

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.42

НАНОЧАСТИЦЫ ПЕРОВСКИТА CsPbI<sub>3</sub>: СИНТЕЗ ПРИ КОМНАТНОЙ  
ТЕМПЕРАТУРЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2019 г. А. Г. Сон<sup>1</sup>, Е. В. Кривогино<sup>2, \*</sup>, Н. В. Романов<sup>1</sup>, М. Ю. Пресняков<sup>3</sup>,  
С. С. Шаповалов<sup>4</sup>, С. А. Козюхин<sup>2, 4</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),  
Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701 Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

<sup>4</sup>Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

\*E-mail: ekaterina3141@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2019 г.

После доработки 12.05.2019 г.

Принята к публикации 17.06.2019 г.

Описан простой метод синтеза наночастиц CsPbI<sub>3</sub> со структурой перовскита при комнатной температуре. Представлены результаты исследования синтезированных наночастиц с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения, а также данные по изучению оптических характеристик.

**Ключевые слова:** коллоидный синтез, наночастицы, перовскит, оптические свойства

**DOI:** 10.1134/S0044457X19120183

ВВЕДЕНИЕ

Органо-неорганические или гибридные соединения со структурой перовскита AMX<sub>3</sub>, где A = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH; M = Sn, Pb; X = Cl, Br, I, в последнее время вызывают повышенный интерес исследователей и находят применение во многих областях, в первую очередь в электронике и фотовольтаике, демонстрируя неожиданно высокие показатели [1–3]. В основе пристального внимания к этим материалам лежат их уникальные физико-химические характеристики, например, большая длина свободного пробега носителей заряда [3–5], высокий квантовый выход люминесценции [6, 7], возможность прецизионной “регулировки” оптических свойств в зависимости от размера полученных наночастиц [8–10]. В то же время одной из основных проблем при работе с такими гибридными материалами является их термостабильность и деградация во влажной среде, связанные с наличием в их составе органического катиона метиламмония или формамидиния [11–13]. Один из способов устранения подобных недостатков – замена органического катиона на неорганический, обладающий примерно такими же геометрическими размерами, например ион цезия [14, 15]. Преимущество таких материалов заключается в отсутствии проблемы депротонирования органического фрагмента, что характерно для органо-неорганических перовскитов; также такие соединения оказа-

лись более стойкими к влиянию влажности и действию повышенных температур [16–18].

Однако полностью неорганические перовскитные материалы CsPbI<sub>3</sub> демонстрируют более низкие показатели эффективности при использовании в солнечных элементах (СЭ) по сравнению с гибридными. Одним из способов улучшения показателей является применение смешанных слоев перовскита с нанесенными на них наночастицами (НЧ) того же состава. Это позволяет повысить светопоглощение в слое перовскита и, соответственно, улучшить эффективность преобразования света. Как правило, НЧ получают с помощью высокотемпературного синтеза, например методом горячего впрыска [19], что позволяет получить наноструктуры малого размера и с узкой дисперсией по размеру. Недостатками этого метода являются необходимость применения высокой температуры синтеза, а также наличие операции быстрого впрыскивания реагентов, требующей соответствующей квалификации синтетиков.

В настоящей работе рассмотрен простой одностадийный синтез коллоидных НЧ CsPbI<sub>3</sub> при комнатной температуре с использованием коммерческих предшественников.

Цель работы – разработка метода синтеза, подбор оптимального стабилизатора для получения стабильного коллоидного раствора НЧ CsPbI<sub>3</sub>, исследование в просвечивающем электронном

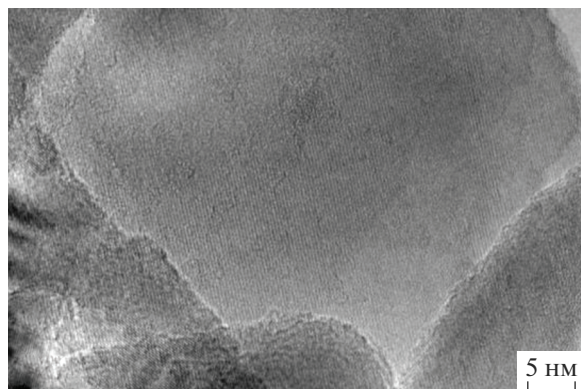


Рис. 1. Слоистая структура НЧ CsPbI<sub>3</sub>.

микроскопе (ПЭМ) и анализ оптических свойств полученных соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и выделению коллоидных НЧ CsPbI<sub>3</sub> осуществляли по модифицированной методике [20] при комнатной температуре в атмосфере аргона с использованием абсолютных растворителей. Исходные реактивы: CsI (99.9%, Aldrich), PbI<sub>2</sub> (99.999%, Sigma-Aldrich), N,N-диметилформамид (ДМФА, 99%, Aldrich), олеиновая кислота (ОА, 97.4%, Русхим), олеиламин (ОАм, 98%, Sigma-Aldrich), пентадециламин (РАм, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Диспергирование производили ультразвуковым (УЗ) гомогенизатором Sonopuls HD 3100 (Bandelin) мощностью 30 и 60 Вт в течение 10 и 30 мин.

Микрофотографии снимали на ПЭМ Titan 80-300 (FEI, США). Дифракционные картины получали в параллельном пучке с использованием 70 мкм селективной апертуры. Микроанализ проводили интегрально из выделенной на растровом ПЭМ-изображении области с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора (EDAX, США). Образец для исследований готовили растворением коллоидного раствора в этиловом спирте в соотношении 1 : 10, затем наносили на медную сетку с углеродной пленкой типа Lacey.

Спектры электронного поглощения коллоидных растворов записывали на двухлучевом спектрометре Cary 100 (разрешение 0.2 нм). Спектры фотолюминесценции регистрировали при комнатной температуре на однолучевом люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS-55 (разрешение 0.5 нм) в интервале длин волн от 500 до 750 нм при длине волны возбуждающего света 486 нм, размеры щелей составляли 10 нм. Исследование проводили с использованием однопозиционного держателя кювет для жидких образцов.

### Синтез коллоидных НЧ CsPbI<sub>3</sub> с олеиламином

Смесь 0.36 г (0.4 ммоль) CsI, 0.2 г (0.4 ммоль) PbI<sub>2</sub> и 10 мл ДМФА нагревали до кипения, в результате образовывался желтый прозрачный раствор А. Отдельно смешивали 0.1 мл ОА и 0.1 мл ОАм и вакуумировали при 12 мбар в течение 20 мин, затем к полученной смеси добавляли 2 мл раствора А. Полученный желтый раствор добавляли по каплям к 10 мл толуола при перемешивании якорем магнитной мешалки со скоростью 1000 об./мин в течение 5 мин.

### Синтез коллоидных квантовых точек CsPbI<sub>3</sub> с пентадециламином

Смесь 0.36 г (0.4 ммоль) CsI, 0.2 г (0.4 ммоль) PbI<sub>2</sub> и 10 мл ДМФА нагревали до кипения, получали желтый прозрачный раствор А. Отдельно смешивали 0.1 мл ОА и 0.08 г (0.35 ммоль) РАм, нагревали до образования гомогенного раствора и вакуумировали при 12 мбар в течение 20 мин, затем к полученной смеси добавляли 2 мл раствора А. Полученную смесь нагревали до образования желтого раствора и добавляли по каплям к 10 мл толуола при перемешивании якорем магнитной мешалки со скоростью 1000 об./мин в течение 5 мин.

В обоих случаях полученную суспензию подвергали ультразвуковому воздействию с помощью ультразвукового гомогенизатора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из микрофотографий (рис. 1), полученных в режиме ПЭМ, НЧ формируют слоистые структуры толщиной несколько нанометров, связанные между собой межмолекулярными (ван-дер-ваальсовыми) силами. НЧ подобной формы наблюдались ранее при изучении сложных неорганических перовскитных материалов со смешанными анионами [21, 22].

На рис. 2 представлена картина электронной дифракции от НЧ, полученная в параллельном пучке с использованием 70 мкм селективной апертуры. Выполненный анализ показал, что дифракция соответствует орторомбической сингонии перовскита CsPbI<sub>3</sub> с параметрами  $a = 5.231$ ,  $b = 4.797$  Å (на картине показана ось плоскости [001]).

Исследования НЧ CsPbI<sub>3</sub> (РАм) с помощью растрового ПЭМ в режиме светлого поля показали, что в процессе синтеза слои накладываются друг на друга, образуя многослойную структуру в виде полосы субмикронного размера с длиной ~500–700 нм, шириной до 200 нм и толщиной ~40–50 нм (рис. 3). Поскольку толщина данной полосы довольно большая, нельзя считать ее двумерным материалом, она в большей степени соответствует 3D-размерности.

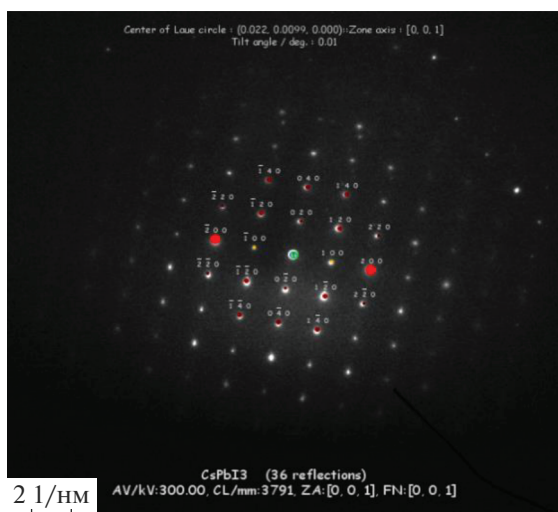


Рис. 2. Электронная дифракция НЧ CsPbI<sub>3</sub>.

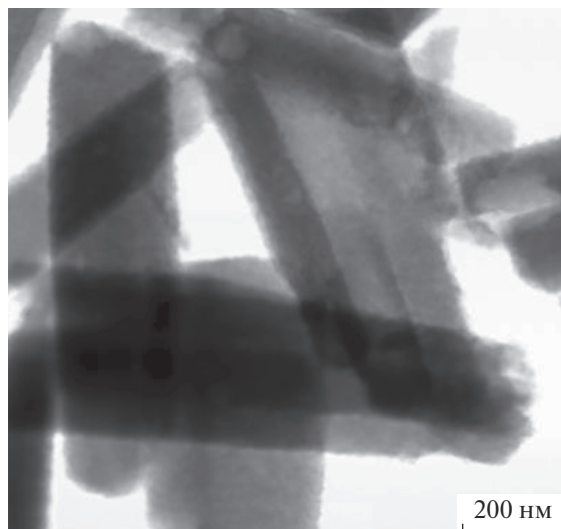


Рис. 3. Растровое ПЭМ-изображение НЧ CsPbI<sub>3</sub> в режиме светлого поля.

Следует отметить, что процесс пробоподготовки и исследования на ПЭМ являются продолжительными по времени и не позволяют сделать определенные и однозначные выводы об агрегации НЧ в процессе хранения коллоидного раствора. Поэтому мы использовали оптические методы, в частности электронное поглощение и фотолюминесценцию (ФЛ), для изучения синтезированных НЧ CsPbI<sub>3</sub>.

Известно, что уширение полос поглощения в электронных спектрах коллоидных нанокристаллов и НЧ преимущественно связано с дисперсией по размеру. Что касается оптических свойств, то квантово-размерный эффект проявляется как в спектрах электронного поглощения, так и в спектрах ФЛ, приводя к изменению длины волны эмиссии света, которая соответствует энергии рекомбинации электрон-дырочной пары [23, 24]. Таким образом, анализируя спектры поглощения и ФЛ, можно сделать качественные выводы о размерах наночастиц и их форме, а также выявить корреляции с данными ПЭМ.

Выше отмечалось, что ширина полосы поглощения электронного спектра связана с размерами частиц в коллоидном растворе. Анализируя рис. 4, можно сделать вывод, что получены наноструктуры с широкой дисперсией, это согласуется с исследованиями на ПЭМ; после УЗ-обработки образцов появляется характерная полоса поглощения в электронных спектрах, которая соответствует большим частицам.

Как видно из рис. 5, спектр ФЛ является сложным и представляет суперпозицию четырех эмиссионных полос, параметры которых представлены в табл. 1.

Ранее подобные спектры ФЛ в данной области спектра наблюдали в работах [6, 21], авторы которых исследовали перовскитные НЧ состава CsPbI<sub>3</sub> и 0.025Cs · 2CO<sub>3</sub> : 0.3PbI<sub>3</sub> с геометрической формой в виде полос. Присутствие в спектре нескольких по-

лос эмиссии авторы связывали с наличием полосок, состоящих из разного числа слоев НЧ, аналогичных представленным на рис. 1. При этом с ростом числа слоев наблюдается сдвиг в красную область спектра. Согласно литературным данным, для синтезированных НЧ наблюдаемые полосы имеют от 4 до 18 слоев, поскольку центры полос эмиссии лежат в диапазоне от 641 до 690 нм. Следует отметить, что подобные пики, но существенно меньшей интенсивности присутствуют и в спектрах ФЛ НЧ CsPbI<sub>3</sub>, синтезированных с использованием OAm в качестве стабилизатора НЧ (рис. 6).

Столь значительную разницу в действии стабилизаторов можно объяснить различной структурой

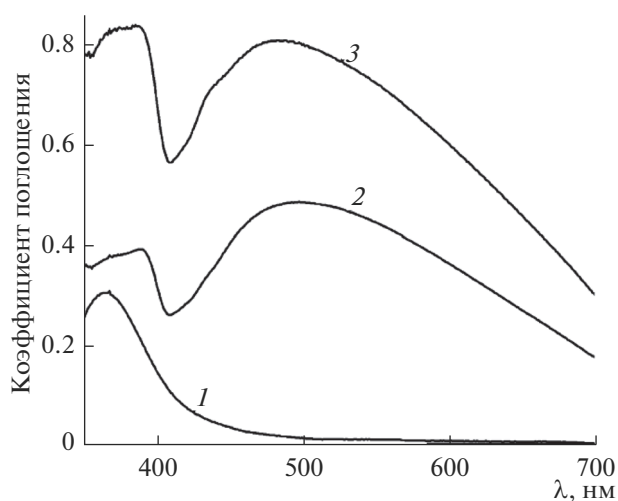


Рис. 4. Спектры электронного поглощения НЧ CsPbI<sub>3</sub> (PAm) в зависимости от мощности УЗ-воздействия: 1 – без воздействия, 2 – УЗ мощностью 30 Вт, 3 – УЗ мощностью 60 Вт.

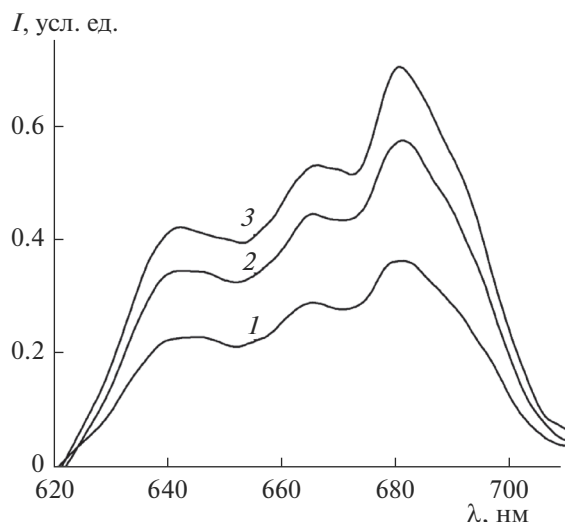


Рис. 5. Нормированные спектры ФЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 486 \text{ нм}$ ) НЧ  $\text{CsPbI}_3$  (РАм): 1 – до воздействия УЗ, 2 – УЗ мощностью 60 Вт, 3 – УЗ мощностью 30 Вт.

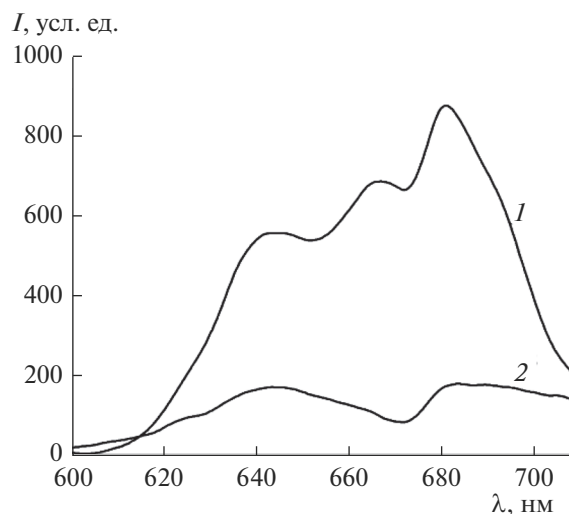


Рис. 6. Спектры ФЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 486 \text{ нм}$ ) НЧ: 1 –  $\text{CsPbI}_3$  (РАм), 2 –  $\text{CsPbI}_3$  (ОАм).

РАм и ОАм: пентадециламин способен существовать в виде линейного конформера, в то время как для олеиламина наиболее устойчивым является угловой конформер из-за наличия двойной связи в сочетании с *цис*-расположением заместителей в углеводородной цепи. И хотя наиболее используемым стабилизатором для синтеза НЧ  $\text{CsPbI}_3$  является соль, полученная из олеиновой кислоты и олеиламина [6, 20, 21], которые имеют угловое строение молекул, применение в качестве стабилизатора катиона пентадециламмония с линейной молекулярной формой оказалось более эффективным. Известно, что стабилизатор играет важную роль в коллоидном синтезе, поскольку, адсорбируясь на границе раздела фаз, он создает структурно-механический барьер, предотвращая агрегацию частиц. В то же время стабилизатор не должен препятствовать диффузионному росту наночастиц и при этом пассивировать поверхность НЧ для локализации заряда внутри частиц. Молекула стабилизатора должна быть связана с поверхностью синтезируемых частиц с одной стороны, а ее свободный конец должен иметь сильное сродство к дисперсионной среде, обеспечивая растворимость НЧ [25].

На рис. 7 показаны спектры ФЛ коллоидных растворов НЧ при разной УЗ-обработке коллоидного раствора. Видно, что увеличение как мощности, так и времени воздействия ведет к росту интенсивности всех полос, при этом ширина спектральной линии и ее положение не меняются в пределах ошибки измерений.

Видно, что интенсивность каждой из полос в спектре возрастает с увеличением мощности и времени УЗ-воздействия, что свидетельствует об эффективном влиянии УЗ на процесс агломерации НЧ всех размеров в растворе. Помимо процесса агломерации важную роль для стабильности НЧ играет процесс их седиментации, поскольку, как было показано выше, исследуемые НЧ имеют субмикронные размеры, и можно предполагать, что они склонны к осаждению даже без центрифугирования. С этой целью мы измеряли кинетику спектра ФЛ раствора НЧ, в частности полосы 680 нм, в течение 7 ч с периодическим встряхиванием раствора. Эти данные показаны на рис. 8. Видно, что интенсивность пика уменьшается примерно в 5 раз в течение 90 мин, что свидетельствует об осаждении НЧ и, соответственно, уменьшении числа дисперсных частиц в растворе. Обыкновенное встряхивание измерительной кюветы приводит к увеличению интенсивности пика ФЛ практически до исходной величины и последующему спаду.

Таким образом, можно заключить, что под действием гравитационных сил дисперсные частицы субмикронного размера предрасположены к седиментации, но при этом никакого взаимодействия в осадке не происходит.

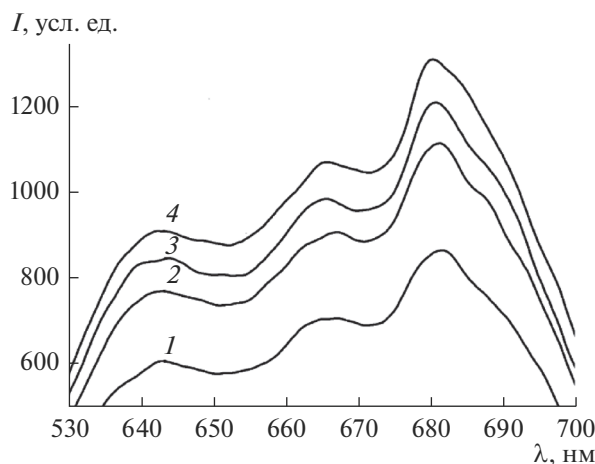
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен модифицированный метод синтеза НЧ  $\text{CsPbI}_3$ , где в качестве стабилизатора используется пентадециламин. НЧ охарактеризованы методами просвечивающей электронной мик-

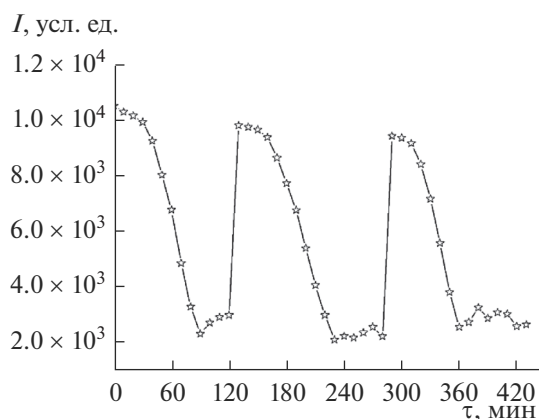
Таблица 1. Характеристики ФЛ-спектров

Центр полосы, нм	$641.0 \pm 0.2$	$667.0 \pm 0.2$	$681.0 \pm 0.1$	$690.0 \pm 0.3$
Ширина спектральной линии (FWHM), нм	$15.0 \pm 0.2$	$24.0 \pm 0.8$	$8.0 \pm 0.2$	$15.0 \pm 0.3$
Интегральная интенсивность, отн. ед.	$6217 \pm 198$	$14475 \pm 478$	$2570 \pm 224$	$8318 \pm 326$





**Рис. 7.** Зависимость интенсивности спектров ФЛ от параметров УЗ-воздействия на раствор НЧ: 1 – УЗ мощностью 30 Вт, 10 мин; 2 – УЗ мощностью 60 Вт, 10 мин; 3 – УЗ мощностью 60 Вт, 30 мин, 4 – УЗ мощностью 30 Вт, 30 мин.



**Рис. 8.** Зависимость пика ФЛ (680 нм) от времени для коллоидного раствора нч CsPbI<sub>3</sub> (PAm).

роскопии. На основании результатов по ФЛ сделаны выводы о процессах агломерации и седиментации НЧ в растворе.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 18-29-11037 мк). Часть данного исследования по измерению оптических характеристик выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tan Z.K., Moghaddam R.S., Lai M.L. et al. // Nat. Nanotechnol.* 2014. V. 9. № 9. P. 687. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.149>
2. *Sutherland B.R., Hoogland S., Adachi M.M. et al. // ACS Nano.* 2014. V. 8. № 10. P. 10947. <https://doi.org/10.1021/nn504856g>
3. *Xing G.C., Mathews N., Sun S.Y. et al. // Science.* 2013. V. 342. № 6156. P. 344. <https://doi.org/10.1126/science.1243167>
4. *Strančič S.D., Eperon G.E., Granchini G. et al. // Science.* 2016. V. 108. № 5. P. 341. <https://doi.org/10.1063/1.4941242>
5. *Zhao T., Shi W., Xi J. et al. // Science Reports.* 2016. V. 5. № 7. P. <https://doi.org/10.1038/ncomms14398>
6. *Protesescu L., Yakunı S., Bodnarchuk M.I. et al. // Nano Lett.* 2015. V. 15. № 6. P. 3692. <https://doi.org/10.1021/nl5048779>
7. *Akkerman Q.A., Rainò G., Kovalenko M.V. et al. // Nat. Mater.* 2018. V. 17. № 6. P. 394. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0018-4>
8. *Klimov V.I., Mikhailovsky A.A., Xu S., Malko A. et al. // Science.* 2000. V. 290. № 5490. P. 341. <https://doi.org/10.1126/science.290.5490.314>
9. *Zhou Y., Elsayed M.Z., Bruno A.Q. et al. // Appl. Catal. B.* 2019. V. 248. № 5. P. 157. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.019>
10. *Akkerman Q.A., Motti S.G., Kandada A.R.S. et al. // J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 3. P. 101. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12124>
11. *Manser J.S., Saidamino M.I., Christians J.A. et al. // Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. № 2. P. 330. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00455>
12. *Berhe T.A., Su W.N., Chen C.H. et al. // Energy Env. Sci.* 2016. № 9. P. 323. <https://doi.org/10.1039/C5EE02641E>
13. *Lau C.F.J., Zhang M., Deng X. et al. // Energy Lett.* 2017. V. 2. № 10. P. 2319. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00751>
14. *Möller C.K. // Nature.* 1958. V. 182. № 4647. P. 1436. <https://doi.org/10.1038/1821436a0>
15. *Isoz Y., Isobe T. // ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2018. V. 7. № 1. P. 3040. <https://doi.org/10.1149/2.0101801jss>
16. *Yang J. // Chem. Mater.* 2015. V. 27. № 12. P. 4229. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01598>
17. *Wu Z., Wei J., Sun Y. et al. // J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. № 9. P. 6917. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03382-2>
18. *Tong S., Gong C., Zhang C. et al. // Appl. Mater. Today.* 2019. V. 15. P. 389. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.03.001>
19. *Tong J., Wu J., Shen W. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. № 9. P. 9317. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20681>
20. *Li X., Wu Y., Zhang S. et al. // Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 26. № 15. P. 2435. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600109>
21. *Tong Y., Bladt E., Aygüler M.F. et al. // Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 44. P. 1. <https://doi.org/10.1002/anie.201605909>
22. *Zhang D., Yu Y., Bekenstein Y. et al. // J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 40. P. 13155. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08373>
23. *Brus L. // J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. № 12. P. 2550. <https://doi.org/10.1021/j100403a003>
24. *Shamsi J., Urban A.S., Imran M. et al. // Chem. Rev.* 2019. V. 119. № 5. P. 3296. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00644>
25. *Beal R.E., Slotcavage D.J., Leijtens T. et al. // J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. № 5. P. 746. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00002>