

УДК 544.774.4

ИЗМЕРЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ ККТ CSPBVR₃

© 2023 г. Д. Н. Певцов^{a, b, *}, Г. А. Лочин^{a, b}, А. В. Кацаба^{b, c}, С. Б. Бричкин^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, проспект ак. Семенова, 1, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^bФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

^cФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский проспект, д. 53, Москва, 119991 Россия

*E-mail: pevtsov.dn@phystech.edu

Поступила в редакцию 16.01.2023 г.

После доработки 17.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Синтезированы коллоидные квантовые точки перовскитов химического состава CsPbBr₃. Для этих частиц методом стационарной спектрофлуориметрии определены средний размер ансамбля частиц и полидисперсность образца. Из полученных частиц изготовлены проводящие слои и измерены их электрофизические характеристики. Установлен дырочный характер проводимости, измерены проводимость слоя (0.04 См/м), подвижность (0.8 см²/(В × с)) и концентрация свободных носителей заряда (3.01 × 10²¹ м⁻³). В соответствии с литературными данными, полученное значение подвижности выше типичных получаемых значений на 1–2 порядка. Показано, что высокая полидисперсность имеет слабое влияние на электрофизические и транспортные характеристики в полученных слоях.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, неорганические перовскиты, полевой транзистор, подвижность носителей заряда

DOI: 10.31857/S0023119323030117, **EDN:** KDYBIW

ВВЕДЕНИЕ

Галогенидные перовскиты представляют собой новые материалы с уникальными электрическими и оптическими свойствами [1]. Солнечные элементы на основе металлоорганических галогенидных перовскитов демонстрируют эффективность преобразования солнечной энергии на уровне 25% [2]. Металлоорганические галогенидные перовскиты имеют крайне низкую устойчивость на воздухе. В связи с этим последнее время активно исследуются нанокристаллы (НК) неорганических перовскитов состава CsPbX₃, где X = Cl, Br и I. Эти материалы имеют более высокую стабильность на воздухе, узкие спектральные полосы, высокий квантовый выход люминесценции, а также способность к перестройке оптических свойств за счет эффекта размерного квантования, свойственного нанокристаллическим полупроводникам. Эти материалы имеют перспективы использования в фотоприемниках [3], светоизлучающих диодах [4, 5], полевых и светоизлучающих транзисторах [6, 7].

Интерес именно к нанокристаллам перовскитов обусловлен возможностью получения частиц методом высокотемпературного коллоидного синтеза. Особенностью метода является относительная дешевизна и использование доступных прекурсоров [8]. Получаемые в результате нанокристаллы легко растворимы в неполярных растворителях, что открывает возможность к изготовлению однородных функциональных слоев на основе коллоидных квантовых точек (ККТ) доступными и широко масштабируемыми жидкофазными методами.

На электрофизические свойства получаемых слоев большое влияние оказывают однородность частиц по размерам и среднее расстояние между ними [9]. Ключевое влияние этих факторов объясняется прыжковым механизмом переноса носителей заряда, заключающемся в туннелировании носителя заряда с одной квантовой точки на

другую. Увеличение межчастичного расстояния приводит к увеличению высоты и ширины барьера, который необходимо преодолеть носителю заряда для перескока на соседнюю частицу. Неоднородность частиц по размерам приводит к уменьшению плотности упаковки и появлению дополнительных энергетических барьеров.

В работе нами были синтезированы ККТ неорганических перовскитов состава CsPbBr_3 . Были исследованы оптические свойства частиц, определен средний размер частиц в ансамбле и степень полидисперсности образца. На основе полученных точек были изготовлены фоторезистор и полевой транзистор, для которых были получены электрофизические характеристики, такие как проводимость слоя, подвижность и концентрация носителей заряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наночастиц

Для синтеза были взяты следующие реагенты: карбонат цезия (97%, Aldrich), бромид свинца (99.999%, Aldrich), олеиновая кислота (ОА, 90%, Aldrich), 1-октадецен (ODE, 90%, Aldrich), олеил-амин (OLA, 80–90%, Acros Organics).

Квантовые точки перовскитов CsPbBr_3 получали двухстадийно согласно методике [10]. На первом этапе получали олеат цезия (CsOA). Для этого было взято 0.326 г (1 ммоль) Cs_2CO_3 , 7.90 мл ОА и 3.42 мл ODE.

В заполненный азотом реактор были внесены Cs_2CO_3 , ОА и ODE. Смесь была нагрета до 110°C и при этой температуре продувалась азотом в течение 30 мин при перемешивании. Далее реакционная смесь вакуумировалась при 110°C в течение 4 ч. После сушки образец переливали в вialу, наполненную аргоном.

На втором этапе для получения ККТ использовали 0.14 г (0.376 ммоль) PbBr_2 , 2 мл ОА, 2 мл OLA, 10 мл ODE и 0.5 мл 0.4 М CsOA в ОА.

В наполненную аргоном трехгорлую колбу внесли PbBr_2 , ОА, OLA и ODE и дегазировали в вакууме в течение 1 ч при 120°C. Далее температуру повышали до 185°C и быстро вводили 0.25 мл раствора CsOA . Через 5 с реакцию останавливали резким охлаждением на ледяной бане. Сразу после охлаждения проводилась отмывка полученных наночастиц CsPbBr_3 от побочных продуктов и непрореагировавших прекурсоров. Для этого 7 мл раствора ККТ помещали в пробирку и центрифугировали 10 мин при 8000 об./мин. Полученный надосадочный раствор был слит. К осадку добавляли 2 мл этилацетата, промывая осадок на стенках. Далее этилацетат удаляли, осадок высушивали и

редиспергировали в 2 мл *n*-гексана. Полученный раствор центрифугировали в течение 5 мин при 3000 об./мин. Надосадочную жидкость использовали в качестве рабочего раствора, осадок удаляли.

Спектрально-кинетические измерения

Стационарные спектры поглощения измерялись с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC. Стационарные спектры флуоресценции и матрицы возбуждение–люминесценция измерялись на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000. Все измерения проводились в стандартных флуоресцентных кварцевых кюветах с внутренним квадратным сечением 1 × 1 см при комнатной температуре без термостатирования. Люминесцентные измерения проводились с соблюдением стандартного требования низкой оптической плотности на длинах волн возбуждения и наблюдения.

Изготовление пленок ККТ CsPbBr_3

Для получения проводящих пленок была разработана следующая методика “прореживания” лигандов. Предварительно было подготовлено два рабочих раствора.

Раствор 1: к 2 мл коллоидно стабильного раствора ККТ добавляли 6 мл этилацетата, центрифугировали в течение 15 мин при скорости 8000 об./мин. После этого надосадочный слой удаляли, а осадок редиспергировали в 1 мл *n*-гексана.

Раствор 2: к 20 мл метилацетата добавили 0.02768 г нитрата свинца. Раствор погружали в ультразвуковую ванну на 15 мин для ускорения процесса растворения.

Полученные растворы наносили на предварительно очищенные подложки методом *spin-coating* следующим образом:

На подложку, вращающуюся со скоростью 1000 об./мин, наносили 35 мкл раствора 1. После этого наносили 50 мкл раствора 2 и центрифугировали при скорости 2000 об./мин. Приведенная процедура повторялась требуемое количество раз.

Пленки, полученные по этой методике, были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии и стилусной профилометрии. Профили поверхности были получены на стилусном профилометре Alpha-Step D-500, KLA.

Измерение электрофизических характеристик

Оценка фотоэлектрических характеристик детекторов пламени на основе НК проводилась по величине сопротивления фоторезисторов при различных уровнях освещенности активной площади детекторов. Измерения вольтамперных ха-

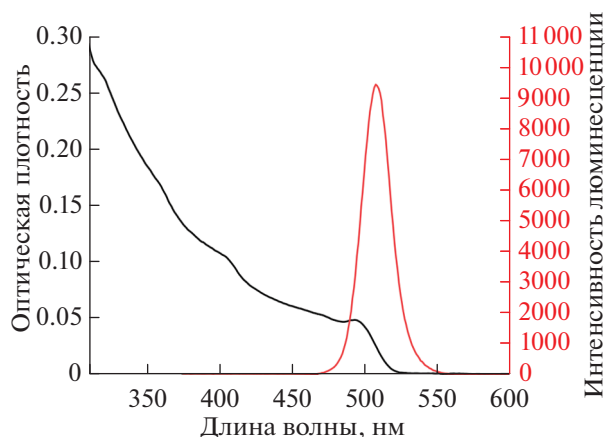


Рис. 1. Спектр поглощения (черный) и спектр люминесценции (красный) полученных ККТ CsPbBr₃.

рактических проводились по следующей методике. Исследуемый образец помещался в специальный держатель, который обеспечивал его позиционирование и электрический контакт подпружиненных позолоченных электродов с образцом. В качестве источника напряжения использовался программируемый блок питания АКИП 1142/3G. Измерения тока, протекающего через образец, проводилось с помощью преобразователя ток-напряжение и вольтметра АКИП В7-78/1. Диапазон изменения смещения — 0.0–6.0 В с шагом 0.1 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация растворов нанокристаллов ККТ CsPbBr₃

Для характеристики полученных растворов были получены спектры поглощения и люминесценции (рис. 1).

Для оценки среднего диаметра частиц была использована экспериментальная зависимость положения экситонного пика от размера частиц [11]:

$$E_g(d) = E_g(\infty) + \frac{1}{a + bd + cd^2}, \quad (1)$$

где $E_g(\infty) = 2.25$ эВ, $a = -1.26$ эВ⁻¹, $b = 0.996$ нм⁻¹ эВ⁻¹, $c = -0.0324$ нм⁻² эВ⁻¹, $E_g(d)$ — положение экситонного пика в эВ, d — средний диаметр частиц. Отсюда был получен средний размер частиц — 7.4 нм.

Для получения величин однородного и неоднородного уширений была измерена и проанализирована матрица “возбуждение–люминесценция” раствора ККТ CsPbBr₃ (рис. 2). Для анализа использовалась методика из работы [12].

В результате обработки были получены следующие значения: однородная ширина экситонного пика спектра возбуждения (δ_{ex}) составила 15.7 нм, однородная ширина спектра флуоресценции (δ_{em}) — 11.4 нм, а ширина профиля неоднородного уширения (δ_{pos}) составила 17.6 нм.

Для оценки степени полидисперсности образца была продифференцирована кривая (1):

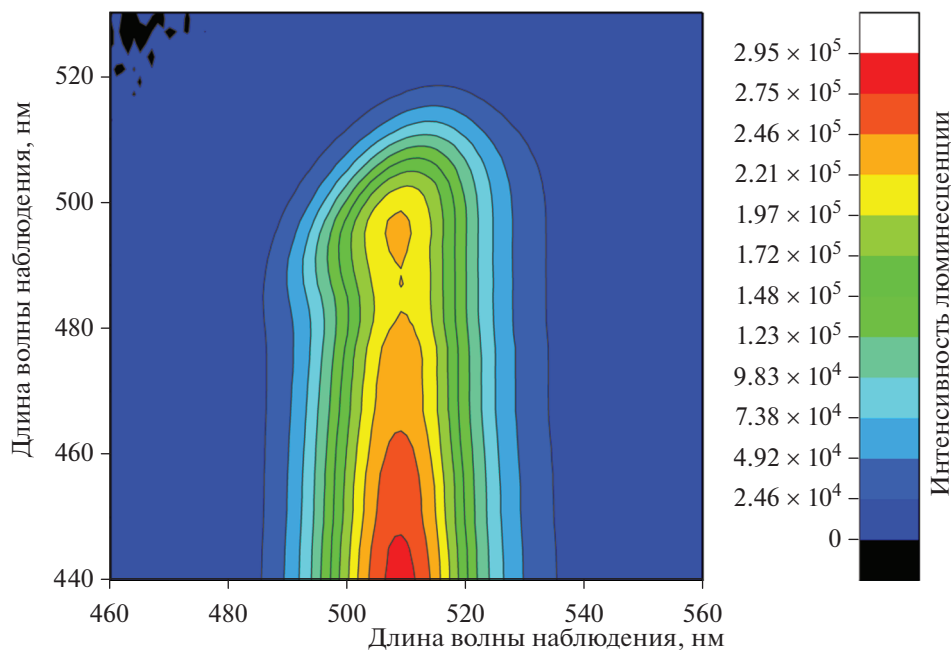


Рис. 2. Матрица “возбуждение–люминесценция” полученных ККТ CsPbBr₃.



Рис. 3. Темновая вольт-амперная характеристика полученного образца (черный) и линейная аппроксимация полученной характеристики (красный).

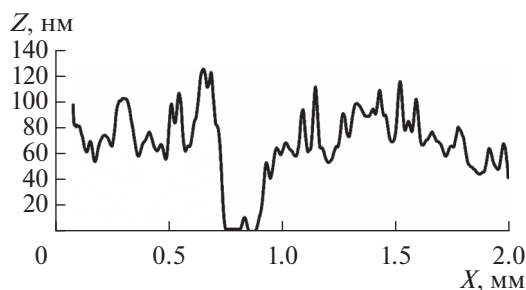


Рис. 4. Профиль поверхности.

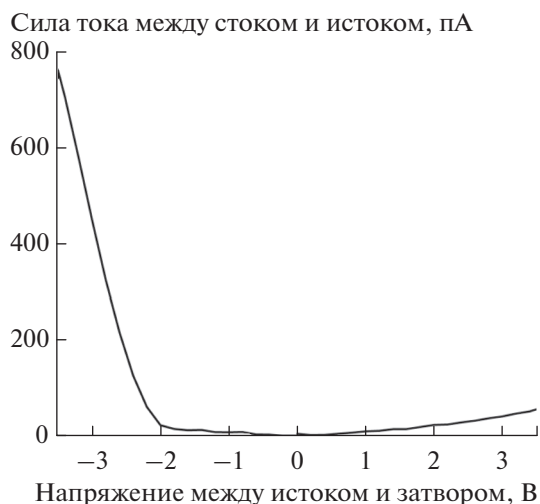


Рис. 5. Зависимость модуля силы тока между стоком и истоком от напряжения между истоком и затвором. Область отрицательных значений напряжений соответствует инжектированию дырок в проводящий слой, область положительных значений напряжений — электронов.

$$\frac{\delta\lambda}{\langle\lambda\rangle} = -\frac{\delta E}{\langle E\rangle} = \frac{(\langle E\rangle - Eg(\infty))}{\langle E\rangle} (b\langle d\rangle + 2c\langle d\rangle^2) \frac{\delta d}{\langle d\rangle}, \quad (2)$$

где $\delta\lambda$ — ширина профиля неоднородного уширения, $\langle\lambda\rangle$ — положение пика, δd — стандартное отклонение распределения по размерам. После подстановки значений было получено значение $\delta d = 3$ нм, относительная полидисперсность образца $\delta d/\langle d\rangle$ составила 41.7%.

Фотоэлектрофизические характеристики проводящих слоев KKT CsPbBr₃

Для количественного измерения фотоэлектрофизических характеристик было изготовлено два образца. На кремниевую подложку со встречно-штыревыми золотыми электродами было нанесено 5 слоев. Для полученного образца были измерены вольтамперные характеристики (рис. 3).

Темновое сопротивление слоя составило 357 МОм. Для определения равномерности и толщины полученного слоя были получены профили поверхности методом стилусной профилометрии (рис. 4). Из них следует, что толщина слоя составляет 70 нм, а проводимость $\sigma = 0.04$ См/м.

На кремниевую подложку со структурой полевого транзистора было также нанесено 5 слоев. Для полученного образца были измерены зависимости силы тока между стоком и истоком в зависимости от напряжения на затворе при напряжении между стоком и истоком 1 В (рис. 5).

Методом полевого транзистора был установлен дырочный характер проводимости полученных слоев. Определение величины подвижности дырок в таких слоях производилось по формуле

$$\mu = \frac{L}{W} \frac{1}{C V_{sd}} \frac{\delta I_{sd}}{\delta V_{sg}}, \quad (3)$$

где μ это подвижность носителей заряда, L — расстояние между электродами, W — длина электрода, V_{sd} — напряжение между стоком и истоком, $\delta I_{sd}/\delta V_{sg}$ — наклон линейного участка зависимости силы тока между стоком и истоком в зависимости от напряжения на паре электродов исток–затвор, C — емкость единицы площади конденсатора, образованного затвором, слоем изолятора толщины d и слоем исследуемого материала, которая была рассчитана по формуле

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d}. \quad (4)$$

В нашем случае $L = 28$ мкм, $W = 750$ мкм, $V_{sd} = 1$ В, $\delta I_{sd}/\delta V_{sg} = 586 \times 10^{-12}$ А/В, $C = 2.242 \times 10^{-7}$ Ф $\times$ м⁻². Для полученного слоя дырочная подвижность составила 0.8 см²/(В $\times$ с), что на один-два порядка выше типично получаемых значений [6, 13]. Однако, в некоторых системах перовскитов

CsPbBr₃ наблюдали более высокие значения дырочной подвижности [14]. Стоит отметить, что в полученной системе высокая полидисперсность не оказывает существенного влияния на транспорт носителей заряда в слое ККТ. Это может быть связано со слабым проявлением квантово-размерного эффекта и, как следствие, высокой плотностью упаковки НК.

Из полученных данных можно получить расчетное значение концентрации носителей заряда:

$$N = \frac{\sigma}{q\mu}. \quad (5)$$

Полученное значение концентрации носителей заряда составило $3.01 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были синтезированы и охарактеризованы нанокристаллы CsPbBr₃. Анализ спектральных характеристик показал, что несмотря на узкие спектральные линии, полученный образец имеет высокую полидисперсность — 41.7%. Из анализа фото-электрофизических характеристик слоев коллоидных квантовых точек CsPbBr₃ следует дырочный характер проводимости. Значение подвижности дырок в слоях составило $0.8 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$. Это выше типично наблюдаемых значений и может быть востребовано в практических приложениях.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-73-20245). Измерения профилей поверхности проведены с использованием исследовательских ресурсов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского

центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deschler F., Price M., Pathak S., Klintberg L.E., Jarasch D.-D., Higler R., Hüttner S., Leijtens T., Stranks S.D., Snaith H.J., Atatüre M., Phillips R.T., Friend R.H. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 1421.
2. Чикалова—Лузина О.П., Вяткин В.М., Щербаков И.П., Алешин А.Н. // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. Вып. 8. С. 1333—1338.
3. Ahmad S., Kanaujia P.K., Beeson H.J., Abate A., Deschler F., Credgington D., Steiner U., Prakash G.V., Baumberg J.J. // ACS Appl Mater. Interfaces. 2015. № 7. P. 25227.
4. Ye J., Byranvand M.M., Martínez C.O., Hoyer R.L., Saliba M., Polavarapu L. // Angewandte Chemie. № 133(40). P. 21804—21828.
5. Zhang C., Wang S., Li X., Yuan M., Turyanska L., Yang X. // Advanced Functional Materials. № 30(31). P. 1910582.
6. Kim J., Hu L., Chen H., Guan X., Anandan P.R., Li F., Wu T. // ACS Materials Letters. № 2(11). P. 1368—1374.
7. Zhou S., Zhou G., Li Y., Xu X., Hsu Y. J., Xu J., Lu X. // ACS Energy Letters. № 5(8). P. 2614—2623.
8. Иванчихина А.В., Пундигов К.С. // Химия высоких энергий. Т. 54. № 5. С. 361—369.
9. Gilmore R.H., Lee E.M., Weidman M.C., Willard A.P., Tisdale W.A. // Nano letters. № 17(2). P. 893—901.
10. Chang Lu, Marcus W. Wright, Xiao Ma et al. // Chemistry of Materials. 2019. V. 31 № 1. P. 62—67.
11. Jorick Maes, Lieve Balcaen, Emile Drijvers et al. // J. Phys. Chem. Let. 2018. V. 9. № 11. P. 3093—3097.
12. Tovstun S.A., Gadomska A.V., Spirin M.G., Razumov V.F. // J. Luminescence. 2022. V. 252. P. 119420.
13. Mandal A., Ghosh A., Senanayak S.P., Friend R.H., Bhattacharyya S. // J. Phys. Chem. Let. 2021. V. 12(5).
14. Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Kirilenko D.A. et al. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. P. 256—262.