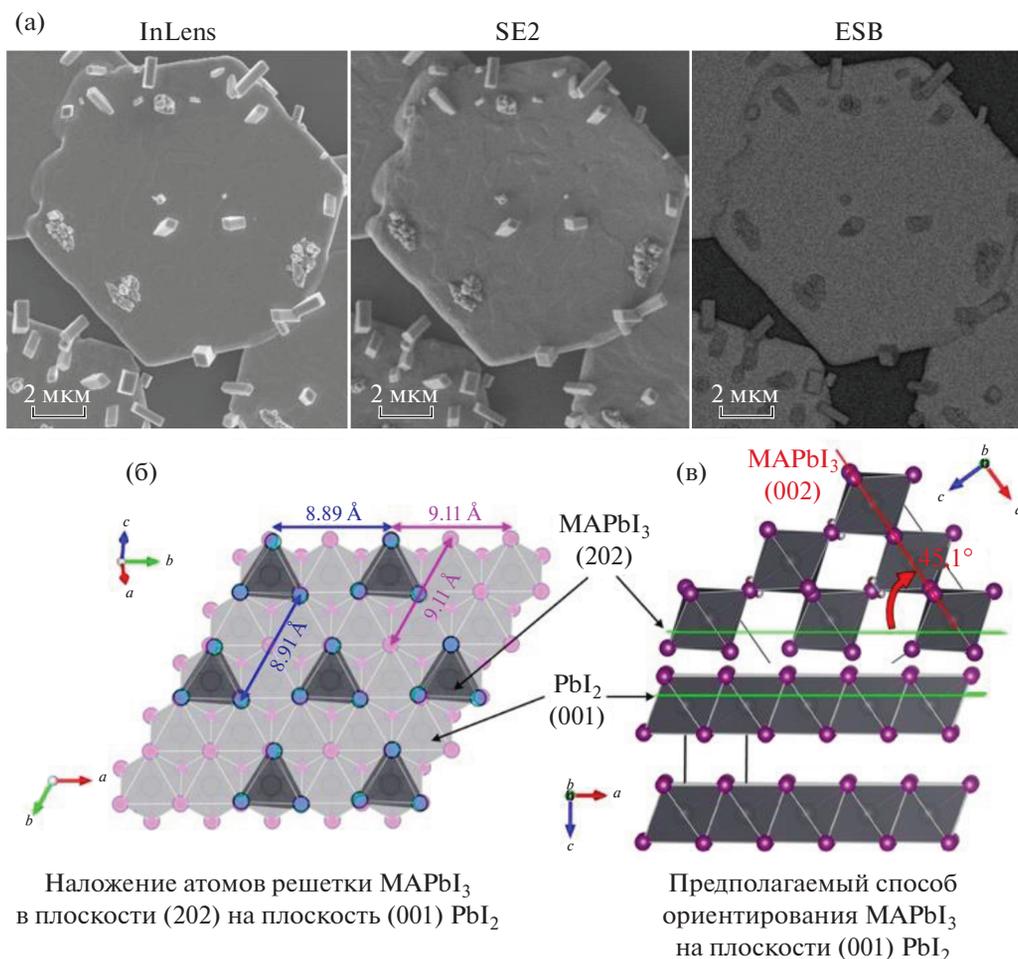


Рис. 8. Микрофотографии пластины PbI_2 после 30 с конверсии расплавом MAI_6 в закрытой системе, зарегистрированные на три разных детектора: внутрилинзовый (InLens), вторичных электронов (SE2) и обратнорассеянных электронов (ESB) (а). Иллюстрация совмещения атомов в плоскостях решеток PbI_2 (001) и MAPbI_3 (202) (б). Иллюстрация совмещения плоскостей в другой проекции [23] (в).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 19-73-30022.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Perera S., Hui H., Zhao C. et al.* // *Nano Energy*. 2016. V. 22. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.020>
2. *Rong Y., Hu Y., Mei A. et al.* // *Science*. 2018. V. 361. № 6408. P. eaat8235. <https://doi.org/10.1126/science.aat8235>
3. NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart Electronic resource. 2020.
4. *Миличко В.А., Шалин А.С., Мухин И.С. и др.* // *Успехи физ. наук*. 2016. V. 59. № 8. P. 727. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.02.037703>
5. *Kazim S., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Ahmad S.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 11. P. 2812. <https://doi.org/10.1002/anie.201308719>
6. *Wehrenfennig C., Liu M., Snaith H.J. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. № 8. P. 1300. <https://doi.org/10.1021/jz500434p>
7. *Kulkarni S.A., Baikie T., Boix P.P. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. № 24. P. 9221. <https://doi.org/10.1039/c4ta00435c>
8. *Xing G., Mathews N., Sun S. et al.* // *Science*. 2013. V. 342. № 6156. P. 344. <https://doi.org/10.1126/science.1243167>
9. *Stranks S.D., Eperon G.E., Grancini G. et al.* // *Science*. 2013. V. 342. № 6156. P. 341. <https://doi.org/10.1126/science.1243982>
10. *Steirer K.X., Schulz P., Teeter G. et al.* // *ACS Energy Lett.* 2016. V. 1. № 2. P. 360. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.6b00196>

11. Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C. et al. // Nat. Mater. 2014. V. 13. № 9. P. 897.
<https://doi.org/10.1038/nmat4014>
12. Li Z., Klein T.R., Kim D.H. et al. // Nat. Rev. Mater. Macmillan Publishers Limited. 2018. V. 3. № 4. P. 18017.
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.17>
13. Petrov A.A., Sokolova I.P., Belich N.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 38. P. 20739.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08468>
14. Cao J., Jing X., Yan J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 31. P. 9919.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b04924>
15. Seok S. Il, Grätzel M., Park N.-G. // Small. 2018. V. 14. № 20. P. 1704177.
<https://doi.org/10.1002/smll.201704177>
16. Hamill J.C., Schwartz J., Loo Y.-L. // ACS Energy Lett. 2018. V. 3. P. 92.
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01057>
17. Rakita Y., Gupta S., Cahen D., Hodes G. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 20. P. 8620.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02314>
18. Ávila J., Momblona C., Boix P.P. et al. // Joule. 2017. V. 1. № 3. P. 431.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.07.014>
19. Hodes G., Kedem N., Shin T.J. et al. // Nat. Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-05583-w>
20. Ball J.M., Petrozza A. // Nat. Energy. 2016. V. 1. P. 16149.
<https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.149>
21. Schlipf J., Docampo P., Schaffner C.J. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6. № 7. P. 1265.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00329>
22. Petrov A.A., Belich N.A., Grishko A.Y. et al. // Mater. Horiz. 2017. V. 4. № 4. P. 625.
<https://doi.org/10.1039/C7MH00201G>
23. Brenner T.M., Rakita Y., Orr Y. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 18. P. 6501.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01747>
24. Belich N.A., Petrov A.A., Rudnev P.O. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 20456.
DOI: 10.1021/acsami.0c02492.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c02492>
25. Turkevych I., Kazaoui S., Belich N.A. et al. // Nat. Nanotechnol. 2019. V. 14. № 1. P. 57.
<https://doi.org/10.1038/s41565-018-0304-y>
26. Grishko A.Y., Petrov A.A., Goodilin E.A., Tarasov A.B. // RSC Adv. Royal Soc. Chem. 2019. V. 9. № 63. P. 37079.
27. Grishko A.Y., Tarasov A.B. // Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (MAP-PIC-2019). 2019. P. 21.
28. Petrov A.A., Fateev S.A., Zubavichus Y.V. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 5776.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02360>
29. Brunetti B., Cavallo C., Ciccioli A. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 31896.
<https://doi.org/10.1038/srep31896>
30. Ivanov I.L., Steparuk A.S., Bolyachkina M.S. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2018. V. 116. P. 253.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.09.026>
31. Dualeh A., Gao P., Seok S. Il et al. // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 21. P. 6160.
<https://doi.org/10.1021/cm502468k>
32. Song Z., Abate A., Watthage S.C. et al. // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 19. P. 1600846.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201600846>
33. Bryant D., Aristidou N., Pont S. et al. // Energy Environ. Sci. Royal Soc. Chem. 2016. V. 9. P. 1655.
<https://doi.org/10.1039/C6EE00409A>
34. Senocrate A., Kim G.Y., Grätzel M., Maier J. // ACS Energy Lett. 2019. V. 4. № 12. P. 2859.
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b01605>
35. Zhao X., Park N.-G. // Photonics. 2015. V. 2. P. 1139.
<https://doi.org/10.3390/photonics2041139>
36. Vladimirov A.V., Agafonov A.V. // J. Therm. Anal. Calorim. 1998. V. 54. № 1. P. 297.
<https://doi.org/10.1023/A:1010118430154>
37. Yang S., Zheng Y.C., Hou Y. et al. // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 23. P. 6705.
<https://doi.org/10.1021/cm5028817>