

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 535.016

ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ

© 2023 г. Н. С. Покрышкин^{a, b, *}, И. О. Собина^b, Н. Н. Айтуган^a, К. С. Секербаев^c, Г. К. Мусабек^c,
Р. Б. Асилбаева^{d, e}, Е. Т. Таурбаев^c, А. В. Сюй^f, В. Г. Якунин^b, В. Ю. Тимошенко^{a, b}

^aНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^bМосковский государственный университет им. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^cКазахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, 050040 Казахстан

^dКазахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева,
Алматы, 050000 Казахстан

^eКаспийский университет технологии и инжиниринга им. Ш. Есенова, Актау, 130000 Казахстан

^fМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл., 141700 Россия

*E-mail: pokryshkin.nikolay@mail.ru

Поступила в редакцию 01.07.2022 г.

После доработки 01.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

Исследованы фотолюминесцентные свойства нанокристаллических слоев органометаллических перовскитов, осажденных на различные полупроводниковые и диэлектрические подложки. Установлено, что в зависимости от подложки для нанокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ с размерами десятки и сотни нанометров возможно наблюдение как одного, так и двух максимумов в спектре экситонной фотолюминесценции при комнатной температуре. Фотолюминесценция нанокристаллов, осажденных на массив кремниевых нанонитей, обладает более длинноволновым положением максимума спектра по сравнению с нанокристаллами на плоской поверхности монокристаллической кремниевой подложки. Полученные результаты объясняются влиянием электрических полей связанных зарядов на границах раздела и процессами поглощения фотолюминесценции.

Ключевые слова: перовскиты, нанокристаллы, фотолюминесценция, кремниевые нанонити, подложка

DOI: 10.56304/S207956292203037X

ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллы (НК) органометаллических перовскитов (ОМП) вызывают большой интерес в первую очередь из-за их фотолюминесценции (ФЛ) с высоким квантовым выходом, достигающим 90% и более [1, 2], что делает их перспективными материалами для применения в излучателях света, солнечных элементах, оптоэлектронике, детекторах излучения (рентген, УФ, ИК [3]) и других областях [4]. На пути практического применения НК ОМП решаются проблемы стабильности ОМП различными способами [5], изучаются механизмы подстройки и оптимизации фотолюминесцентных свойств под требуемые задачи [6].

В случае практического применения НК ОМП подложкой могут служить различные твердые вещества (стекла, металлы, кремний, кварц). В некоторых случаях, в частности в биообъектах, НК ОМП могут использоваться в виде жидких суспензий, где НК окружены “подложкой” (растворителем) со всех сторон. Кроме того, для пассива-

ции опасных или нестабильных частиц могут использоваться различные оболочки [5]. Таким образом, влияние окружающего материала должно быть хорошо известным и предсказуемым. Целью нашей работы было исследование влияния подложки на спектр ФЛ НК ОМП. В нашей работе исследовалась ФЛ НК перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (бромид метиламмония свинца, БМАС).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Приготовление образцов НК БМАС осуществлялось с помощью метода переосаждения с помощью лиганда [7, 8]. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ и PbBr_2 в количестве 22.4 и 73.4 мг соответственно растворялись в 1 мл диметилформамида. К полученному раствору добавлялся раствор, запускающий кристаллизацию перовскита, содержащий 5 мл толуола, 30 мкл октиламина и по 1 мл олеиновой кислоты и бензилового спирта. Далее полученная суспензия разделялась на три фракции НК различного размера путем центрифугирования. Сначала суспен-

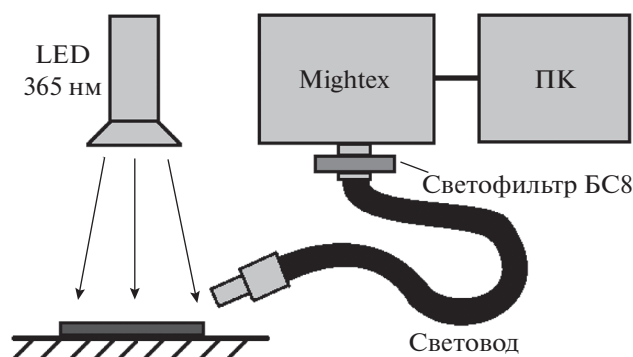


Рис. 1. Схема измерения ФЛ.

зия центрифугировалась 10 мин при скорости 6000 об/мин. После этого супернатант (верхняя часть раствора) отделялся, а преципитат (осадок) разбавлялся толуолом с октиламином (2 мл и 2 мкм соответственно) и центрифугировался повторно 5 мин при скорости 8000 об/мин. После этого супернатант отбирался, а преципитат разбавлялся толуолом. Таким образом, были получены три суспензии с НК различного размера.

Фотографии просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100. Фотографии сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получены на микроскопе MAIA3 TESCAN. Для измерения ФЛ использовалась схема с гибким световодом, представленная на рис. 1.

Для получения спектров ФЛ использовался компактный спектрометр Mightex с линейной ПЗС-матрицей. ФЛ в образцах возбуждалась излучающим диодом на 365 нм и улавливалась с помощью многожильного световода. Для ослабления возбуждающей линии применялся светофильтр БС8.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены фрагменты фотографий ПЭМ суспензий НК БМАС.

Средний размер НК трех суспензий составил около 130, 50 и 6 нм. Крупные кристаллы (десятки и сотни нанометров) имеют хорошо выраженную кубическую огранку, в то время как самые мелкие НК (менее 10 нм) имеют сферическую форму.

В качестве исследуемых подложек использовался плавленый кварц, монокристаллический кремний и массивы кремниевых нанонитей (КНН), приготовленные путем металл-стимулированного химического травления [9]. Длина КНН (глубина травления) контролировалась временем травления; были получены КНН длиной около 1.5 и 5 мкм (травление 5 и 20 мин соответственно). Суспензии НК БМАС наносились на подложки и высушивались на открытом воздухе при температуре 35°C. На рис. 3 представлены фотографии СЭМ нанесенных на КНН суспензий НК БМАС. Помимо снимков во вторичных электронах также были получены снимки в обратно рассеянных электронах, на которых хорошо видно распределение БМАС (тяжелых элементов Pb и Br).

НК наибольшего размера образуют слой толщиной 0–2 мкм, лежащий на поверхности КНН. Очень малая часть НК проникает в пространство между КНН. НК БМАС среднего размера образуют более тонкий слой, “склеивающий” вершины КНН и частично проникающий между ними. Суспензия самых мелких НК при высыхании образовала отдельные сгустки, располагающиеся на поверхности КНН и проникающие между КНН отдельными “каналами”. Матрицей нанокристаллов в таких сгустках, предположительно, являются использовавшиеся на стадии синтеза олеиновая кислота и октиламин. Следует отметить, что подавляющее большинство НК (особенно с размерами 130 и 6 нм) не имеют прямого контакта с кремнием.

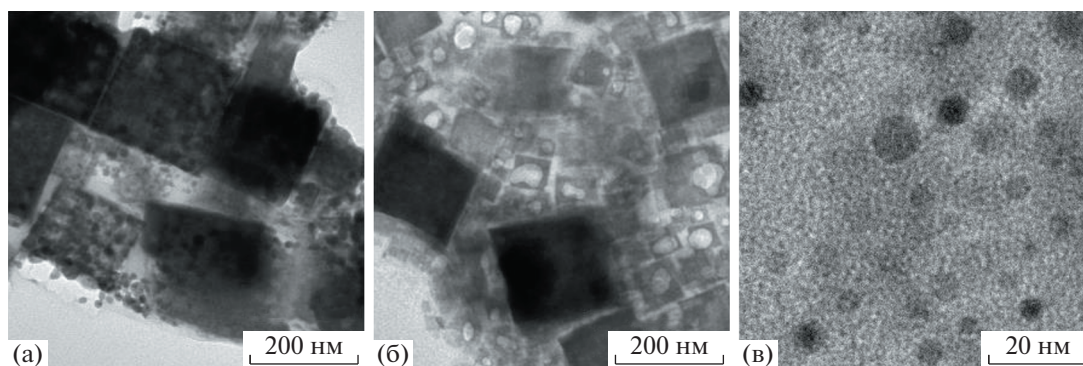


Рис. 2. Фотографии ПЭМ полученных трех образцов нанокристаллов БМАС со средним размером НК: (а) 130; (б) 50; (в) 6 нм.

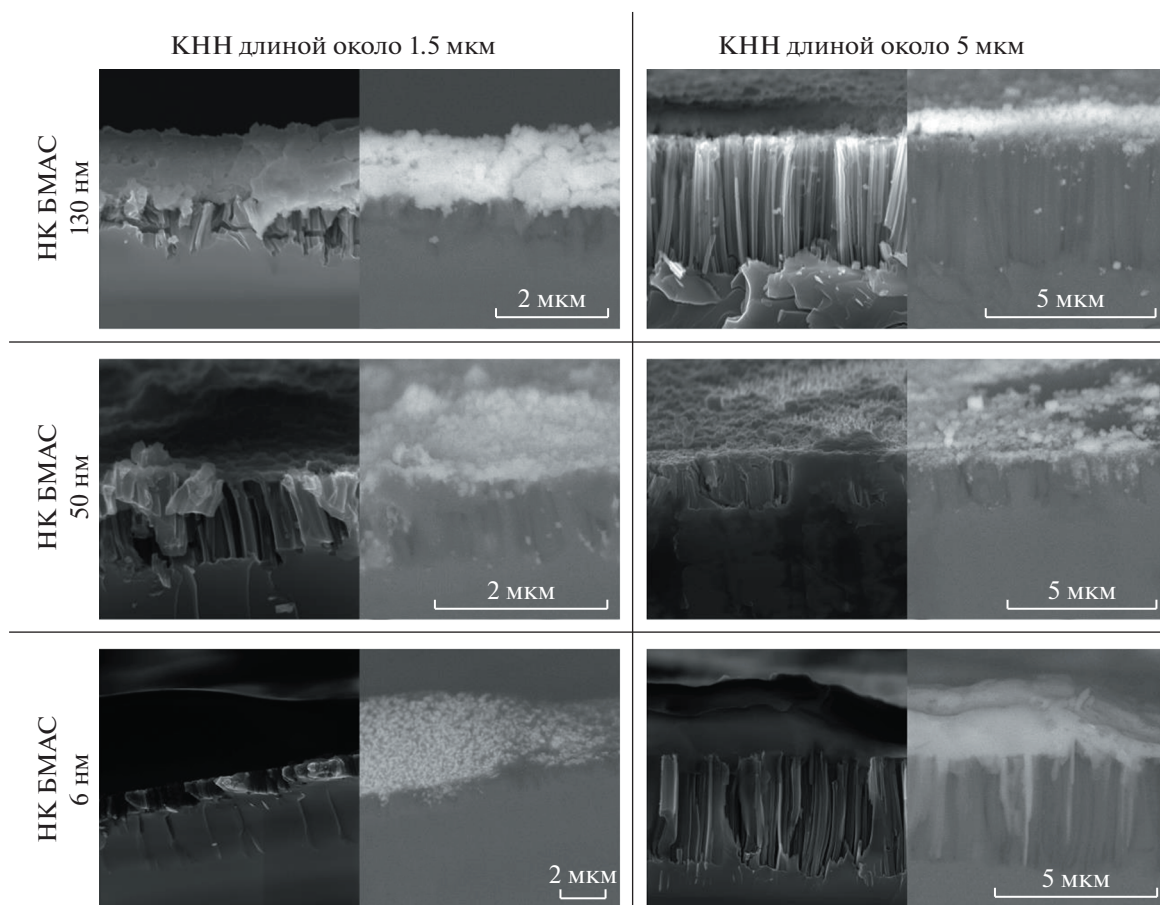


Рис. 3. Фотографии СЭМ нанокристаллов БМАС, нанесенных на КНН. Для каждого образца представлена фотография во вторичных электронах (слева) и обратно рассеянных электронах (справа).

Нормированные спектры ФЛ исследуемых образцов представлены на рис. 4. Отметим, что монокристаллический кремний также можно рассматривать как частный случай КНН нулевой длины (время травления 0 мин).

Несмотря на сходство используемых подложек по химическому составу (кварц — SiO_2 , поверхность кремния также на воздухе имеет оксид) наблюдались значительные отличия в спектрах ФЛ НК БМАС на кварце и на кремнии. Находясь на поверхности монокристаллического кремния все перовскитные НК демонстрируют практически симметричный пик ФЛ, положение которого зависит от размера НК [10, 11]. Однако НК 130 и 50 нм, попадая на кварц, демонстрируют появление дополнительного более длинноволнового пика ФЛ. Появление второго пика для НК 6 нм не наблюдалось, что можно объяснить большой долей органики, которая удерживает в себе НК и препятствует их прямому контакту с кварцем. Механизм появления второго пика ФЛ пока оста-

ется неясен и для его выяснения требуются дополнительные исследования.

Сравнивая спектры ФЛ слоев НК БМАС, нанесенных на подложки из оптически полированного монокристаллического кремния и массивов КНН, можно сделать вывод, что морфология поверхности кремния оказывает приблизительно одинаковое влияние на ФЛ НК независимо от средних размеров НК. Во всех трех случаях наблюдается смещение пика ФЛ в длинноволновую область на 3–4 нм по мере увеличения длины КНН от 0 до 5 мкм. Данный эффект может быть связан с тем, что кремний сильнее поглощает свет с большей энергией фотонов. В этом случае, чем больше развита поверхность кремния, тем большее поглощение испытывает ФЛ, что ослабляет ее коротковолновую часть. Проявление эффекта приблизительно в равной степени, как для мелких, так и для крупных нанокристаллов может указывать также на определенную роль электрических полей на границе НК/КНН, которые могут приводить к разрушению собственных экситонных со-

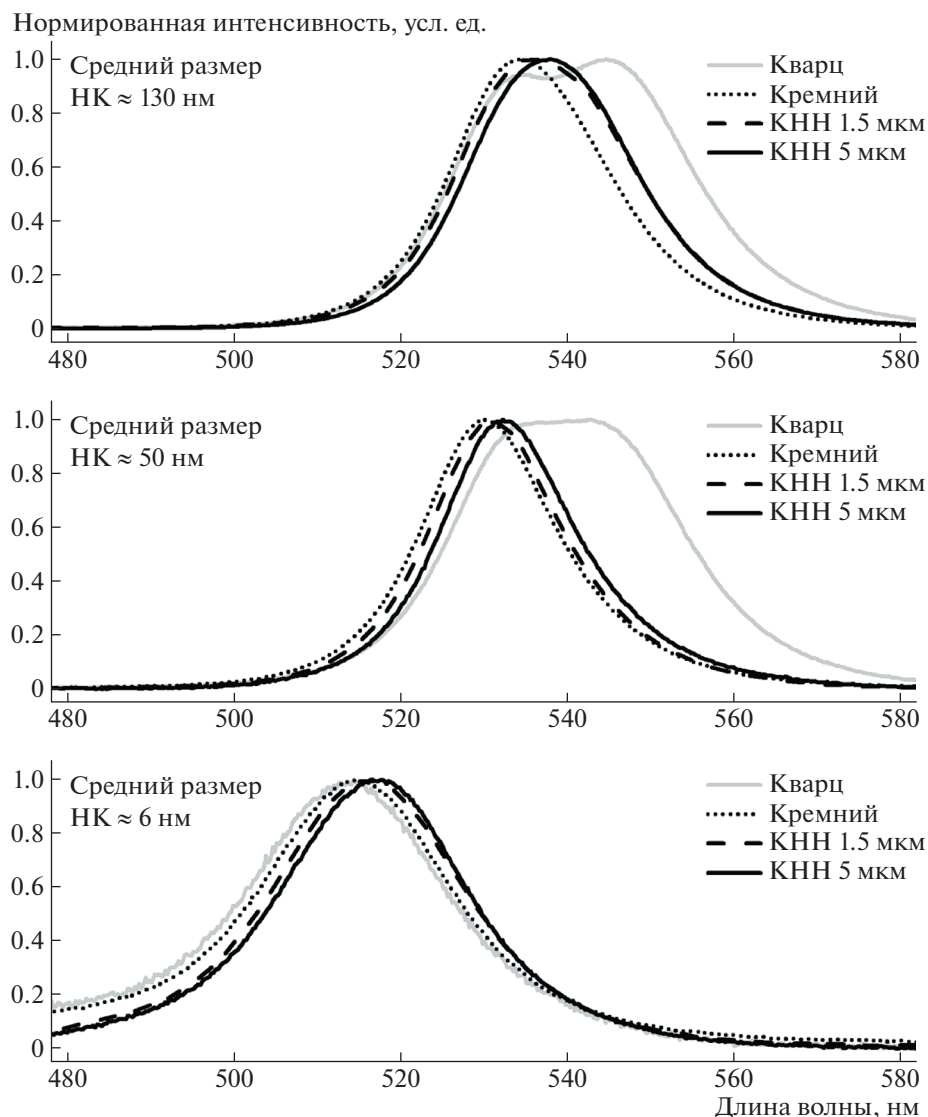


Рис. 4. Спектры ФЛ суспензий НК БМАС, нанесенных на различные подложки.

стояний в НК, тогда как связанные на примесях и дефектах экситоны, обладающие, как известно, большими энергиями связи, будут оставаться относительно более стабильными, что приведет к сдвигу суммарной полосы ФЛ в длинноволновую область спектра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты показали, что тип и морфология подложки способны оказывать существенное влияние на спектр ФЛ перовскитных нанокристаллов. Кварцевая подложка может приводить к искажению формы и появлению второго пика ФЛ для крупных кубических НК (десятки и сотни нм). Наблюдаемое в работе длин-

новолновое смещение спектра ФЛ НК БМАС в зависимости от степени травления кремниевой подложки может использоваться для прецизионной подстройки полосы ФЛ. Целью дальнейших исследований может являться изучение механизма действия подложки на оптические свойства перовскитных НК, а также изучение возможностей тонкой подстройки ФЛ с помощью наноструктурирования различных проводящих покрытий, широко применяемых в светоизлучающей оптоэлектронике и фотовольтаике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Braly I.L., DeQuilettes D.W., Pazos-Outón L.M., et al. // Nat. Photon. 2018. V. 12 (6). P. 355–361.

2. *Gualdrón-Reyes A.F., Masi S., Mora-Seró I.* // Trends Chem. 2021. V. 3 (6). P. 499–511.
3. *Xie L., Hong Z., Zan J., et al.* // Adv. Mater. 2021. V. 33 (25). P. 2101852.
4. *Akkerman Q.A., et al.* // Nat. Mater. 2018. V. 17 (5). P. 394–405.
5. *Luo B., Naghadeh S.B., Zhang J.Z.* // Chem. Nano. Mat. 2017. V. 3 (7). P. 456–465.
6. *Smith M.D., Connor B.A., Karunadasa H.I.* // Chem. Rev. 2019. V. 119 (5). P. 3104–3139.
7. *Prochazkova J.A., Scharber M.C., Yumusak C., et al.* // Sci. Rep. 2020. V. 10 (1). P. 1–12.
8. *Veldhuis S.A., Tay Y.K.E., Bruno A., et al.* // Nano Lett. 2017. V. 17 (12). P. 7424–7432.
9. *Rodichkina S.P., Lysenko V., Belarouci A., et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2019. V. 21 (32). P. 4747–4752.
10. *Kirakosyan A., Kim J., Lee S.W., et al.* // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17 (2). P. 794–799.
11. *Sekerbayev K.S., Mussabek G.K., Pokryshkin N.S., et al.* // JETP Lett. 2021. V. 114 (8). P. 447–450.

Effect of a Substrate on the Photoluminescent Properties of Organometallic Perovskite Nanocrystals

N. S. Pokryshkin^{1, 2, *}, I. O. Sobina², N. N. Aytugan¹, K. S. Sekerbayev³, G. K. Mussabek³, R. B. Assilbayeva^{4, 5}, Ye. T. Taurbayev³, A. V. Syuy⁶, V. G. Yakunin², and V. Yu. Timoshenko^{1, 2}

¹National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991 Russia

³Institute of Experimental and Theoretical Physics, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, 050040 Kazakhstan

⁴Satbayev Kazakh National Research Technical University, Almaty, 050000 Kazakhstan

⁵Yessenov Caspian University of Technology and Engineering, Aktau, 130000 Kazakhstan

⁶Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow oblast, 141700 Russia

*e-mail: pokryshkin.nikolay@mail.ru

Received July 1, 2022; revised July 1, 2022; accepted July 11, 2022

Abstract—The photoluminescent properties of nanocrystalline layers of organometallic perovskites deposited on various semiconductor and dielectric substrates were studied. It was established that, depending on the substrate, for CH₃NH₃PbBr₃ nanocrystals with sizes of tens and hundreds of nanometers, it is possible to observe both one and two maxima in the exciton photoluminescence spectrum at room temperature. The photoluminescence of nanocrystals deposited on an array of silicon nanowires has a longer wavelength of the spectrum maximum compared to nanocrystals on a flat surface of a single-crystal silicon substrate. The results obtained were explained by the influence of electric fields of bound charges at the interfaces and by the processes of absorption of photoluminescence.

Keywords: perovskites, nanocrystals, photoluminescence, silicon nanowires, substrate