

УДК 544.774.4

## ИЗМЕРЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ ККТ CSPBVR<sub>3</sub>

© 2023 г. Д. Н. Певцов<sup>a, b, \*</sup>, Г. А. Лочин<sup>a, b</sup>, А. В. Кацаба<sup>b, c</sup>, С. Б. Бричкин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Федеральное 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

<sup>b</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

<sup>c</sup>Федеральное 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 CsPbBr<sub>3</sub>. 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 см<sup>2</sup>/(В × с)) и концентрация свободных носителей заряда (3.01 × 10<sup>21</sup> м<sup>-3</sup>). 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 CsPbX<sub>3</sub>, 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], светоизлу-

чающих 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  $\text{CsPbBr}_3$ . 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 (ОДЕ, 90%, Aldrich), олеил-амин (ОЛА, 80–90%, Acros Organics).

Квантовые точки перовскитов  $\text{CsPbBr}_3$  получали двухстадийно согласно методике [10]. На первом этапе получали олеат цезия ( $\text{CsOA}$ ). Для этого было взято 0.326 г (1 ммоль)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 7.90 мл ОА и 3.42 мл ОДЕ.

В заполненный азотом реактор были внесены  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , ОА и ОДЕ. Смесь была нагрета до  $110^\circ\text{C}$  и при этой температуре продувалась азотом в течение 30 мин при перемешивании. Далее реакционная смесь вакуумировалась при  $110^\circ\text{C}$  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)  $\text{PbBr}_2$ , 2 мл ОА, 2 мл ОЛА, 10 мл ОДЕ и 0.5 мл 0.4 М  $\text{CsOA}$  в ОА.

В наполненную аргоном трехгорлую колбу внесли  $\text{PbBr}_2$ , ОА, ОЛА и ОДЕ и дегазировали в вакууме в течение 1 ч при  $120^\circ\text{C}$ . Далее температуру повышали до  $185^\circ\text{C}$  и быстро вводили 0.25 мл раствора  $\text{CsOA}$ . Через 5 с реакцию останавливали резким охлаждением на ледяной бане. Сразу после охлаждения проводилась отмывка полученных наночастиц  $\text{CsPbBr}_3$  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  $1 \times 1$  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 $\text{CsPbBr}_3$*

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-

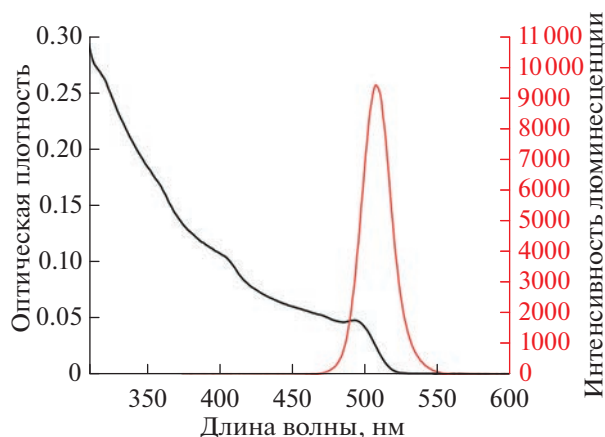


Рис. 1. Спектр поглощения (черный) и спектр люминесценции (красный) полученных ККТ CsPbBr<sub>3</sub>.

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 CsPbBr<sub>3</sub>

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<sup>-1</sup>,  $b = 0.996$  нм<sup>-1</sup> эВ<sup>-1</sup>,  $c = -0.0324$  нм<sup>-2</sup> эВ<sup>-1</sup>,  $E_g(d)$  — 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 CsPbBr<sub>3</sub> (рис. 2). Для анализа использовалась методика из работы [12].

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

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

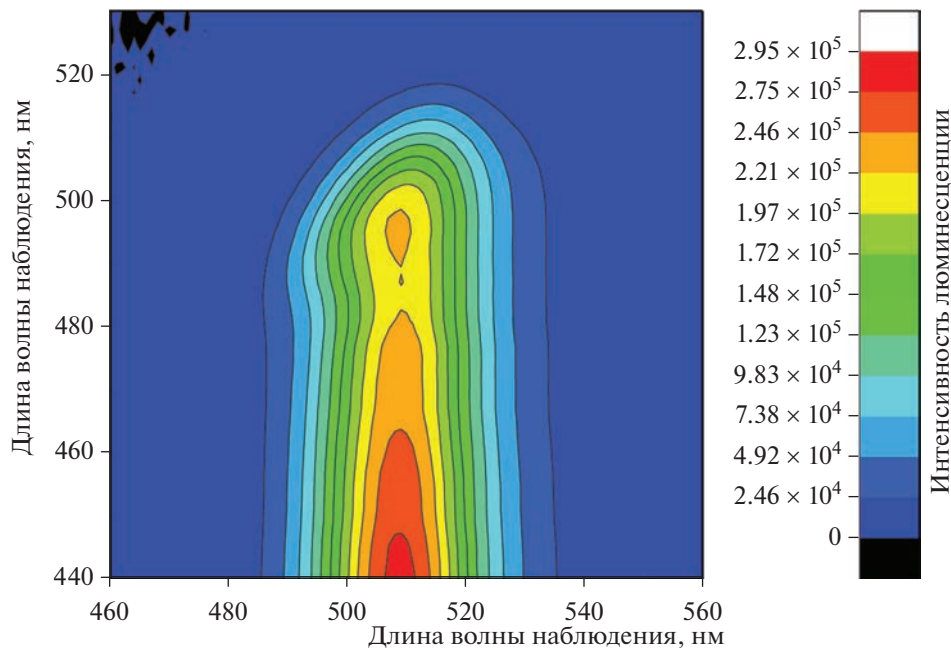
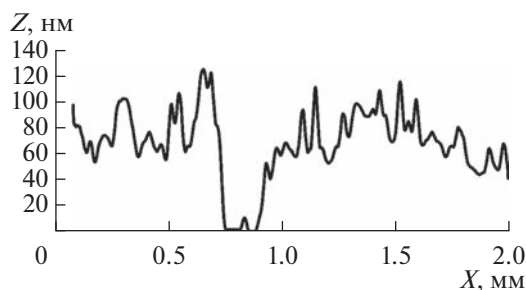


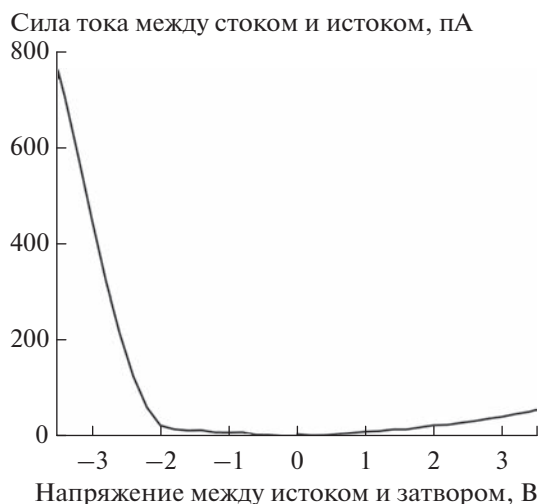
Рис. 2. Матрица “возбуждение–люминесценция” полученных ККТ CsPbBr<sub>3</sub>.



**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 напряжения — электронов.

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

где  $\delta\lambda$  — ширина профиля неоднородного уширения,  $\langle\lambda\rangle$  — положение пика,  $\delta d$  — 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 CsPbBr<sub>3</sub>

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  $\mu$  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<sup>-2</sup>. Для полученного слоя дырочная подвижность составила 0.8 см<sup>2</sup>/(В  $\times$  с), что на один-два порядка выше типично получаемых значений [6, 13]. Однако, в некоторых системах перовскитов

CsPbBr<sub>3</sub> 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 CsPbBr<sub>3</sub>. 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 CsPbBr<sub>3</sub> 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., Щербakov 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., Hoye 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.