

14,12

## Светоизлучающие полевые транзисторы на основе композитных пленок полифлуорена и нанокристаллов CsPbBr<sub>3</sub>

© А.Н. Алешин<sup>1</sup>, И.П. Щербаков<sup>1</sup>, Д.А. Кириленко<sup>1</sup>, Л.Б. Матюшкин<sup>2</sup>, В.А. Мошников<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 августа 2018 г.)

Получены светоизлучающие органические полевые транзисторы (СИ–ОПТ) на основе композитных пленок, состоящих из нанокристаллов перовскита (CsPbBr<sub>3</sub>) пленок, состоящих из нанокристаллов перовскита (CsPbBr<sub>3</sub>), внедренных в матрицу сопряженного полимера–полифлуорена (PFO), и исследованы их электрические и оптические свойства. Выходные и передаточные вольт-амперные характеристики (ВАХ) ОПТ на основе пленок PFO:CsPbBr<sub>3</sub> (соотношение компонентов 1:1) при температурах 100–300 К обладают незначительным гистерезисом и характерны для дырочного транспорта. Подвижность дырок при 250 К составляет  $\sim 3.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  и  $\sim 1.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  в режимах насыщения и низких полей соответственно и достигает  $\sim 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  при 100 К. Показано, что приложение импульсного напряжения к СИ–ОПТ на основе PFO:CsPbBr<sub>3</sub> позволяет уменьшить ионную проводимость и обеспечить электролюминесценцию в такой структуре при 300 К.

Исследования ПЭМ и ВР–ПЭМ проводились с использованием оборудования Федерального совместного научно-исследовательского центра „Материаловедение и характеристика в передовых технологиях“ при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ID RFMEFI62117X0018).

DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47142.244

### 1. Введение

Гибридные металлоорганические галогенидные перовскиты представляют собой новые растворимые материалы с уникальными электрическими и оптическими свойствами, включающими в себя способность к высокоэффективному излучению света [1], высокие времена жизни и диффузионные длины носителей заряда [2,3], высокую подвижность [4–6], возможность перестройки ширины оптической запрещенной зоны (от видимой до ближней инфракрасной области) [4,7], а также возможность эмиссии белого света [8]. Солнечные элементы на основе металлоорганических галогенидных перовскитов демонстрируют эффективность преобразования солнечной энергии  $\sim 23.3\%$  (август 2018 г.) [9,10]; эти материалы перспективны для применения в фотодетекторах [11] и в светоизлучающих диодах [12–14]. Рассматриваемые материалы используются также в качестве полупроводниковых активных слоев в гибридных полевых транзисторах (ПТ) [15–17] и светоизлучающих полевых транзисторах (СИ–ПТ), архитектура которых совмещает в себе как переключающие, так и электролюминесцентные (ЭЛ) свойства перовскитов [6]. СИ–ПТ на основе металлоорганических галогенидных перовскитов обладают такими важными свойствами как высокая плотность носителей заряда, контролируемый ток через СИ–ПТ, инжекция носителей заряда, приводящая к эффективной ЭЛ, сопоставимой по интенсивности с органическими светодиодами [18]. Однако, несмотря на

эти преимущества металлоорганических галогенидных перовскитов, они имеют ряд недостатков. В частности, на электронные свойства приборов на основе пленок металлоорганических перовскитов влияют такие факторы как: ионная проводимость [19], поляризационный беспорядок органических катионов [20], понижающие стабильность и надежность структур на их основе. Эти факторы, в частности, приводят к значительному гистерезису вольт-амперных характеристик (ВАХ) ПТ [21] и низкой подвижности носителей заряда, которая на порядки ниже теоретических значений, а также к отсутствию полевого эффекта при комнатной температуре в перовскитных СИ–ПТ [6]. Ранее было показано, что ионный транспорт в основном обусловлен наличием ионных вакансий в перовските, что позволяет ионам перемещаться внутри кристаллической структуры материала [19]. Наиболее вероятным источником дрейфа ионов в йодиде свинца метиламмония является иодный анион, при этом катионы также могут принимать участие в транспорте. Было установлено, что разупорядочение, вызванное органическими катионами, обусловлено катионными дипольными флуктуациями [17], которые могут быть переориентированы при приложении электрического поля. В связи с этим было предположено, что ионы должны быть менее подвижны при низких температурах. Стабильность электрических свойств остается важнейшей проблемой для приборов на основе гибридных металлоорганических галогенидных перовскитов. Поэтому в последние годы большое внимание было уделе-

но неорганическим перовскитам—нанокристаллам (НК) галогенидов свинца-цезия ( $\text{CsPbX}_3$ ,  $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  и  $\text{I}$ ), которые демонстрируют более высокую стабильность, способность к перестройке оптических свойств, а также высокий квантовый выход как фотолюминесценции (ФЛ) так и ЭЛ [22]. Однако проблема ионного транспорта остается актуальной и для структур на основе неорганических перовскитных НК [22,23]. Одним из возможных решений этой проблемы является использование гибридных материалов состоящих из неорганических перовскитных НК в матрице полупроводникового полимера. Предполагается, что такой композитный материал будет обладать свойствами как проводящих полимеров, так и перовскитных НК. Недавно нами были исследованы свойства НК перовскитов  $\text{CsPbI}_3$  внедренных в матрицу полупроводникового полимера (PFO) [24]. Однако электрические и оптические свойства композитов и приборных структур на основе матрицы проводящего полимера (PFO) с НК другого галогенида свинца цезия,  $\text{CsPbBr}_3$ , до настоящего времени не исследовались.

В данной работе нами были получены и исследованы ОПТ на основе композитных пленок включающих в себя сопряженный полимер PFO и НК галогенида свинца цезия  $\text{CsPbBr}_3$ . ОПТ на основе пленок PFO: $\text{CsPbBr}_3$  (соотношение компонентов 1:1) при температурах 100–300 К демонстрируют ВАХ, характерные для дырочного транспорта с незначительным гистерезисом выходных и передаточных характеристик. Подвижность дырок в таких структурах составила  $\sim 3.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  и  $\sim 1.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  в режимах насыщения и слабых электрических полей при 250 К и достигала  $\sim 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  при 100 К. Показано, что режим работы СИ–ОПТ при приложении к истоку-стоку импульсного напряжения, позволяет уменьшить гистерезис ВАХ, обусловленный ионной проводимостью в СИ–ОПТ на основе PFO: $\text{CsPbBr}_3$  и обеспечить ЭЛ в такой структуре при комнатной температуре.

## 2. Объекты и методы исследования

В качестве полимерной матрицы был использован сопряженный полимер — Poly[9,9-bis-(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl] (PFO), с шириной запрещенной зоны  $E_g \sim 2.7 \text{ eV}$ , полученный от Sigma Aldrich и применявшийся в композитах без дополнительной обработки, при этом порошок PFO растворялся в толуоле. Нанокристаллы  $\text{CsPbBr}_3$  были синтезированы в октадекане методом горячей инъекции олеата цезия в раствор бромида свинца в смеси олеиновой кислоты, олеиламина и октадекана при  $170^\circ\text{C}$ . Поверхность НК была стабилизирована олеиновой кислотой и молекулами олеиламина с отношением компонентов, идентичных протоколу синтеза, описанному в [25]. Рост НК бромистого свинца-цезия характеризуется короткими временами роста; синтез прекращался через 5s, затем частицы отделялись от раствора центрифугированием в присутствии изопропи-

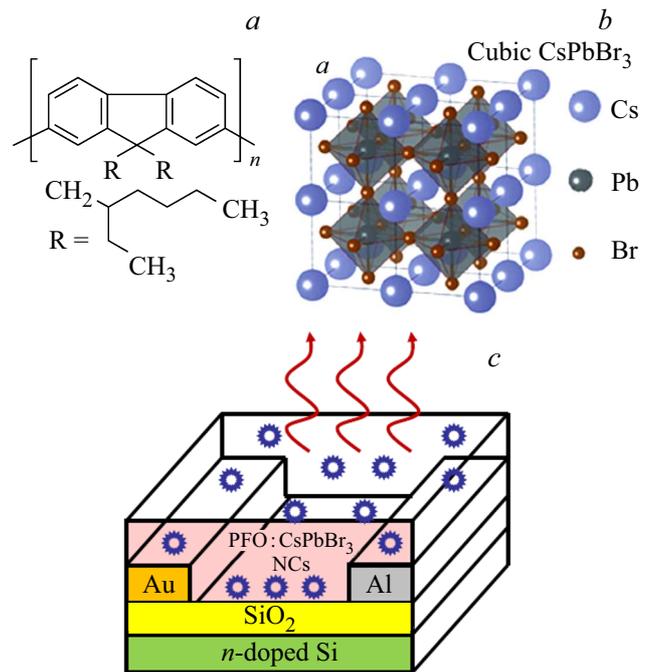


Рис. 1. Структура молекулы полимера PFO (a),  $\text{CsPbBr}_3$  нанокристаллов (b) и структура ОПТ на основе композитной пленки PFO: $\text{CsPbBr}_3$  (c).

лового спирта (объемное соотношение 1:1) и диспергировались в толуоле. НК  $\text{CsPbBr}_3$  имели кубическую форму с длиной грани  $\sim 10 \text{ nm}$  и  $E_g \sim 2.7 \text{ eV}$ , аналогично результатам, полученным в нашей предыдущей работе для НК  $\text{CsPbI}_3$  [24].

На рис. 1 показаны структуры молекул полимера PFO (a) и НК перовскита-галогенида свинца цезия —  $\text{CsPbBr}_3$  (b). Нами были получены ОПТ структуры на основе композитных пленок PFO: $\text{CsPbBr}_3$  (НК) вида  $n\text{-Si}/\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{PFO}:\text{CsPbBr}_3(\text{НК})/\text{Al}(\text{Au})$  (рис. 1, c). В качестве затвора использовалась подложка из сильно легированного  $n^+$  кремния (Si) со слоем  $\text{SiO}_2$ , полученного термическим окислением Si, толщиной 200 nm в качестве диэлектрика, на который термическим напылением наносились золотые (Au) и алюминиевые (Al) электроды. Расстояние между Au–Al и Au–Au электродами составляло  $\sim 7 \mu\text{m}$  и  $\sim 15 \mu\text{m}$  соответственно, а ширина электродов  $\sim 1 \text{ mm}$ . Порошки PFO-полимера и НК  $\text{CsPbBr}_3$  соответственно растворяли и диспергировали в толуоле. Растворы смешивали при относительной концентрации PFO и  $\text{CsPbBr}_3$  НК 1:1. Полученную смесь наносили на Si/ $\text{SiO}_2$  подложки с Au и Al электродами методами полива или центрифугирования (при 3000 rpm). Осажденные композитные пленки сушили при  $100^\circ\text{C}$  в атмосфере азота в течение 15 min. Толщина композитных пленок, нанесенных методом полива, составляла около  $0.6 \mu\text{m}$  в соответствии с результатами атомно-силовой микроскопии. Исследования образцов методами просвечива-

ющей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВР–ПЭМ) проводились с использованием микроскопа Jeol JEM-2100F с ускоряющим напряжением 200 kV и разрешением между точками 0.19 nm. Образцы для ПЭМ-исследований получали путем смачивания медной сетки ПЭМ, покрытой ультратонкой графеновой бумагой [26] в суспензии НК. Спектры поглощения образцов, осажденных методом полива на кварцевые подложки, регистрировали с использованием спектрометра Cary-50 (Varian). Спектры ФЛ пленок PFO, CsPbBr<sub>3</sub> и PFO:CsPbBr<sub>3</sub> возбуждались ультрафиолетовым светодиодом UVTOP280TO39HS с длиной волны излучения 285 nm. Светодиодное излучение проходило через ультрафиолетовый фильтр UFS-8 и фокусировалось на поверхности образцов с использованием кварцевой линзы под углом ~ 10° к нормали поверхности образца в пятно диаметром ~ 2 mm. Спектры ФЛ регистрировались высокочувствительным оптоволоконным спектрометром „AVANTES“ — AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM, работающим в спектральном диапазоне 322–1100 nm со спектральным разрешением 4 nm. Временные характеристики интенсивности ЭЛ, наблюдаемой при подаче импульсного смещения на светоизлучающие структуры, измерялись с помощью фотоумножителя со спектральной чувствительностью в интервале 300–850 nm. Выходные и передаточные ВАХ ОПТ на основе пленок PFO:CsPbBr<sub>3</sub> измерялись в атмосфере азота, в темноте, при температурах 100–300 K с использованием азотного (N<sub>2</sub>) оптического криостата optCRYO198 с функцией стабилизации температуры и электронной автоматизированной измерительной системы на основе пикоамперметра Keithley 6487 и программируемого источника напряжения АКIP-1124. Напряжение на стоке-источке и затворе ОПТ варьировалось в пределах от –20 V до +20 V с переменным шагом. Электрические контакты к образцам выполнялись серебряной проволокой с использованием проводящих углеродных или серебряных паст. Подвижность носителей заряда,  $\mu_{\text{FET}}$ , в PFO:CsPbBr<sub>3</sub> ОПТ оценивалась из ВАХ в режимах насыщения и слабых электрических полей соответственно, используя выражения [27]:

$$I_{\text{SD}} = (W/2L)\mu_{\text{FET}} C_1 (V_G - V_{\text{th}})^2 \quad (1)$$

$$I_{\text{SD}} = (W/L)\mu_{\text{FET}} C_1 (V_G - V_{\text{th}}) V_{\text{SD}}, \quad (2)$$

где  $W$  — ширина канала,  $L$  — длина канала,  $C_1$  — емкость на единицу площади SiO<sub>2</sub> (толщина ~ 200 nm,  $C_1 \sim 10 \text{ nF/cm}^2$ ),  $V_G$  — напряжение на затворе,  $V_{\text{th}}$  — пороговое напряжение соответствующее началу режима насыщения.  $V_{\text{th}}$  определялось из передаточных характеристик при использовании линейной аппроксимации зависимости  $V_{\text{SD}}^{0.5}$  от  $V_G$ . Импульсное напряжение подавалось при помощи низкочастотного генератора сигналов ГЗ-56/1. Амплитуда импульсов напряжения варьировалась между +85 V и –85 V при частоте импульсов — 12 kHz, при длительности импульсов — 10  $\mu\text{s}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

Результаты ПЭМ и ВР–ПЭМ исследований перовскитных CsPbBr<sub>3</sub> НК представлены на рис. 2, *a* и *b*. Как видно из рис. 2, *a* и *b*, монодисперсные CsPbBr<sub>3</sub> НК имеют средний диаметр ~ 8–10 nm с кубической формой, определяемой кристаллической структурой пе-

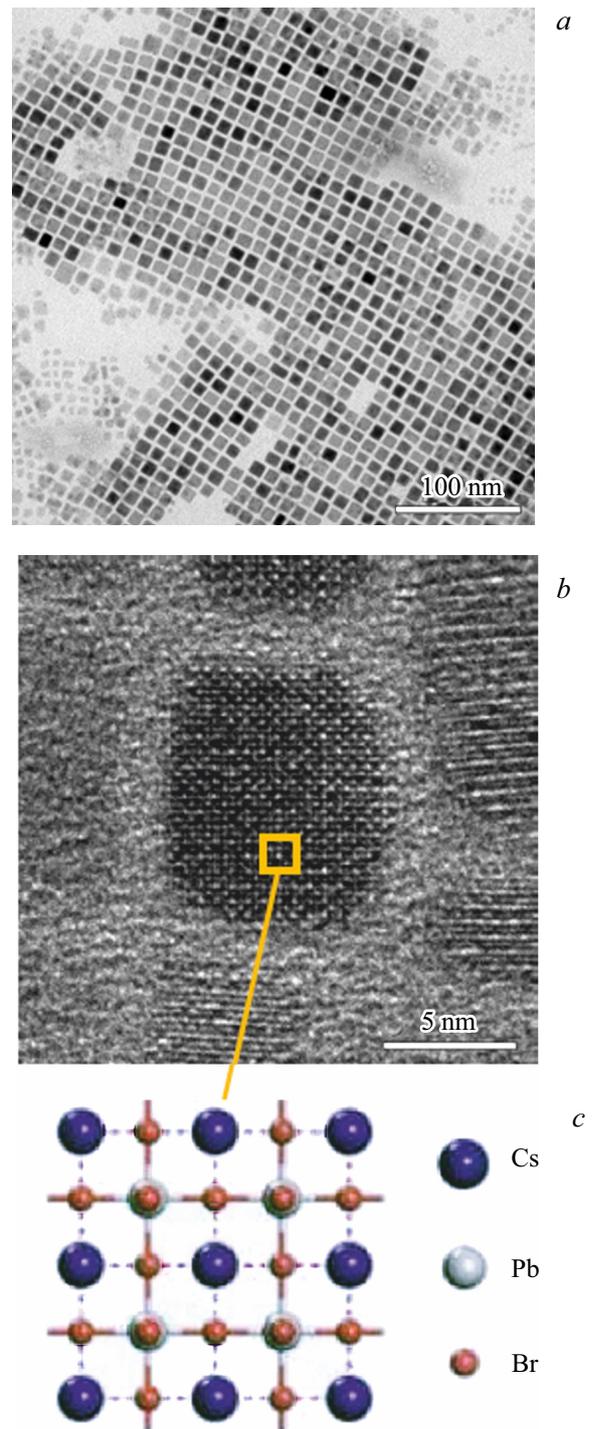
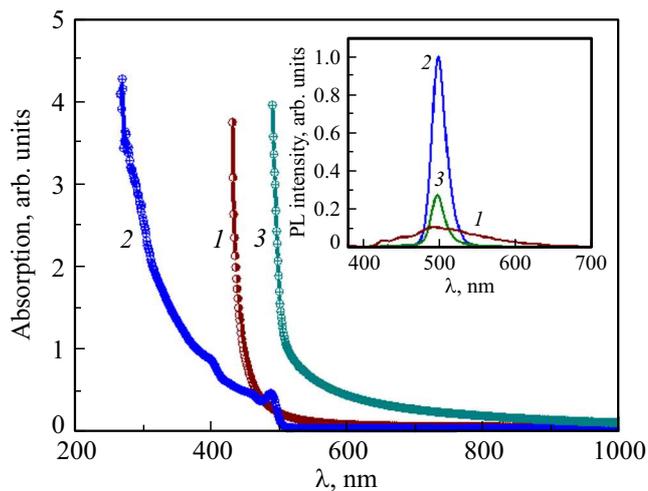


Рис. 2. Результаты ПЭМ (*a*) и ВР–ПЭМ (*b*) исследований монодисперсных слоев НК перовскита CsPbBr<sub>3</sub>.



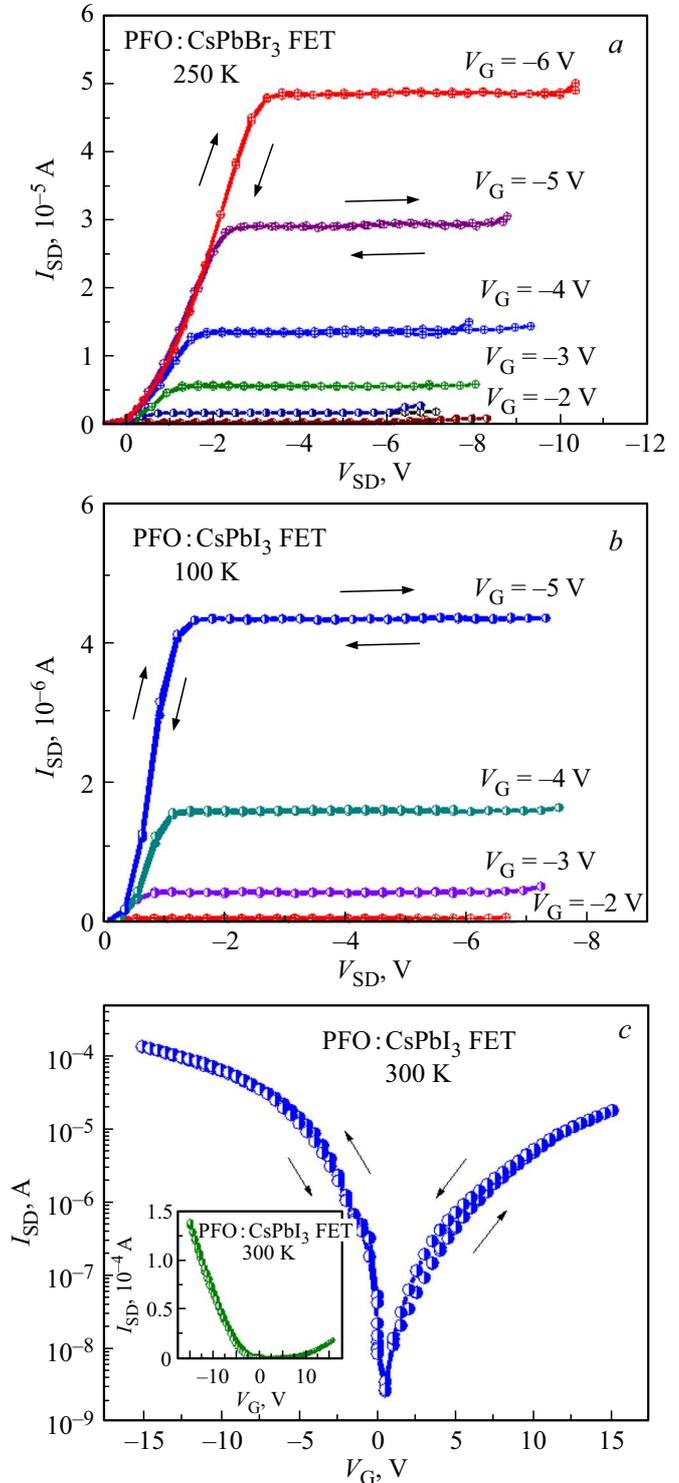
**Рис. 3.** Спектры поглощения и ФЛ (вставка) пленок PFO (1), CsPbBr<sub>3</sub> НК (2) и PFO:CsPbBr<sub>3</sub> (1:1) (3) на кварцевых подложках. Спектр ФЛ полимера PFO умножен на 50.

ровскита. Результаты ПЭМ и ВР–ПЭМ, показанные на рис. 2, *a* и *b*, подтверждают, что CsPbBr<sub>3</sub> НК имеют очень хорошую кристалличность, что является важным условием для повышения эффективности ФЛ и ЭЛ светоизлучающих устройств. Изображение ВР–ПЭМ (рис. 2, *b*) демонстрирует кубическую кристаллическую решетку НК CsPbBr<sub>3</sub>, что дополнительно подтверждает высокое качество НК, при этом конфигурация атома находится в хорошем соответствии с кубической кристаллической структурой НК CsPbBr<sub>3</sub>. Полученные результаты ПЭМ и ВР–ПЭМ хорошо согласуются с данными для НК CsPbBr<sub>3</sub>, полученными другими авторами [28].

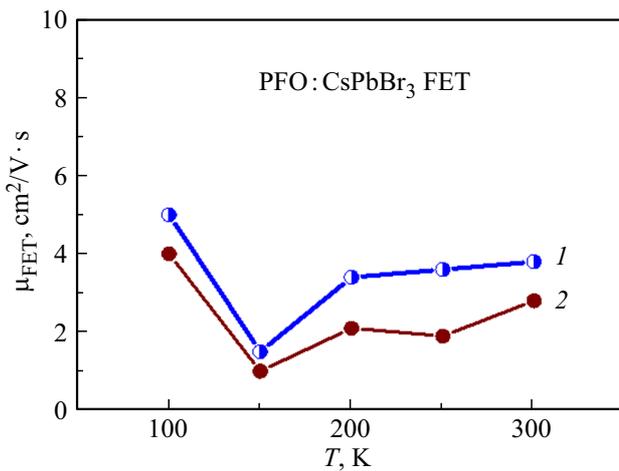
Типичные спектры поглощения и ФЛ пленок PFO (1), CsPbBr<sub>3</sub> НК (2) и композита PFO:CsPbBr<sub>3</sub> (1:1) (3), нанесенных на кварцевые подложки, показаны на рис. 3 и на вставке к рис. 3. Как следует из рис. 3, спектры поглощения пленок PFO, CsPbBr<sub>3</sub> и PFO:CsPbBr<sub>3</sub> лежат в спектральной области ~ 300–550 nm, что хорошо согласуется с шириной запрещенной зоны полимера PFO ( $E_g \sim 2.7$  eV) и НК CsPbBr<sub>3</sub> ( $E_g \sim 2.75$  eV). Вставка на рис. 3 показывает, что спектры ФЛ тех же пленок лежат в спектральной области ~ 400–650 nm с максимумами при  $\lambda \sim 490$ –500 nm, что соответствует положениям края поглощения PFO и CsPbBr<sub>3</sub> НК. Как следует из вставки на рис. 3, интенсивность ФЛ тонких пленок CsPbBr<sub>3</sub> НК (2) и композитов PFO:CsPbBr<sub>3</sub> (1:1) (3) очень велика, что свидетельствует о высокой квантовой эффективности ФЛ перовскитных НК CsPbBr<sub>3</sub> [22,23].

На рис. 4, *a–c* представлены выходные и передаточные ВАХ на постоянном токе для ОПТ на основе пленок PFO:CsPbBr<sub>3</sub> (1:1) с Au–Al электродами в качестве стока–источка при различных температурах и при различных напряжениях на затворе ( $V_G$ ). Как следует из рис. 4, *a* и *b*, выходные ВАХ для PFO:CsPbBr<sub>3</sub> ОПТ при  $T = 250$  K и 100 K имеют вид характерный

для преобладающего дырочного транспорта в ОПТ в режиме насыщения. Отметим, что ОПТ на основе пленок PFO:CsPbBr<sub>3</sub> работает при достаточно низких



**Рис. 4.** Выходные ВАХ PFO:CsPbBr<sub>3</sub> ОПТ (1:1) измеренные в темноте, при отрицательных значениях  $V_G$  при различных температурах, K: *a*) 250; *b*) 100; *c*) передаточные характеристики PFO:CsPbBr<sub>3</sub> ОПТ при  $V_{SD} = -6$  V измеренные в темноте, при 300 K. Вставка:  $I_{SD}$  vs  $V_G$  для того же ОПТ при 300 K.

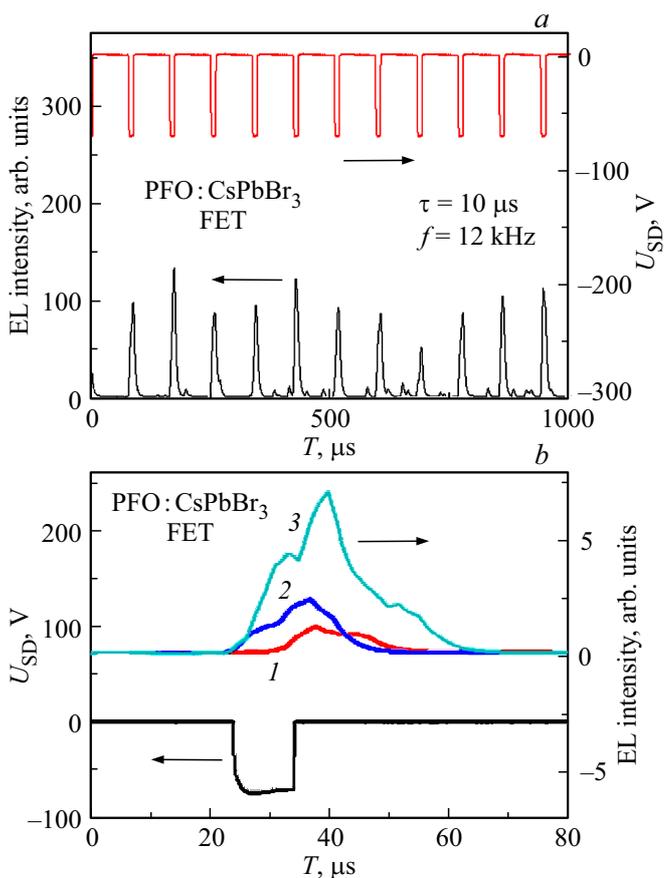


**Рис. 5.** Температурные зависимости подвижности дырок для PFO:CsPbBr<sub>3</sub> ОПТ (1:1) в режимах насыщения (1) и слабых полей (2).

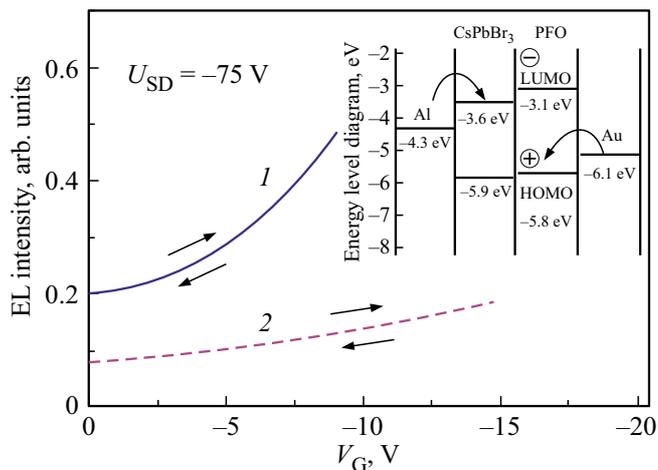
напряжениях на стоке–источке ( $V_{SD}$ ) и затворе  $V_G$  (ниже  $\sim 15$  В). На рис. 4, *b* показаны типичные передаточные ВАХ с незначительным гистерезисом при  $T = 300$  К для того же PFO:CsPbBr<sub>3</sub> ОПТ, измеренные в темноте при отрицательных и положительных значениях  $V_G$  от  $-15$  В до  $+15$  В и при  $V_{SD} = -6$  В. Как следует из рис. 4, *c*, ОПТ на основе пленок PFO:CsPbI<sub>3</sub> работает в основном в режиме накопления дырок, то есть преимущественно в униполярном режиме. Как видно из рис. 4, *a–c*, гистерезис выходных и передаточных характеристик PFO:CsPbBr<sub>3</sub> ОПТ при  $T = 300$  К незначителен и уменьшается при низких температурах, что может указывать на уменьшение ионного дрейфа в матрице полимера PFO. Таким образом, понижение температуры ниже 250 К приводит к уменьшению ионного транспорта в композитных пленках PFO:CsPbBr<sub>3</sub>, что приводит к уменьшению гистерезиса ВАХ ОПТ. Отношения ON/OFF, рассчитанные из передаточных характеристик, показанных на рис. 4, *c*, составили для дырок  $\sim 10^5$  при  $V_G = -15$  В. Подвижность дырок,  $\mu_h$ , для ОПТ на основе пленок PFO:CsPbBr<sub>3</sub> была рассчитана с использованием уравнений (1) и (2) для режимов насыщения и слабых электрических полей, соответственно. Для PFO:CsPbBr<sub>3</sub> ОПТ с ВАХ, представленных на рис. 4, *a–c*, величина порогового напряжения,  $V_{th}$ , оцененная при 250 К из наклона зависимости  $I_{SD}^{0.5}$  от  $V_G$  при  $V_{SD} = -6$  В, была  $\sim 0.8$  В при отрицательных  $V_G$ . Как показано на рис. 5, расчетная подвижность дырок при 250 К составила  $\sim 3.3$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  и  $\sim 1.9$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  в режимах насыщения и слабых полей соответственно; при 150 К она достигала минимальных значений  $\sim 1.5$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  и  $\sim 1$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  соответственно, а затем возрастала до  $\sim 5$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  при понижении температуры до 100 К. Такое поведение  $\mu_{FET}(T)$  напоминает температурную зависимость подвижности в СИ–ОПТ на основе пленок гибридных (органика-неорганика) галогенидных перовскитов CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> [6],

но в нашем случае значения  $\mu_{FET}$  при 300 К оказались выше на два порядка, по сравнению со значениями  $\mu_{FET}$ , полученными в [6] и на порядок выше, чем в PFO:CsPbI<sub>3</sub> ОПТ [24]. Наблюдаемое в PFO:CsPbBr<sub>3</sub> ОПТ значительное увеличение полевой подвижности как при 300 К, так и при низких температурах может быть связано с целым рядом факторов, обусловленных уменьшением влияния миграции ионов из-за множественных гетеропереходов в гибридной (полимер–НК) структуре, а также со снижением концентрации заряженных точечных дефектов, расположенных на границах НК CsPbBr<sub>3</sub>, и, кроме того, с уменьшением поляризационной разупорядоченности дипольных моментов Cs<sup>+</sup> катионов при 300 К и снижением амплитуды тепловых колебаний цезиевых галогенидов [17]. Минимум в температурной зависимости подвижности дырок, наблюдаемый при  $\sim 150$  К, может быть связан со снижением экранирующих эффектов, обусловленных ионным переносом цезиевых катионов. Подобное поведение зависимости подвижности от температуры было получено для нескольких других образцов PFO:CsPbBr<sub>3</sub> ОПТ с темновыми токами порядка  $\sim 10^{-9}$  А, при измерении ВАХ в атмосфере азота. Таким образом, полученные результаты указывают на то, что понижая температуру PFO:CsPbBr<sub>3</sub> ОПТ до  $T \sim 100$  К, можно уменьшить эффекты ионного транспорта, и, следовательно, добиться более сбалансированного переноса заряда и более высокой подвижности.

Стоит отметить, что в композитных (органика-неорганика) металлоорганических галогенидных перовскитных ОПТ и СИ–ОПТ [6], работающих при приложении постоянного смещения, дырки и электроны непрерывно инжектируются навстречу друг другу в канал ОПТ из истока и стока, что приводит к появлению узкой зоны рекомбинации носителей, положением которой можно управлять путем изменения смещения на стоке–источке и затворе. В то же время приложение постоянного смещения приводит к заметной миграции ионов и поляризации Cs<sup>+</sup> катионов в перовскитных НК. Как было показано в [6], приложение высокочастотных (или импульсных) смещений препятствует ионной миграции и поляризации катионов метиламмония (или Cs) при относительно высоких частотах, которые должны быть выше, чем времена отклика процессов ионной миграции. На рис. 6, *a* и *b*, а также на рис. 7 показан эффект ЭЛ из PFO:CsPbBr<sub>3</sub> (1:1) СИ–ОПТ при приложении отрицательных импульсных смещений к истоку–стоку при 300 К. Как упоминалось ранее, светоизлучающий эффект в СИ–ОПТ на основе металлоорганических галогенидных перовскитов CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> наблюдался только при температурах ниже 200 К [6]. В случае PFO:CsPbBr<sub>3</sub> СИ–ОПТ при приложении отрицательных импульсных смещений к электродам исток–сток (Au–Al) наблюдается значительная ЭЛ при комнатной температуре, как показано на рис. 6, *a*. Формы возбуждающего импульса напряжения ( $V_{SD} = -75$  В, длительность импульса  $\sim 10$   $\mu\text{s}$ ) и импульсной ЭЛ пленок PFO:CsPbBr<sub>3</sub> показаны на рис. 6, *b* и 7. Как видно из рис. 6, *a*, в СИ–ОПТ



**Рис. 6.** *a* — импульсная ЭЛ при приложении импульсного  $V_{SD}$  для PFO:CsPbBr<sub>3</sub> СИ–ОПТ (1:1) при  $f = 12$  kHz и  $V_{SD} = -75$  V. Длительность импульса  $10 \mu s$ . *b* — временные зависимости импульсной ЭЛ для PFO:CsPbBr<sub>3</sub> (1:1) СИ–ОПТ ( $f = 12$  kHz,  $V_{SD} = -75$  V) при различных  $V_G$ , V: 1 — 0; 2 — -5; 3 — -9. СИ–ОПТ излучает свет только при отрицательных импульсных смещениях  $V_{SD}$  и при отрицательных  $V_G$ .



**Рис. 7.** Интенсивность ЭЛ при импульсном возбуждении в зависимости от  $V_G$  для PFO:CsPbBr<sub>3</sub> (1) и PFO:CsPbI<sub>3</sub> (2) [24] СИ–ОПТ при приложении импульсного  $V_{SD} = -75$  V. Вставка: зонная диаграмма структуры Al/PFO/CsPbBr<sub>3</sub>/Au.

на основе пленок PFO:CsPbBr<sub>3</sub> управляемый импульсными смещениями на истоке–стоке, наблюдается ЭЛ только при приложении отрицательного импульсного смещения. Как видно из рис. 6, *b*, интенсивность ЭЛ СИ–ОПТ на основе PFO:CsPbBr<sub>3</sub> при импульсном режиме смещения  $V_{SD}$  ( $f = 12$  kHz) возрастает по мере увеличения смещения на затворе от 0 V до -9 V. Наблюдаемые пики ЭЛ при приложении отрицательных импульсов напряжения являются достаточно резкими, а их вклад в интегрированную по времени интенсивность ЭЛ является значительным. Зависимость интенсивности ЭЛ PFO:CsPbBr<sub>3</sub> СИ–ОПТ от приложенного смещения на затворе  $V_G$  является сверхлинейной и более сильной, чем у PFO:CsPbI<sub>3</sub> СИ–ОПТ, полученной в [24] при том же импульсном режиме смещения  $V_{SD}$ , как показано на рис. 7. Важно отметить отсутствие гистерезиса в зависимостях интенсивности ЭЛ от смещения на затворе при проведении нескольких циклов таких измерений.

На вставке на рис. 7 показана зонная диаграмма исследованной нами структуры Al/PFO/CsPbBr<sub>3</sub>/Au. Из анализа зонной диаграммы следует, что механизм образования возбужденных состояний в композитных пленках PFO:CsPbBr<sub>3</sub> подразумевает наличие излучательного рекомбинационного канала LUMO–HOMO в полимере PFO, включая рекомбинацию экситонов; вклад от канала излучательной рекомбинации зона–зона в НК CsPbBr<sub>3</sub>, включая примесные уровни, а также канал безызлучательной передачи энергии по механизму Ферстера между обоими компонентами композита из-за перекрытия спектров поглощения PFO и спектров ФЛ CsPbBr<sub>3</sub> НК [29]. В нашем случае наблюдаемая ЭЛ определяется дырками, инжектированными при приложении отрицательного импульсного смещения из истока и их рекомбинацией с электронами в активном слое PFO:CsPbBr<sub>3</sub>, при этом рекомбинация происходит как вблизи электродов, так и внутри канала. Увеличение интенсивности ЭЛ при приложении отрицательных импульсов напряжения к истоку–стоку ОПТ на основе пленок PFO:CsPbBr<sub>3</sub>, как и в случае стационарной ЭЛ, также подразумевает, что инжекция носителей заряда (дырок) из истока и затвора и их дальнейший транспорт через канал ОПТ, является основным механизмом транспорта в таких ОПТ. Различие в работах выхода двух инжектирующих электродов приводит к несимметричным ВАХ СИ–ОПТ, что обуславливает тот факт, что ЭЛ наблюдается только при приложении отрицательного импульсного смещения.

#### 4. Заключение

Нами получены и исследованы СИ–ОПТ на основе композитных пленок, состоящих из НК перовскита CsPbBr<sub>3</sub>, внедренных в матрицу сопряженного полимера PFO. Выходные и передаточные ВАХ ОПТ на основе пленок PFO:CsPbBr<sub>3</sub> (1:1) при температурах 100–300 K обладают незначительным гистерезисом и

характерны для дырочного транспорта. Подвижность дырок при 250 К составляет  $\sim 3.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  и  $\sim 1.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  в режимах насыщения и слабых электрических полях соответственно и возрастает до  $\sim 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  при 100 К. Показано, что режим работы СИ–ОПТ на основе PFO:CsPbBr<sub>3</sub>, заключающийся в приложении импульсного напряжения к истоку–стоку, позволяет уменьшить ионную проводимость и обеспечить ЭЛ в такой структуре при комнатной температуре.

Авторы благодарны И.Н. Трапезниковой за помощь в измерении спектров поглощения.

## Список литературы

- [1] F. Deschler, M. Price, S. Pathak, L.E. Klintberg, D.-D. Jarausch, R. Higler, S. Hüttner, T. Leijtens, S.D. Stranks, H.J. Snaith, M. Atatüre, R.T. Phillips, R.H. Friend. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1421 (2014).
- [2] S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza, H.J. Snaith. *Science* **342**, 341 (2013).
- [3] Y. Chen, H.T. Yi, X. Wu, R. Haroldson, Y.N. Gartstein, Y.I. Rodionov, K.S. Tikhonov, A. Zakhidov, X.Y. Zhu, V. Podzorov. *Nature Commun.* **7**, 12253 (2016).
- [4] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis. *Inorganic Chem.* **52**, 9019 (2013).
- [5] C. Motta, F. El-Mellouhi, S. Sanvito. *Sci. Rep.* **5**, 12746 (2015).
- [6] X.Y. Chin, D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno, C. Soci. *Nature Commun.* **6**, 7383 (2015).
- [7] J.H. Heo, S.H. Im, J.H. Noh, T.N. Mandal, C.-S. Lim, J.A. Chang, Y.H. Lee, H.-J. Kim, A. Sarkar, Md.K. Nazee-ruddin, M. Gratzel, S.I. Seok. *Nature Photon.* **7**, 486 (2013).
- [8] D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno, S.-Z.A. Lo, G.G. Gurzadyan, S. Mhaisalkar, J.-L. Bredas, C. Soci. *J. Mater. Chem. C* **5**, 2771 (2017).
- [9] National Renewable Energy Laboratory, Best Research Cell Efficiencies. [www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg); accessed: August 2018.
- [10] M.A. Green, A. Ho-Baillie, H.J. Snaith. *Nature Photon.* **8**, 506 (2014).
- [11] S. Ahmad, P.K. Kanaujia, H.J. Beeson, A. Abate, F. Deschler, D. Credgington, U. Steiner, G.V. Prakash, J.J. Baumberg. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 25227 (2015).
- [12] Z.-K. Tan, R.S. Moghaddam, M.L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L.M. Pazos, D. Credgington, F. Hanusch, T. Bein, H.J. Snaith, R.H. Friend. *Nature Nano* **9**, 687 (2014).
- [13] S.D. Stranks, H.J. Snaith. *Nature Nano* **10**, 391 (2015).
- [14] Y.-H. Kim, H. Cho, J.H. Heo, T.-S. Kim, N. Myoung, C.-L. Lee, S.H. Im, T.-W. Lee. *Adv. Mater.* **27**, 1248 (2015).
- [15] F. Li, C. Ma, H. Wang, W. Hu, W. Yu, A.D. Sheikh, T. Wu. *Nature Commun.* **6**, 8238 (2015).
- [16] T. Matsushima, S. Hwang, A.S.D. Sandanayaka, C. Qin, S. Terakawa, T.U. Fujihara, M. Yahiro, C. Adachi. *Adv. Mater.* **28**, 10275 (2016).
- [17] S.P. Senanayak, B. Yang, T.H. Thomas, N. Giesbrecht, W. Huang, E. Gann, B. Nair, K. Goedel, S. Guha, X. Moya, C.R. McNeill, P. Docampo, A. Sadhanala, R.H. Friend, H. Sirringhaus. *Sci. Adv.* **3**, e1601935 (2017).
- [18] R. Capelli, S. Toffanin, G. Generali, H. Usta, A. Facchetti, M. Muccini. *Nature Mater.* **9**, 496 (2010).
- [19] C. Eames, J.M. Frost, P.R.F. Barnes, B.C. O'Regan, A. Walsh, M.S. Islam. *Nature Commun.* **6**, 7497 (2015).
- [20] M.N.F. Hoque, M. Yang, Z. Li, N. Islam, X. Pan, K. Zhu, Z. Fan. *ACS Energy Lett.* **1**, 142 (2016).
- [21] E.L. Unger, E.T. Hoke, C.D. Bailie, W.H. Nguyen, A.R. Bowring, T. Heumuller, M.G. Christoforo, M.D. McGehee. *Energy & Environmental Sci.* **7**, 3690 (2014).
- [22] H.-C. Wang, Z. Bao, H.-Yu. Tsai, A.-C. Tang, R.-S. Liu. *Small* **14**, 1702433 (2018).
- [23] Y.-H. Kim, H. Cho, T.-W. Lee. *PNAS* **113**, 11694 (2016).
- [24] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, E.V. Gushchina, L.B. Matyushkin, V.A. Moshnikov. *Organic Electron.* **50**, 213 (2017).
- [25] L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C.H. Hendon, M.V. Kovalenko. *Nano Lett.* **15**, 3692 (2015).
- [26] D.A. Kirilenko, A.T. Dideykin, A.E. Aleksenskiy, A.A. Sitnikova, S.G. Konnikov, A.Ya. Vul'. *Micron* **68**, 23 (2015).
- [27] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant. *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002).
- [28] J. Song, J. Li, X. Li, L. Xu, Y. Dong, H. Zeng. *Adv. Mater.* **27**, 7162 (2015).
- [29] Th. Forster. *Ann. Phys.* **437**, 55 (1948).

Редактор К.В. Емцев