

УДК 544.77.03

Оригинальная статья

Исследование оптических свойств легированных металлами перовскитных нанокристаллов CsPbX_3

В.П. Безверхний, А.Ю. Гагарина, Е.Н. Муратова, А.И. Максимов, В.А. Мошников
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5
vlad150897@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.041

Аннотация. В рамках исследовательской работы методом горячей инъекции были получены неорганические свинец-содержащие галогенидные перовскитные нанокристаллы со структурой CsPbX_3 . Легирование нанокристаллов перовскитов осуществлялось растворными методами, в качестве легирующей примеси выступали ионы цинка и индия. Были исследованы спектры фотолюминесценции и спектры оптической плотности полученных коллоидных растворов. Исследования показали, что легирование перовскитных нанокристаллов ионами металлов приводит к усилению фотолюминесценции и сдвигу максимума спектра фотолюминесценции относительно эталонного состава на 4 и 12 нм для бромидов и йодидов соответственно. Также было показано, что величина сдвига не зависит от типа легирующей примеси. При этом отмечается, что в рамках данной работы легирование не приводит к изменению положения края собственного поглощения.

Ключевые слова: перовскиты, солнечная энергетика, нанокристаллы, легирование, оптические свойства.

1. Введение

Неорганические галогенидные перовскитные нанокристаллы (НК) состава CsPbX_3 (где X – атом Cl , Br , I) в настоящее время находят применение в различных областях электроники. Благодаря таким характеристикам как узкая спектральная линия, характеризующаяся параметром FWHM (full width at half maximum – полная ширина на полувысоте), высокая подвижность носителей заряда и коэффициенты поглощения в видимой области, хорошая устойчивость к дефектам, НК перовскитов активно исследуются и применяются в производстве светоизлучающих диодов [1-3], фотоприемников [4] и других оптоэлектронных устройств [5-7]. При этом НК перовскитов обладают низкой стоимостью и совместимостью с промышленными технологиями печати, что делает их перспективными для создания гибких дисплеев нового поколения с высокой четкостью изображения.

Важной особенностью перовскитных НК является возможность тонкой настройки величины энергетического зазора и, соответственно, длины волны переизлучаемого света [8-9]. Так, например, для CsPbBr_3 эта величина может варьироваться от 2,25 до 3,15 эВ [10, 11], а для CsPbI_3 лежит в диапазоне от 1,73 до 2,13 эВ [12]. Как правило, изменение энергетических характеристик осуществляется путем варьирования

состава НК перовскитов, в частности, замены одного галогена на другой, а также за счет изменения размеров самих НК. Еще одним эффективным способом, позволяющим повлиять на характеристики НК, является легирование НК металлами [13]. Благодаря использованию различных металлов возможно контролировать рост НК и их структурную стабильность при синтезе, тем самым управляя оптическими и электрическими свойствами НК [14]. Основная роль катионов металлов заключается в пассивации поверхностных дефектов, что приводит к снижению количества поверхностных электронных ловушек. Таким образом можно значительно увеличить квантовый выход, улучшить стабильность, а также значительно повысить однородность НК по размерам [15]. В данной работе были исследованы оптические свойства легированных ионами металлов Zn^{2+} и In^{3+} перовскитных НК $CsPbX_3$.

2. Экспериментальная часть

Перовскитные НК состава $CsPbX_3$ были получены методом горячей инъекции. На первом этапе осуществлялся синтез прекурсоров. Для получения прекурсора цезия (олеат цезия) в трехгорловую колбу при непрерывном перемешивании вводились 0,203 г карбоната цезия (Cs_2CO_3), 1 мл олеиновой кислоты и 10 мл октадецена, затем смесь дегазировалась в течение 10 минут и выдерживалась при $130^\circ C$ до полного растворения солей цезия. Прекурсоры свинца и галогена были получены путем смешения солей свинца ($PbBr_2$, PbI_2) в количестве 0,54 ммоль, 1,5 мл олеиновой кислоты, 3 мл олеинамина и 15 мл октадецена с последующей дегазацией и доведением смеси до $170^\circ C$ до полного растворения солей свинца. На втором этапе 0,54 ммоль олеата цезия вводилось в трехгорловую колбу с прекурсорами свинца и галогена, после чего смесь охлаждалась на ледяной бане. Полученные НК $CsPbX_3$ растворялись в избытке н-гексана и центрифугировались в течение 20 мин при 13400 об/мин. Полученный осадок повторно растворялся в н-гексане и подвергался центрифугированию.

Легирование НК $CsPbX_3$ осуществлялось путем смешения готовых суспензий перовскитов с растворенными в н-гексане солями металлов в количестве 0,54 ммоль и выдержкой растворов в атмосфере азота в течение 1 ч при температуре $70^\circ C$ при непрерывно перемешивании. В качестве легирующей примеси были использованы индий ($(CH_3COO)_2InOH$) и цинк ($Zn(O_2CCH_3)_2$). Спектры оптической плотности НК $CsPbX_3$ были получены на спектрофотометре марки ПЭ-5400УФ, спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследовались с помощью монохроматора МДР-206 с длиной возбуждающего излучения 406 нм.

3. Результаты

На рис. 1 и рис. 2 приведены спектры оптической плотности и ФЛ коллоидных растворов легированных и НК $CsPbBr_3$ и $CsPbI_3$.

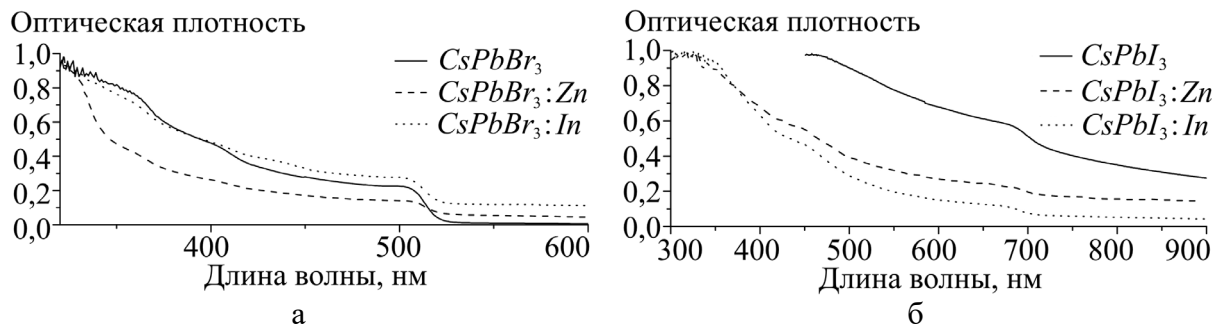


Рис. 1 Спектры оптической плотности нанокристаллов $CsPbX_3$: а – $CsPbBr_3$, б – $CsPbI_3$.

Край собственного поглощения всех систем на основе $CsPbBr_3$ находится вблизи длины волны 515 нм. При этом легирование не приводит к изменению положения края собственного поглощения. Заметно уменьшается интенсивность собственного поглощения в присутствии примесей, что, вероятно, связано с уменьшением концентрации наночастиц в растворе при проведении легирования.

В отличие от спектров поглощения спектры ФЛ показывают увеличение эффективности излучения частиц за счет легирования. Также наблюдается коротковолновое смещение положения пика ФЛ легированных нанокристаллов до 514 нм относительно 518 нм в нелегированных материалах. Следует также отметить, что для $CsPbBr_3$ положение пика ФЛ не зависит от типа легирующих атомов, применяемых в данной работе (Zn^{2+} и In^{3+}).

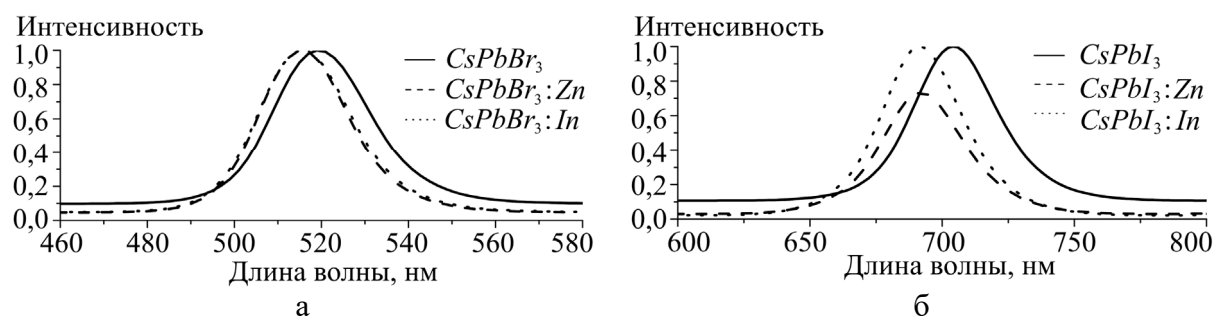


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции нанокристаллов $CsPbX_3$: а – $CsPbBr_3$, б – $CsPbI_3$.

Похожая ситуация наблюдается при исследовании ФЛ образцов иодидов, а именно смещение пика ФЛ легированных систем на 12 нм в коротковолновую область относительно нелегированной, люминесценция которой наблюдается при 704 нм. При этом эффективность ФЛ

легированных систем также заметно выше. Однако в спектрах поглощения иодидов наблюдается отличие положения края собственного поглощения в легированных и нелегированных образцах, 690 нм и 700 нм соответственно.

Особого внимания заслуживает установленный в рамках данной работы факт наличия голубого сдвига при постоянстве положения края поглощения для легированных нанокристаллов. Подобное возможно в системах с наноархитектоникой, например, в наногибридных композициях с металлическими наночастицами [16]. Влияние сферической наночастицы с металлической оболочкой на дезактивацию возбужденной квантовой точки. Уникальные оптические свойства металлических наночастиц обусловлены локализованными плазмонами, представляющими собой коллективные колебания электронов проводимости. Наличие таких колебаний приводит к усилению электрического поля внутри и вне наночастиц по сравнению с полем падающей световой волны. Усиленное ближнее поле влияет на оптические свойства квантовых излучателей: атомов, молекул, квантовых точек и других наноразмерных структур, помещенных в него. В ближнем поле может наблюдаться разгорание или затухание люминесценции, усиление оптического поглощения, изменение скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии. В [2] авторы анализировали агломерацию квантовых точек в виде кубических мезокристаллов с размерами порядка 10 нм, которые формировались под воздействием Ван-дер-Ваальсовых сил и разрушались при инъекции заряда в диэлектрические прослойки. Интересным является факт обнаружение дополнительных пиков ФЛ, которые авторы интерпретировали как особенности дефектной структуры. При легировании металлами дефектность может изменяться и даже пассивироваться, то есть устраняться. Существуют работы, в которых рассматриваются возможные изменения энергетики ФЛ из-за образования наногетеропереходов [17]. Также необходимо учитывать результаты [18] свидетельствующие о том, что за ФЛ свойства несут ответственность прежде всего оптические переходы в анионных октетах, а процесс взаимодействия во многом определяется не только обменом отдельных анионов, но обменом октетов.

Наблюдаемые в рамках данной работы экспериментальные результаты могут быть связаны со всеми перечисленными факторами. Для установления причины возникновения голубого сдвига представленных систем требуются дополнительные исследования.

4. Заключение

Таким образом, было показано, что при легировании систем $CsPbBr_3$

ионами металла наблюдается голубой сдвиг максимума ФЛ на 4 нм, тогда как для систем $CsPbI_3$ это величина достигает 12 нм. При этом величина сдвига не зависит от типа металла (Zn^{2+} , In^{3+}). Необходимо отметить, что наблюдается увеличение эффективности фотолюминесценции легированных систем и отсутствие зазора между положением края собственного поглощения и положением максимума ФЛ в легированных перовскитах (515 нм в легированных бромиды и 690 нм в легированных иодидах).

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-42-10029 (<https://rscf.ru/project/23-42-10029>).

Библиографический список:

1. **Lin, K.** Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent / K. Lin, J. Xing, L.N. Quan et al. // *Nature*. – 2018. – V. 562. – I. 7726. – P. 245-248. DOI: 10.1038/s41586-018-0575-3.
2. **Дементьев, П.А.** Исследование нанокристаллов $CsPbBr_3$ и их агломератов с помощью методов комбинированной сканирующей зондовой микроскопии и оптической спектроскопии / П.А. Дементьев, М.С. Дунаевский, Л.Б. Матюшкин и др. // *Оптика и спектроскопия*. – 2018. – Т. 125. – № 6. – С. 752-757. DOI: 10.21883/OS.2018.12.46934.241-18
3. **Song, J.** Room-temperature triple-ligand surface engineering synergistically boosts ink stability, recombination dynamics, and charge injection toward EQE-11.6% perovskite QLEDs / J. Song, J. Li, L. Xu et al. // *Advanced Materials*. – 2018. – V. 30. – I. 30. – Art. № 1800764. – 7 p. DOI: 10.1002/adma.201800764.
4. **Xue, J.** Narrowband perovskite photodetector-based image array for potential application in artificial vision. / J. Xue, Z. Zhu, X. Xu et al. // *Nano Letters*. – 2018. – V. 18. – I. 12. – P. 7628-7634. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b03209.
5. **Aleshin, A.N.** Light-emitting field-effect transistors based on composite films of polyfluorene and $CsPbBr_3$ nanocrystals / A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, D.A. Kirilenko et al. // *Physics of the Solid State*. – 2019. – V. 61. – I. 2. – P. 256-262. DOI: 10.1134/S1063783419020021.
6. **Gao, Y.** Lead halide perovskite nanostructures for dynamic color display. / Y. Gao, C. Huang, C. Hao et al. // *ACS Nano*. – 2018. – V. 12. – I. 9. – P. 8847-8854. DOI: 10.1021/acs.nano.8b02425.
7. **Буджемила, Л.** Электрические и оптические характеристики пленок нанокристаллов перовскитов галогенида свинца $CsPbI_3$ и $CsPbBr_3$, нанесенных на c-Si солнечные элементы для фотовольтаических приложений / Л. Буджемила, А.Н. Алешин, В.Г. Малышкин и др. // *Физика твердого тела*. – 2022. – Т. 64. – Вып. 11. – С. 1695-1700. DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53322.418.
8. **Percova, A.** Synthesis and postsynthetic anion exchange of $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br, I$) quantum dots / A. Percova, L.B. Matyushkin // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2017. – V. 917. – I. 6. – Art. № 062041. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/917/6/062041.
9. **Chen, H.** Structure, electronic and optical properties of $CsPbX_3$ halide perovskite: a first-principles study / H. Chen, M. Li, B. Wang, S. Ming, J. Su // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 862. – Art. № 158442. – 6 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158442.
10. **Stoumpos, C.C.** Crystal growth of the perovskite semiconductor $CsPbBr_3$: a new material for high-energy radiation detection / C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, J.A. Peters et al. // *Crystal Growth & Design*. – 2013. – V. 13. – I. 7. – P. 2722-2727. DOI: 10.1021/cg400645t.
11. **Posudievsky, O.Yu.** Structural and spectral characteristics of mechanochemically prepared $CsPbBr_3$ / O.Yu. Posudievsky, N. Konoshchuk, V.L. Karbivskyy et al. // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2017. – V. 53. – I. 4. – P. 235-243. DOI: 10.1007/s11237-017-9520-z.
12. **Jung, S.** Enhancement of photoluminescence quantum yield and stability in $CsPbBr_3$ perovskite quantum dots by trivalent doping / S. Jung, J.H. Kim, J.W. Choi et al. // *Nanomaterials*. – 2020. – V. 10. – I. 4. – Art. № 710. – 10 p. DOI: 10.3390/nano10040710.
13. **Nenashev, G.V.** Effect of barium doping on the behavior of conductivity and impedance of organic-inorganic perovskite films / G.V. Nenashev, A.N. Aleshin, A.A. Ryabko et al. // *Solid State Communications*. – 2024. – V. 388. – Art. № 115554. – 8 p. DOI: 10.1016/j.ssc.2024.115554

14. **Zhou, Y.** Metal-doped lead halide perovskites: synthesis, properties, and optoelectronic applications / Y. Zhou, J. Chen, O.M. Bakr, H.-T. Sun // *Chemistry of Materials*. – 2018. – V. 30. – I. 19. – P. 6589-6613. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02989.
15. **Zhang, M.** Size uniformity of CsPbBr₃ perovskite quantum dots via manganese-doping / M. Zhang, X. Han, C. Yang et al. // *Nanomaterials*. – 2024. – V. 14. – I. 15. – Art. № 1284. – 11 p. DOI: 10.3390/nano14151284.
16. **Чмерева, Т.М.** Влияние сферической наночастицы с металлической оболочкой на дезактивацию возбужденной квантовой точки / Т.М. Чмерева, М.Г. Кучеренко, Ф.Ю. Мушин // *Известия высших учебных заведений*. – 2022. – Т. 64. – № 7. – С. 16-27. DOI: 10.17223/00213411/65/7/16.
17. **Wang, F.** High-Responsivity VIS–NIR photodetector based on a Ag₂S/CsPbBr₃ heterojunction / F. Wang, H. Zhang, X. Song et al. // *ACS Applied Electronic Materials*. – 2022. – V. 4. – I. 8. – P. 3922-3929. DOI: 10.1021/acsaelm.2c00587.
18. **Matyushkin, L.B.** Photoluminescence of perovskite CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) nanocrystals and solid solutions on their basis / L.B. Matyushkin, V.A. Moshnikov // *Semiconductor*. – 2017. – V. 51. – I. 10. – P. 1337-1342. DOI: 10.1134/S106378261710013X.

References:

1. Lin K., Xing J., Quan L. N. et. al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent. *Nature*, 2018, vol. 562, issue 7726, pp. 245-248. DOI: 10.1038/s41586-018-0575-3.
2. Dement'ev P.A., Dunaevskij M.S., Matyushkin L.B. et al. Study of CsPbBr₃ nanocrystals and their agglomerates by combined scanning probe microscopy and optical spectrometry, *Optics and Spectroscopy*, 2018, vol. 125, issue 6, pp. 858-863. DOI: 10.1134/S0030400X18120044.
3. Song J., Li J., Xu L. et. al. Room-temperature triple-ligand surface engineering synergistically boosts ink stability, recombination dynamics, and charge injection toward EQE-11.6% perovskite QLEDs, *Advanced Materials*, 2018, vol. 30, issue 30, art. no. 1800764, 7 p. DOI: 10.1002/adma.201800764.
4. Xue J., Zhu Z., Xu X. et. al. Narrowband perovskite photodetector-based image array for potential application in artificial vision. *Nano Letters*, 2018, vol. 18, issue 12, pp. 7628-7634. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b03209.
5. Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Kirilenko D.A. et al. Light-emitting field-effect transistors based on composite films of polyfluorene and CsPbBr₃ nanocrystals, *Physics of the Solid State*, 2019, vol. 61, issue 2, pp. 256-262. DOI: 10.1134/S1063783419020021.
6. Gao Y., Huang C., Hao C. et. al. Lead halide perovskite nanostructures for dynamic color display, *ACS Nano*, 2018, vol. 12, issue 9, pp. 8847-8854. DOI: 10.1021/acsnano.8b02425.
7. Boudjemila L., Aleshin A.N., Matyushkin V.M. et. al. Electrical and optical characteristics of CsPbI₃ and CsPbBr₃ lead halide perovskite nanocrystal films deposited on c-Si solar cells for photovoltaic applications, *Physics of the Solid State*, 2022, vol. 64, issue 11, pp. 1670-1674. DOI: 10.21883/PSS.2022.11.54189.418.
8. Percova A., Matyushkin L.B. Synthesis and postsynthetic anion exchange of CsPbX₃ (X= Cl, Br, I) quantum dots, *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 917, issue 6, art. no. 062041, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/917/6/062041.
9. Chen H., Li M., Wang B., Ming S., Su J. Structure, electronic and optical properties of CsPbX₃ halide perovskite: a first-principles study, *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 862, art. no. 158442, 6 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158442.
10. Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Peters J.A., et al. Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr₃: a new material for high-energy radiation detection, *Crystal Growth & Design*, 2013, vol. 13, issue 7, pp. 2722-2727. DOI: 10.1021/cg400645t.
11. Posudievsky O.Yu., Konoshchuk N., Karbivskyy V.L. et al. Structural and spectral characteristics of mechanochemically prepared CsPbBr₃, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2017, vol. 53, issue 4, pp. 235-243. DOI: 10.1007/s11237-017-9520-z.
12. Jung S., Kim J.H., Choi J.W. et al. Enhancement of photoluminescence quantum yield and stability in CsPbBr₃ perovskite quantum dots by trivalent doping, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, issue 4, art. no. 710, 10 p. DOI: 10.3390/nano10040710.
13. Nenashev G.V., Aleshin A.N., Ryabko A.A. et al. Effect of barium doping on the behavior of conductivity and impedance of organic-inorganic perovskite films. *Solid State Communications*, 2024, vol. 388, art. no. 115554, 8 p. DOI: 10.1016/j.ssc.2024.115554.
14. Zhou Y., Chen J., Bakr O. M., Sun H.-T. Metal-doped lead halide perovskites: synthesis, properties, and optoelectronic applications, *Chemistry of Materials*, 2018, vol. 30, issue 19, pp. 6589-6613 DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02989.
15. Zhang M., Han X., Yang C. et. al. Size uniformity of CsPbBr₃ perovskite quantum dots via manganese-doping, *Nanomaterials*, 2024, vol. 14, issue 15, art. no. 1284, 11 p. DOI: 10.3390/nano14151284.

16. Chmereva T.M., Kucherenko M.G., Mushin F.Yu. Effect of the spherical nanoparticle with a metal shell on deactivation of the excited quantum dot, *Russian Physics Journal*, 2023, vol. 65, issue 7, pp. 1081-1093. DOI: 10.1007/s11182-022-02735-w.
17. Wang F., Zhang H., Song X. et. al. High-responsivity VIS–NIR photodetector based on a Ag₂S/CsPbBr₃ heterojunction, *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, vol. 4, issue 8, pp. 3922-3929. DOI: 10.1021/acsaelm.2c00587.
18. Matyushkin L.B., Moshnikov V.A. Photoluminescence of perovskite CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) nanocrystals and solid solutions on their basis, *Semiconductor*, 2017, vol. 51, issue 10, pp. 1337-1342. DOI: 10.1134/S106378261710013X.

Original paper

Investigation of optical properties of metal-doped CsPbX₃ perovskite nanocrystals

V.P. Bezverkhniy, A.Y. Gagarina, E.N. Muratova, A.I. Maximov, V.A. Moshnikov

Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.041

Abstract: As a part of the research work, inorganic lead-containing halide perovskite nanocrystals with the CsPbX₃ structure were obtained by the hot injection. The alloying of single crystals of perovskites was carried out by solution methods, zinc and indium ions acted as dopants. The photoluminescence spectra and optical density spectra of the obtained colloidal solutions were studied. Our studies have shown that doping of perovskite nanocrystals with metal ions leads to an increase in photoluminescence as well as to a shift in the maximum of photoluminescence relative to the reference composition by 4 and 12 nm for bromides and iodides, respectively. Also, it has been shown that the magnitude of the shift does not depend on the type of dopant. It is noted that within the framework of this work, doping does not lead to a change in the position of the edge of its own absorption.

Keywords: *perovskites, solar energy, nanocrystals, alloying, optical properties.*

Безверхний Владислав Павлович – аспирант 4 года обучения кафедры микро- и нанoeлектроники, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Гагарина Алена Юрьевна – аспирант 3 года обучения кафедры микро- и нанoeлектроники, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Муратова Екатерина Николаевна – к.т.н., доцент кафедры микро- и нанoeлектроники, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Максимов Александр Иванович – к.ф.-м.н., доцент кафедры микро- и нанoeлектроники, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Мошников Вячеслав Алексеевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры микро- и нанoeлектроники, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Vladislav P. Bezverkhniy – 4th year postgraduate student, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Alena Y. Gagarina – 3rd year postgraduate student, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Ekaterina N. Muratova – Ph. D., Docent, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Alexander I. Maximov – Ph. D., Docent, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Vyacheslav A. Moshnikov – Dr. Sc., Professor, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Поступила в редакцию/received: 05.09.2024; после рецензирования/revised: 24.09.2024; принята/accepted 26.09.2024.