

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.16

МЕТОД ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ РАСТВОРНО-ЖИДКОСТНО-ГАЗОВОЙ  
КОНВЕРСИИ ПЛЕНОК МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СВИНЦА  
ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ

© 2022 г. С. А. Фатеев<sup>a, \*</sup>, Н. М. Степанов<sup>a</sup>, А. А. Петров<sup>a</sup>,  
Е. А. Гудилин<sup>a, b</sup>, А. Б. Тарасов<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: saf1al@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.11.2021 г.

После доработки 07.02.2022 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Предложен улучшенный способ получения тонких пленок органо-неорганического иодоплюмбата метиламмония (МАРbI<sub>3</sub>) со структурой перовскита из слоя металлического свинца (Pb<sup>0</sup>) методом последовательной растворно-жидкостно-газовой химической конверсии, включающей стадию нанесения слоя галогенидов метиламмония из растворов в насыщенном метиламином изопропанолем на поверхность пленки свинца и стадию обработки парами иода. Оптимизация концентрации растворов МАI, а также введение добавки хлорида метиламмония (МАСI) позволили получить однофазные пленки перовскита МАРbI<sub>3</sub> с улучшенной кристаллическостью, на основе которых были созданы прототипы солнечных элементов с КПД до 16.8%.

**Ключевые слова:** гибридные галогенидные перовскиты, иодоплюмбаты, химическая конверсия, солнечные элементы

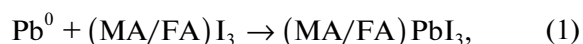
DOI: 10.31857/S0044457X22070078

## ВВЕДЕНИЕ

Гибридные свинец-галогенидные перовскиты с общей формулой APbX<sub>3</sub> (A<sup>+</sup> = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>; X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) представляют новый перспективный класс гибридных галогенидных полупроводников для применения в фотовольтаике и оптоэлектронике [1–6]. Несмотря на то, что большинство перовскитных солнечных элементов с рекордной эффективностью до 25.5% производят с помощью классических методов нанесения из растворов, таких как спин-коатинг (spin-coating), эти методики имеют серьезные недостатки, связанные, в частности, с использованием высокотоксичных концентрированных растворов свинца в диметилсульфоксиде и диметилформамиде [7–11]. Во избежание применения потенциально опасных для здоровья и загрязняющих окружающую среду растворов свинца было предложено несколько подходов, основанных на химической конверсии пленок металлического

свинца с использованием органических галогенидных соединений [12–16].

Недавно была предложена новая стратегия получения высококачественных перовскитных пленок путем химической конверсии пленок металлического свинца с помощью новых соединений – реакционных полииодидных расплавов (РПР) [13, 17] с низкими температурами плавления и высокой реакционной способностью по отношению к металлическому свинцу [18, 19]. Такой подход позволяет эффективно конвертировать пленки металлического свинца (Pb<sup>0</sup>) в целевую фазу перовскита по следующей реакции:



где MA<sup>+</sup> = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, FA<sup>+</sup> = HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Поскольку прямое нанесение жидких РПР на металлический свинец трудно контролировать с практической точки зрения из-за чрезвычайно высокой реакционной способности, высокой вязкости и отсутствия точного дозирования, не-

обходимого для обеспечения заданной стехиометрии [20], было предложено два альтернативных подхода. Первый основан на применении растворов РПР в изопропанол [14], а второй – на термическом напылении в вакууме иодидных органических солей (МАИ/ФАИ) на пленку свинца с последующей обработкой парами иода и промежуточным образованием на поверхности слоя РПР, реагирующего со свинцом с образованием целевой фазы перовскита. Оба подхода позволяют получать высококачественные пленки  $\text{MAPbI}_3$  с эффективностью до 16% для планарной архитектуры солнечных элементов [14, 15]. Однако осаждение из растворов оказывается более практичным с технологической точки зрения.

Растворимость МАИ ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) в изопропанол имеет довольно низкое значение ( $\sim 0.45$  М) и является недостаточной для осаждения гомогенного слоя достаточной толщины на пленку свинца. Несмотря на то, что спирты с более низкой молекулярной массой, такие как метанол, позволяют повысить растворимость до 1.5 М, МАИ в этом случае кристаллизуется неравномерно, что приводит к росту отдельных кубических кристаллов на верхней части пленки свинца. Из работы [21] известно, что МАИ хорошо растворяется в метиламине ( $\sim 2.7$  М). С другой стороны, метиламин при комнатной температуре является газом, следовательно, скорость его удаления из соответствующих растворов должна быть очень высокой, что в сочетании с высокой растворимостью иодида метиламмония должно приводить к быстрой кристаллизации и способствовать нанесению сплошных и однородных слоев сравнительно большой толщины.

В настоящей работе показано, что насыщение изопропанола метиламином позволяет увеличить растворимость МАИ более чем в 5 раз (до 2 М). С практической точки зрения такие растворы удобно использовать для нанесения на поверхность пленки металлического свинца слоя МАИ достаточной толщины для его полной химической конверсии по реакции (1). Оптимизация концентрации растворов МАИ, а также введение добавки хлорида метиламмония ( $\text{MACl}$ ) позволили получить однофазные пленки перовскита  $\text{MAPbI}_3$  с улучшенной кристаллическостью, на основе которых были созданы прототипы солнечных элементов с КПД до 16.8%.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

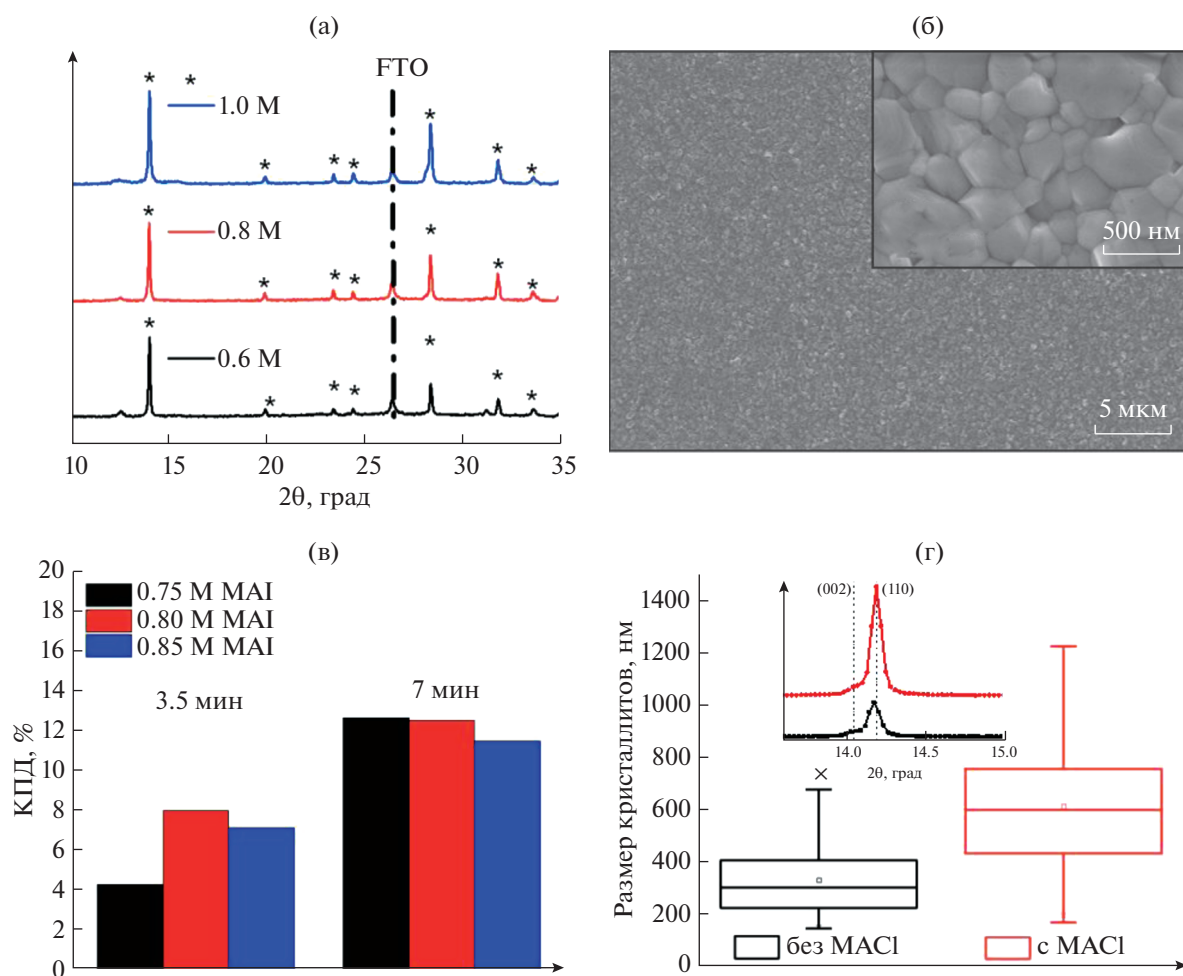
**Реактивы.** Иодид метиламмония ( $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{I} = \text{MAI}$ , 99%, Dyesol), изопропанол ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ , безводный, Sigma-Aldrich), металлический свинец (99.999%), иод (99.99%, Sigma-Aldrich) были приобретены у соответствующих производителей и использованы без очистки.

**Подготовка подложек.** В качестве подложек-носителей использовали коммерчески доступные подложки ФТО/стекло (толщина пленки ФТО составляла  $\sim 700$  нм). С подложек стравливали часть ФТО для электрической изоляции контактных площадок анода (для предотвращения короткого замыкания между золотом и ФТО при установке устройства на токосъемные контакты) и для изоляции отдельных пикселей. На каждой подложке формировалось два электрически независимых перовскитных солнечных элемента. Локальное травление ФТО производили с помощью порошка металлического цинка и 4 М соляной кислоты. Далее подложки очищали механически с использованием 2%-ного раствора ПАВ (Helmanex) в воде, после чего промытую дистиллятом подложку погружали в смесь перекиси водорода (33%) и концентрированной серной кислоты в объемном соотношении 1 : 3 и выдерживали 10 мин для удаления органических загрязнений. После подложки промывали дистиллированной водой и высушивали потоком азота. Непосредственно перед последующими операциями подложки подвергали УФ-озонированию в течение 15 мин.

**Нанесение пленок галогенидного перовскита  $\text{MAPbI}_3$ .** В работе все синтезы проводили в перчаточном боксе с безводной атмосферой. Пленки металлического свинца наносили на подложки (ФТО или  $\text{FTO@TiO}_2$ ) методом термического вакуумного напыления. Во всех синтезах использовали пленки свинца с толщиной 62 нм. Толщину контролировали с помощью фиксирования массы испаряемого материала и кварцевых микровесов (QCM, Quartz Crystal thickness Monitor). Растворы МАИ и МАИ + МАСI готовили растворением заданного количества твердых галогенидов метиламмония в насыщенном метиламином изопропанол.

Полученные растворы наносили на подложку свинца методом спин-коатинга в динамическом режиме при скорости вращения 3000 об./мин, общее время вращения составляло 30 с. При этом раствор приливали на поверхность пленки свинца сразу после достижения целевой скорости вращения, остаточное время вращения ( $\sim 25$  с) было необходимо для полного испарения растворителя. После завершения вращения полученные пленки состава  $\text{Pb@MAI}$  обрабатывали парами иода в течение 7 мин в закрытой чашке Петри при постоянной температуре в перчаточном боксе, наполненном сухим воздухом. После обработки парами иода все пленки отжигали на нагревательной плитке в течение 25 мин при  $100^\circ\text{C}$  в случае нанесения чистого МАИ и при  $120^\circ\text{C}$  в случае нанесения смеси МАИ и МАСI.

**Изготовление перовскитных солнечных элементов.** Все устройства готовили в планарной архи-



**Рис. 1.** Дифрактограммы пленок  $\text{MAPbI}_3$ , полученных конверсией пленок металлического свинца раствором МАИ в метиламине/изопропаноле с различной концентрацией МАИ (0.6, 0.8, 1.0 М) (а), морфология пленки  $\text{MAPbI}_3$ , полученной конверсией пленки металлического свинца 0.8 М раствором (б), средние значения КПД солнечных элементов, полученных с использованием растворов МАИ с различной концентрацией и различным временем обработки иодом (в), размер кристаллитов и интенсивность рефлексов (110) (вставка) для пленок, полученных с использованием и без использования добавки  $\text{MACl}$  (г).

текстуре  $\text{FTO}/\text{b-TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{spiro-MeO-TAD}/\text{Au}$  по методике, опубликованной в работе [14].

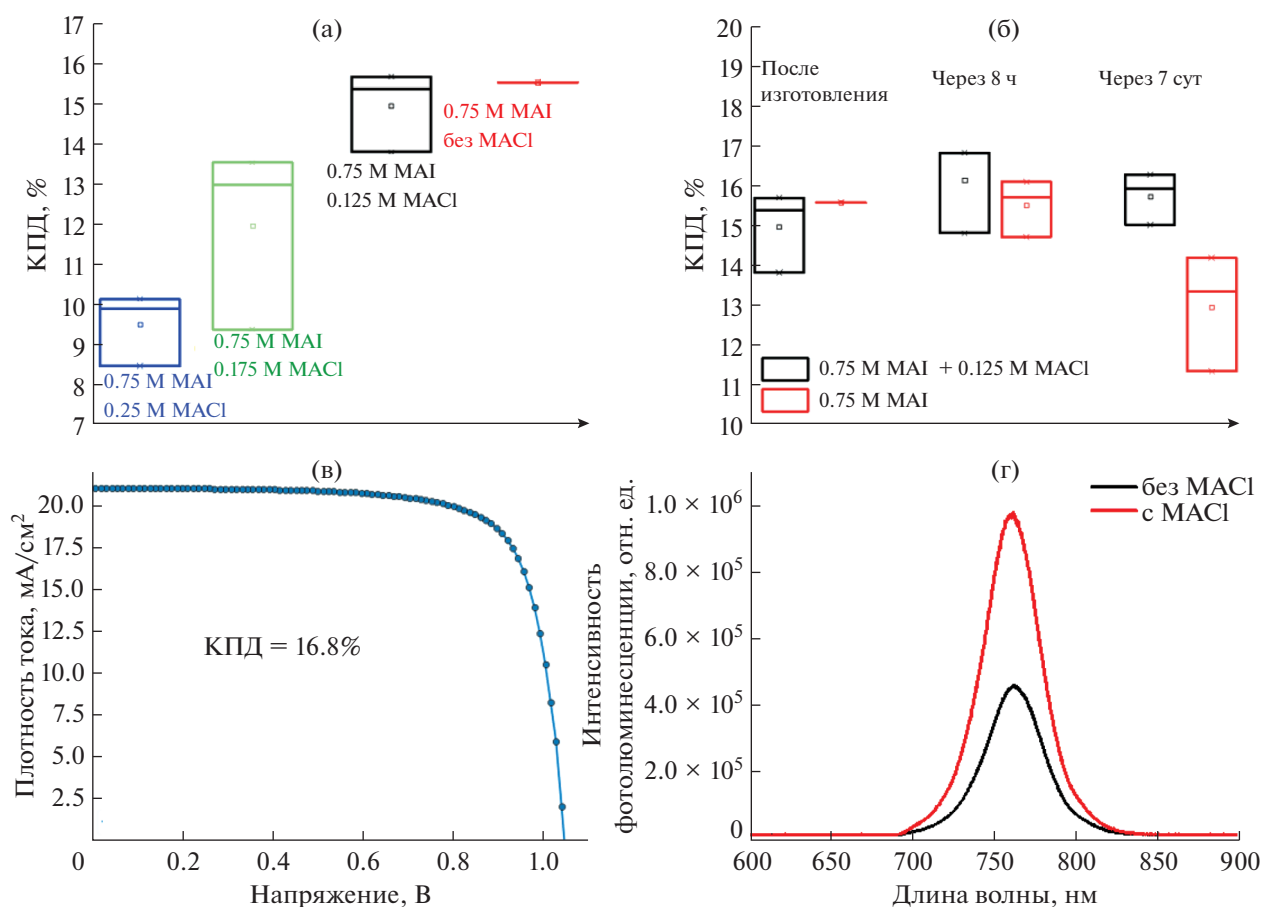
**Методы исследования.** Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения на дифрактометре Bruker Advance D8 (Германия) в геометрии Брегга–Брентано.

Микроморфологию образцов анализировали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) CarlZeiss Supra 40 (Германия) при ускоряющем напряжении 5 кВ. Увеличение при съемке микрофотографий составляло 5000, 30000 и 100000.

Спектры фотолюминесценции измеряли на спектрометре Flame (Ocean Optics, Великобритания), в качестве источника возбуждения использовали лазерный диод с длиной волны возбуждения 405 нм (InTop, Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первичной задачей разработки методики получения пленок  $\text{MAPbI}_3$  путем химической конверсии исходных пленок металлического свинца было определение минимальной концентрации иодида метиламмония, достаточной для полной конверсии свинца с получением в результате однофазной пленки. Для этого концентрации МАИ варьировали в диапазоне 0.6–1.0 М, в результате обнаружено, что 0.6 М раствор обеспечивает неполную конверсию пленки  $\text{Pb}$  толщиной 62 нм, о чем свидетельствует рефлекс  $\text{Pb}^0$  при  $31.3^\circ$  на дифрактограмме образца, тогда как 1.0 М растворы приводят к появлению избытка МАИ в полученной пленке, что подтверждается наличием рефлекса при  $15.5^\circ$  (рис. 1а). В пленке  $\text{MAPbI}_3$ , полученной путем нанесения 0.8 М раствора, на-



**Рис. 2.** КПД солнечных элементов, полученных с использованием 0.75 М раствора MAI с различной концентрацией MACl (а), КПД солнечных элементов непосредственно после получения (б), через 8 ч и через 7 сут после хранения в темноте на воздухе; вольт-амперная кривая солнечного элемента с рекордным значением КПД (в), спектр фотолуминесценции пленок MAPbI<sub>3</sub>, полученных с использованием растворов с добавкой и без добавки MACl (г).

блюдается только небольшая примесь фазы PbI<sub>2</sub> (рефлекс при 12.7°), в то время как морфология полученной пленки является сплошной и однородной (рис. 1б).

На следующем этапе были опробованы 0.75, 0.80 и 0.85 М растворы MAI, варьировали также время обработки парами иода полученной двухслойной пленки MAI@Pb. Наибольшая эффективность преобразования энергии изготовленных солнечных элементов достигнута для 0.75 М раствора и 7 мин обработки парами иода (рис. 1в). Для улучшения кристалличности полученных пленок перовскита в раствор MAI был добавлен хлорид метиламмония (MACl). В случае классических растворных методов получения пленок перовскита MAPbI<sub>3</sub> показано, что хлорид метиламмония способствует рекристаллизации пленки перовскита в ходе отжига и полностью сублимируется при температурах выше 100°C [22], позволяя получать пленки с увеличенным размером зерен и улучшенными оптоэлектронными характеристиками.

Для полной сублимации MACl температура отжига была увеличена до 120°C. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали двукратное увеличение среднего размера зерна от 300 до 600 нм (рис. 1г). Более того, по данным РФА, кристалличность пленки в этом случае увеличивается (рис. 2г, вставка). Отсутствие встраивания хлорид-анионов в структуру MAPbI<sub>3</sub> подтверждается одинаковым положением рефлексов (110) на дифрактограмме (рис. 1г, вставка) и совпадением максимумов характерных пиков фотолуминесценции (рис. 2г) для пленок MAPbI<sub>3</sub> с добавкой и без добавки MACl. Следует отметить увеличение интенсивности фотолуминесценции для пленок с добавкой MACl, что можно объяснить снижением концентрации дефектов в пленке при увеличении размера зерен.

Для определения оптимального количества добавки MACl были приготовлены четыре серии устройств без добавления MACl и с 0.125, 0.175 и 0.25 М концентрацией MACl в растворе. Результаты (рис. 2а) показали, что оптимальная концен-

**Таблица 1.** Величины напряжения холостого хода, тока короткого замыкания, фактора заполнения вольт-амперной характеристики и КПД солнечных элементов, полученных с использованием растворов с добавкой и без добавки  $\text{MgCl}_2$ 

№	$V_{\text{OC}}$ , В	$I_{\text{SC}}$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	FF, %	КПД, %
Без $\text{MgCl}_2$				
1	1.043	21.134	0.652	15.6
2	1.011	20.603	0.757	15.3
3	1.005	21.034	0.741	15.9
С добавкой $\text{MgCl}_2$				
1	1.055	20.180	0.699	15.9
2	1.040	20.582	0.697	16.7
3	1.029	20.708	0.741	16.3

трация  $\text{MgCl}_2$  составляет 0.125 М, что соответствует среднему значению КПД 15.4%. В ходе изучения стабильности полученных устройств без инкапсуляции было обнаружено, что образцы с добавлением  $\text{MgCl}_2$  демонстрируют более высокую стабильность (рис. 2б). Более того, КПД устройств спустя 8 ч после изготовления оказались выше, чем первоначально измеренные, что может быть связано с частичным окислением слоя  $\text{Spiro-MeOTAD}$  [23–25]. Таким образом, рекордная эффективность составила 16.8% (рис. 2в). Анализ вольт-амперных характеристик элементов показал, что прирост КПД для солнечных элементов, изготовленных с добавлением  $\text{MgCl}_2$ , достигается за счет повышения напряжения холостого хода, что коррелирует с более высокой кристаллическостью и, предположительно, более низкой концентрацией дефектов в таких пленках (табл. 1). При этом ток холостого хода для таких солнечных элементов незначительно снижается, что может быть связано с большей шероховатостью пленок с большим размером зерен.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый простой двухстадийный способ получения тонких пленок органо-неорганического галогенидного перовскита  $\text{MAPbI}_3$  из пленок металлического свинца, основанный на осаждении  $\text{MAI}$  из нетоксичных легколетучих спиртовых растворов. Показано, что метиламин увеличивает растворимость  $\text{MAI}$  в изопропанол в ~5 раз и обеспечивает его равномерное и однородное нанесение. Отмечено положительное влияние добавки  $\text{MgCl}_2$  на размер зерен и кристаллическость перовскитных пленок. Путем оптимизации концентрации  $\text{MAI}$  и  $\text{MgCl}_2$  и времени обработки иодом были изготовлены устройства с эффективностью 16.8%, обладающие повышенной стабильностью.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с этой статьей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin Q., Armin A., Nagiri R.C.R. et al.* // Nat. Photonics. 2015. V. 9. № 2. P. 106. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.284>
2. *De Wolf S., Holovsky J., Moon S.-J. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 6. P. 1035. <https://doi.org/10.1021/jz500279b>
3. *Li W., Wang Z., Deschler F. et al.* // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. № 3. P. 16099. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.99>
4. *Huang J., Yuan Y., Shao Y. et al.* // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. № 7. P. 17042. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.42>
5. *Park N.-G., Grätzel M., Miyasaka T. et al.* // Nat. Energy. 2016. V. 1. № 11. P. 16152. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.152>
6. *Udalova N.N., Tutantsev A.S., Fateev S.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 153. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020200>
7. *Wang J., Di Giacomo F., Brüls J. et al.* // Sol. RRL. 2017. V. 1. № 11. P. 1700091. <https://doi.org/10.1002/solr.201700091>
8. *Babayigit A., Ethirajan A., Muller M. et al.* // Nat. Mater. 2016. V. 15. № 3. P. 247. <https://doi.org/10.1038/nmat4572>
9. *Mangrulkar M., Luchkin S.Y., Boldyreva A.G. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 3. P. 319. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.04.013>
10. *Amasev D.V., Saitov S.R., Mikhalevich V.G. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 4. P. 469. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.010>

11. *Khudyakov D.V., Ganin D.V., Lyashedko A.D. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 4. P. 456. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.006>
12. *Fateev S.A., Shatilova A.S., Goodilin E.A. et al.* // *ACS Omega.* 2021. V. 6. № 31. P. 20249. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02061>
13. *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>
14. *Belich N.A., Petrov A.A., Rudnev P.O. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 18. P. 20456. <https://doi.org/10.1021/acsaami.0c02492>
15. *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>
16. *Rakita Y., Gupta S., Cahen D. et al.* // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. № 20. P. 8620. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02314>
17. *Petrov A.A., Tarasov A.B.* // *Front. Chem.* 2020. V. 8. P. 1. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00418>
18. *Petrov A.A., Fateev S.A., Zubavichus Y.V. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10. № 19. P. 5776. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02360>
19. *Ordinartsev A.A., Petrov A.A., Dorovatovskii P.V. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 4. P. 451. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.004>
20. *Grishko A.Y., Petrov A.A., Goodilin E.A. et al.* // *RSC Adv.* 2019. V. 9. № 63. P. 37079. <https://doi.org/10.1039/C9RA07613A>
21. *Chen H., Ye F., Tang W. et al.* // *Nature.* 2017. V. 550. № 7674. P. 92. <https://doi.org/10.1038/nature23877>
22. *Chen J., Song J., Huang F. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. № 32. P. 17053. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03279>
23. *Wang S., Yuan W., Meng Y.S.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. № 44. P. 24791. <https://doi.org/10.1021/acsaami.5b07703>
24. *Sanchez R.S., Mas-Marza E.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2016. V. 158. P. 189. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.024>
25. *Habisreutinger S.N., McMeekin D.P., Snaith H.J. et al.* // *Appl. Mater.* 2016. V. 4. № 9. P. 091503. <https://doi.org/10.1063/1.4961210>