

14,15

Механизм электролюминесценции в светоизлучающих полевых транзисторах на основе пленок нанокристаллов перовскита в матрице полупроводникового полимера

© О.П. Чикалова-Лузина¹, В.М. Вяткин², И.П. Щербаков¹, А.Н. Алешин^{1,†}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
Санкт-Петербург, Россия

[†] E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 6 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 6 апреля 2020 г.

Принята к публикации 9 апреля 2020 г.

Рассмотрены механизмы излучательной рекомбинации и электролюминесценции (ЭЛ) в структурах на основе пленок перовскитных нанокристаллов (НК) CsPbBr₃ в матрице полупроводникового полимера МЕН-PPV. Показано, что два механизма определяют интенсивность ЭЛ в светоизлучающих полевых транзисторах (СИ–ПТ) с активными слоями на основе пленок МЕН-PPV : CsPbBr₃ (НК): рекомбинация заряженных носителей, инжектированных в полимерную матрицу и рекомбинация при интерфейсе полимер/НК перовскита. Результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований показали, что сверхлинейная зависимость интенсивности ЭЛ от уровня электрического возбуждения в СИ–ПТ на основе МЕН-PPV : CsPbBr₃ (НК) обусловлена механизмом туннелирования электронов через потенциальный барьер при электроде.

Ключевые слова: проводящие полимеры, нанокристаллы перовскитов, светоизлучающие полевые транзисторы, электролюминесценция.

DOI: 10.21883/FTT.2020.08.49623.073

1. Введение

Металлоорганические галогенидные перовскиты представляют собой новые растворимые материалы с уникальными электрическими и оптическими свойствами [1]. Солнечные элементы на основе таких перовскитов демонстрируют эффективность преобразования солнечной энергии ~ 25.2% (март 2020 г.) [2]. Эти материалы перспективны для применения в фотодетекторах [3], светоизлучающих диодах [4,5], в полевых и светоизлучающих транзисторах (ПТ и СИ–ПТ), архитектура которых совмещает в себе как переключающие свойства ПТ, так и эмиссионные свойства светодиодов [6–8]. Однако, в виду того что металлоорганические галогенидные перовскиты недостаточно стабильны на воздухе, в последние годы интенсивно исследуются неорганические перовскиты — нанокристаллы (НК) галогенидов цезия (CsPbX, X = Cl, Br и I), обладающие более высокой стабильностью, способностью к перестройке оптических свойств, а также высоким квантовым выходом фото- и электролюминесценции (ФЛ и ЭЛ) [9].

Нами были разработаны композитные материалы, состоящие из неорганических перовскитных НК, внедренных в матрицу полупроводникового полимера, которые обладают свойствами, как проводящих полимеров, так и перовскитных НК. Были исследованы электрические и оптические свойства НК перовскитов (CsPbI₃,

CsPbBr₃), внедренных в матрицы полупроводниковых полимеров (PFO, МЕН-PPV), а также ПТ и СИ–ПТ на их основе [10–13]. Было установлено, что при высоких уровнях оптического возбуждения основной вклад в сублинейную зависимость ФЛ от мощности оптического возбуждения вносит экситонная рекомбинация [12]. В то же время зависимость интегральной интенсивности ЭЛ от уровня электрического возбуждения в СИ–ПТ имела сверхлинейный характер. При этом подробный анализ механизмов ЭЛ в СИ–ПТ на основе пленок перовскитных НК в матрице полупроводниковых полимеров, таких как МЕН-PPV : CsPbBr₃ (НК), до настоящего времени не проводился.

В работе проведен анализ экспериментальных данных для СИ–ПТ на основе МЕН-PPV : CsPbBr₃ (НК) и теоретически рассмотрены механизмы излучательной рекомбинации и ЭЛ в таких структурах. Показано, что в СИ–ПТ на основе пленок МЕН-PPV : CsPbBr₃ (НК) наблюдающаяся сверхлинейная зависимость интегральной интенсивности ЭЛ обусловлена вероятностью туннелирования электронов через потенциальный барьер электрода.

2. Объекты и методы исследования

При приготовлении активного слоя рассматриваемых нами СИ–ПТ в качестве полимерной матрицы исполь-

зован сопряженный полимер — (poly(2-methoxy-5(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (МЕН-PPV) — $(C_{18}H_{28}O_2)_n$, с молекулярным весом $M_w = 4-7 \cdot 10^4$ и шириной запрещенной зоны, $E_g = 2.24$ eV, полученный от Sigma Aldrich и применявшийся без дополнительной обработки. Нанокристаллы $CsPbBr_3$ были синтезированы идентично протоколу синтеза, описанному в [14]. НК $CsPbBr_3$ имели кубическую форму с длиной грани ~ 10 nm и $E_g \sim 2.7$ eV [11–13]. На рис. 1, *a–c* показаны структуры молекул полимерной матрицы — МЕН-PPV (*a*) и НК перовскита $CsPbBr_3$ (*b*). СИ–ПТ были получены на основе композитных пленок МЕН-PPV: $CsPbBr_3$ (НК) и имели следующую структуру: $n + Si/SiO_2/Au/МЕН-PPV : CsPbBr_3$ (НК)/Al(Au) (рис. 1, *c*). В качестве диэлектрика был использован слой SiO_2 , толщиной 200 nm, полученный термическим окислением Si, на который термическим напылением наносились золотые (Au) и алюминиевые (Al) электроды, расстояние между которыми составляло $\sim 7 \mu m$, а ширина ~ 1 mm. Порошок полимера МЕН-PPV и НК $CsPbBr_3$ растворяли и диспергировали соответственно в толуоле. Растворы смешивали при различных относительных концентрациях МЕН-PPV и $CsPbBr_3$ НК и наносили на подложки методами полива или центрифугирования (3000 rpm) с последующим высушиванием при $90^\circ C$ в атмосфере азота в течение 15 min. Толщина композитных пленок, нанесенных методом полива, составляла

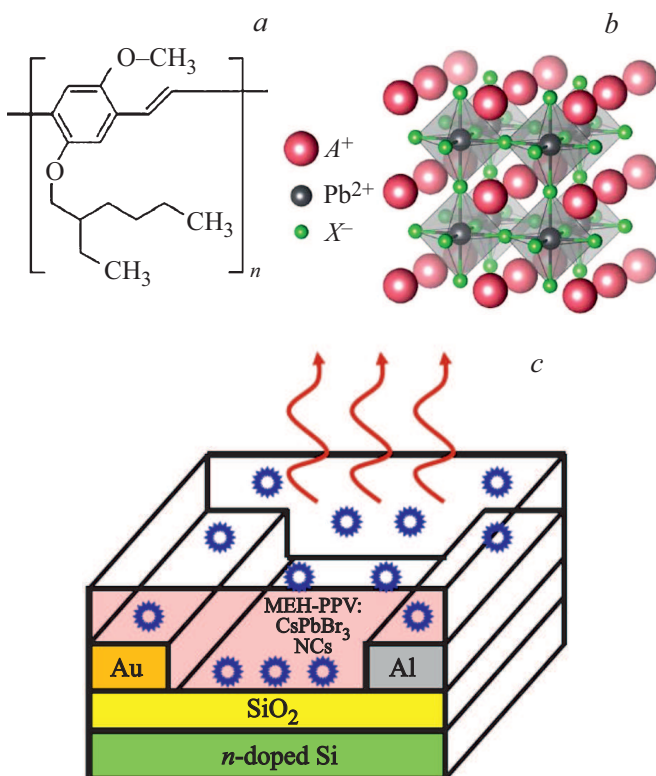


Рис. 1. Структура молекулы полимера МЕН-PPV (*a*), НК $CsPbBr_3$ (*b*) и СИ–ПТ на основе композитной пленки МЕН-PPV: $CsPbBr_3$ (НК) (*c*).

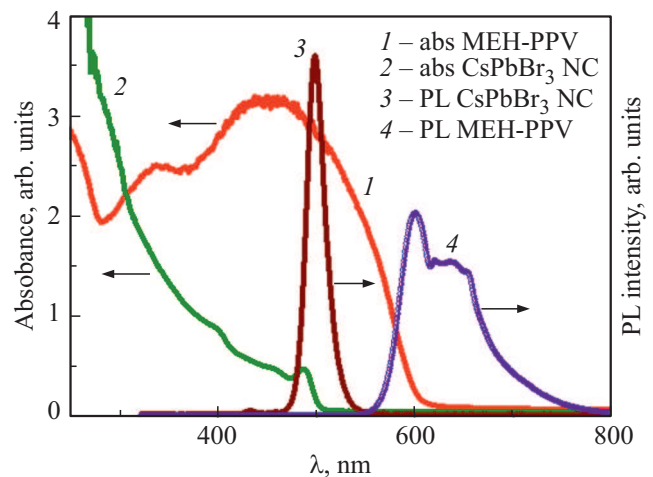


Рис. 2. Спектры поглощения пленок МЕН-PPV (1), $CsPbBr_3$ (НК) (2) и спектры ФЛ пленок $CsPbBr_3$ (НК) (3), МЕН-PPV (4) на кварцевых подложках.

0.6 μm . Спектры поглощения пленок, осажденных на кварцевые подложки, регистрировали с использованием спектрометра Cary-50 (Varian). ФЛ пленок композитов возбуждалась УФ-светодиодом UVTOP280TO39HS с длиной волны излучения 285 nm. Спектры ФЛ регистрировались высокочувствительным оптоволоконным спектрометром „AVANTES“ — AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM, работающим в спектральном диапазоне 322–1100 nm. Типичные спектры поглощения исходных МЕН-PPV (кривая 1), НК $CsPbBr_3$ (кривая 2) и спектры ФЛ пленок $CsPbBr_3$ (кривая 3) и МЕН-PPV (кривая 4) на кварцевых подложках показаны на рис. 2. Для возбуждения ЭЛ СИ–ПТ подавалось импульсное напряжение амплитудой от +85 V до –85 V, с частотой 1 kHz, и длительностью 10 μs при помощи генератора ГЗ-56/1. Интегральная интенсивность ЭЛ СИ–ПТ измерялась с помощью фотоумножителя со спектральной чувствительностью в интервале 300–850 nm. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) СИ–ПТ измерялись в темноте при 290 K с использованием держателя оптического криостата optCRYO198 и автоматизированной измерительной системы на основе пикоамперметра Keithley 6487 и программируемого источника напряжения АКIP-1124. Напряжение на стоке-источке и затворе ПТ варьировалось в пределах от –30 до +30 V с переменным шагом. Контакты к ПТ выполнялись серебряной проволокой с использованием углеродных или серебряных паст.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Теоретическая модель

На рис. 3, *a* и *b* представлены типичные выходные ВАХ СИ–ПТ на основе МЕН-PPV: $CsPbBr_3$ (НК) с соотношением компонентов (1:1) при отрицательных значениях V_G (*a*) и передаточные ВАХ того же СИ–ПТ

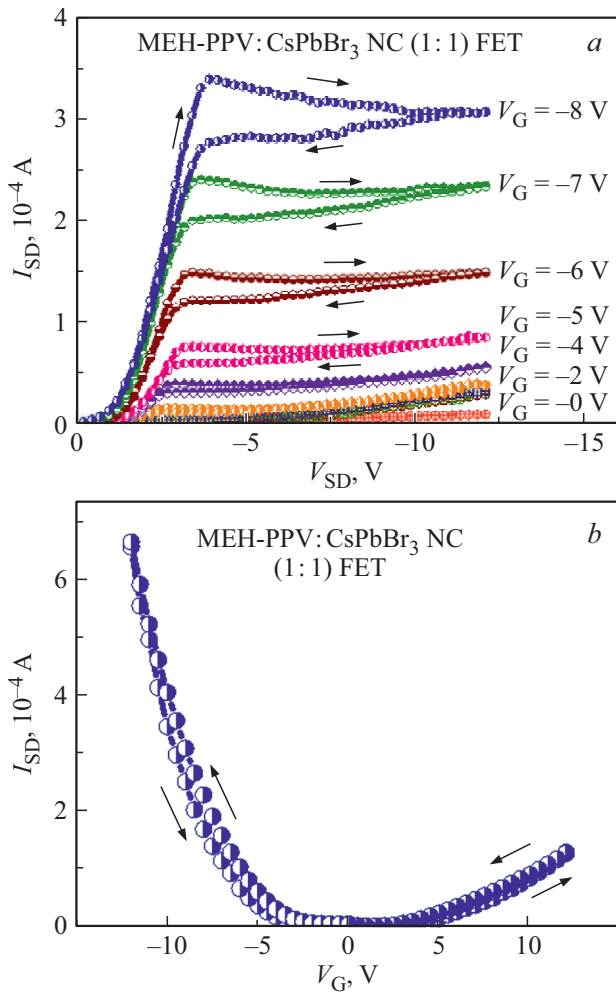


Рис. 3. *a)* — Выходные ВАХ MEH-PPV:CsPbBr₃ (НК) (1:1) СИ–ПТ измеренные в темноте, при отрицательных значениях V_G ; *b)* — Передаточные характеристики MEH-PPV:CsPbBr₃ (НК) (1:1) СИ–ПТ при $V_{SD} = -4$ V измеренные в темноте при 290 К.

при $V_{SD} = -4$ V, измеренные в темноте. Из рис. 3 видно, что выходные и передаточные ВАХ СИ–ПТ имеют вид, характерный для преобладающего дырочного транспорта [12].

В качестве механизма, описывающего транспорт в рассматриваемых СИ–ПТ, нами была использована модель, предложенная в работе [15]. Согласно этой модели, дырочный ток течет к стоку, который имеет отрицательный потенциал по отношению к истоку, при этом смещение на затворе вызывает аккумуляцию дырок в канале полевого транзистора. На рис. 4 схематически изображена диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая инжекцию электронов и дырок в органическую матрицу MEH-PPV. Электроны, инжектируемые в результате туннелирования на LUMO уровень полимера, имеют высокую вероятность захвата положительно заряженными молекулами органической матрицы, что приводит к образованию экситонов, которые

далее излучательно рекомбинируют. Для простоты в этой модели рассматривается только собственная молекулярная эффективность излучения света, а влияние примесных и межмолекулярных излучательных процессов учитывается введением подгоночного параметра Q_L . Схематическое изображение барьера между металлическим электродом и полимерной матрицей представлено на рис. 5. Барьер имеет треугольную форму высоты H , равной разности уровней LUMO-HOMO полимера MEH-PPV. Ширина барьера W обратно пропорциональна напряжению между стоком и истоком V_{SD} и прямо пропорциональна L -протяженности области падения потенциала. Феноменологический параметр L зависит от природы интерфейса металл–органическая матрица. Он может быть определен из экспериментальных данных, а именно, из выходных ЭЛ характеристик. В нашей работе для L принимались значения от 3 до 15 nm.

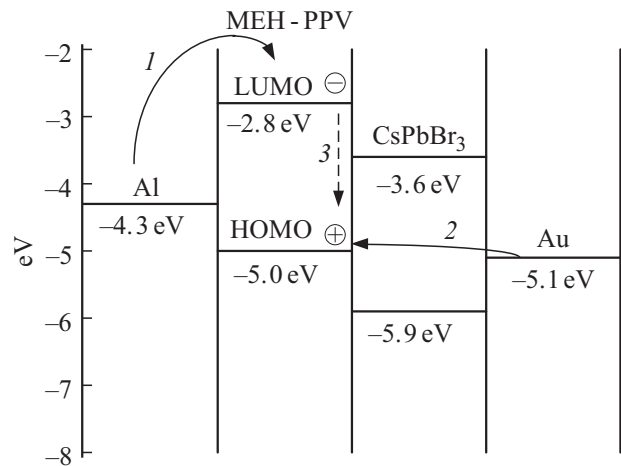


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая инжекцию электронов и дырок в органическую матрицу MEH-PPV: (1) — инжекция электронов (туннелирование); (2) — инжекция дырок; (3) — рекомбинация электрон-дырочных пар.

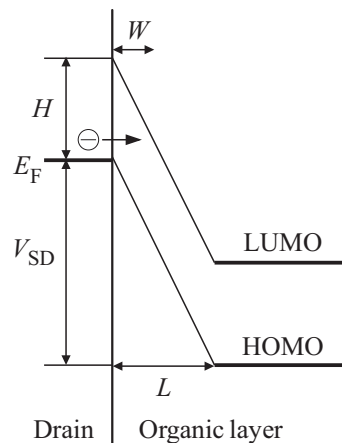


Рис. 5. Схематическое изображение барьера между металлическим электродом и полимерной матрицей.

Аналитические уравнения (1) и (2) позволяют оценить число электронно-дырочных пар, образованных в канале (N_{e-h}), дырочный ток (I_D), вероятность туннелирования электронов (P_e) и число эмитированных фотонов (N_{Phs})

$$N_{e-h} = \frac{I_D(V_{SD}, V_{GS})}{e} P_e(V_{SD}) \quad (1)$$

где I_D и P_e определяются следующими уравнениями [15]:

$$I_D = \frac{W_C \mu_h C_{0x}}{L_C} \left[(V_{GS} - V_{Th}) V_{SD} - \frac{1}{2} V_{SD}^2 \right], \quad V_{SD} < V_{GS} - V_{Th}, \quad (2)$$

$$I_D = \frac{W_C \mu_h C_{0x}}{2L_C} (V_{GS} - V_{Th})^2, \quad V_{SD} \geq V_{GS} - V_{Th}$$

$$P_e(V_{SD}) \cong 4 \sqrt{\left(1 - \frac{H}{eV_{SD}}\right) \frac{H}{eV_{SD}}} \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{W}{\hbar} \sqrt{2mH}\right),$$

$$H = E_{LUMO} - E_{HOMO},$$

$$W = H \frac{L}{eV_{SD}},$$

$$N_{Phs} = Q_L N_{e-h}(V_{SD}, V_{GS}).$$

W_C , L_C и μ_h — ширина и длина канала, а также подвижность дырок соответственно, C_{0x} — емкость на единицу площади SiO_2 . V_{SD} , V_{GS} — напряжение на стоке-истоке и на затворе, соответственно, V_{Th} — пороговое напряжение, соответствующее началу режима насыщения.

Анализ механизма ЭЛ в СИ–ПТ на основе пленок перовскитных НК в матрице полимера МЕН-PPV требует учета влияния НК перовскита на процессы, связанные с ЭЛ. Рассмотрим процессы, которые могут влиять на интегральную интенсивность ЭЛ СИ–ПТ. При интерфейсе полимерная матрица/НК электрон, протуннелировавший из электрода на LUMO уровень полимера, может быть инжектирован в зону проводимости НК и затем подвергнуться рекомбинации с дыркой в полимерной матрице при интерфейсе [16,17], как показано на рис. 6. Это приводит к излучению света в ИК-области (на длине волны 890 nm), что не дает вклада в интегральную интенсивность в спектральной области ЭЛ матрицы МЕН-PPV. Поскольку часть инжектированных в матрицу электронов в этом процессе уходит из матрицы, рассмотренная рекомбинация приводит к уменьшению интегральной интенсивности ЭЛ матрицы. Безызлучательная релаксация электронов, захваченных ловушками на поверхности НК, также приводит к уменьшению интегральной интенсивности ЭЛ. Инжекция дырок из полимерной матрицы в валентную зону НК маловероятна из-за наличия барьера (рис. 4). Следовательно, образование возбужденных состояний в НК (электрон-дырочные пары) мало вероятно и рекомбинация зона-зона в НК менее вероятна, чем рекомбинация электрона в НК и дырки в матрице, где не требуется преодоление барьера (рис. 6). Так же маловероятен безызлучательный

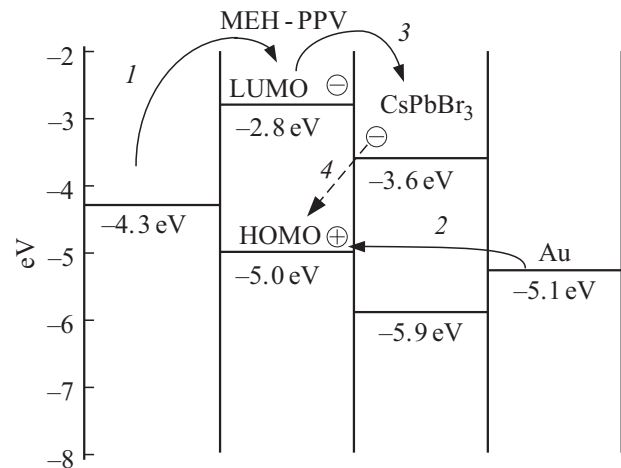


Рис. 6. Схема рекомбинации носителей при интерфейсе НК перовскита/матрица полимера: (1) — инжекция электронов из электрода на LUMO матрицы МЕН-PPV; (2) — инжекция дырок в матрицу; (3) — инжекция электрона из матрицы в зону проводимости НК перовскита; (4) — интерфейсная электрон-дырочная рекомбинация.

перенос энергии возбуждения от НК к матрице по механизму Ферстера, несмотря на то, что выполняется необходимое условие для этого механизма — перекрытие спектра ФЛ НК со спектром поглощения матрицы МЕН-PPV (рис. 2, кривые 3 и 1). Безызлучательный перенос энергии от матрицы к НК тоже не возможен, поскольку спектр ФЛ матрицы не перекрывается со спектром поглощения НК (рис. 2, кривые 4 и 2). Таким образом, в интегральной интенсивности ЭЛ исследованного нанокompозита МЕН-PPV:CsPbBr₃ (НК) вклад механизма Ферстера не существен. Можно полагать, что два механизма определяют интенсивность ЭЛ в СИ–ПТ на основе пленок МЕН-PPV:CsPbBr₃ (НК): рекомбинация заряженных носителей, инжектированных в полимерную матрицу, и рекомбинация при интерфейсе матрица полимера/НК перовскита.

3.2. Эксперимент и сравнение с теоретической моделью

В рамках изложенной выше модели были выполнены расчеты и построены зависимости $I_D(V_{SD}, V_{GS})$ (при $V_{GS} = -30$ V; -20 V; $V_{SD} = 0-30$ V) и зависимости интегральной интенсивности ЭЛ от V_{SD} и V_{GS} для параметров СИ–ПТ на основе МЕН-PPV (100%), указанных в работе [12] для ($W_C = 1$ mm, $L_C = 7$ μm, $\mu_h = 2-5$ cm²/Vs, $V_{Th} = -1$ V). При выполнении расчетов была введена поправка, учитывающая собственный объем НК перовскитов в нанокompозитной пленке с использованием результатов работы [13]. На рис. 7 и 8 приведены графики зависимостей $I_D(V_{SD}, V_{GS})$, а также $N_{e-h}(V_{SD}, V_{GS})$, для СИ–ПТ на основе МЕН-PPV(100%). Как видно из рис. 8, число электронно-дырочных пар,

образованных в канале (N_{e-h}) для чистого МЕН-PPV, а, следовательно, и интегральная интенсивность ЭЛ, возрастает сверхлинейно при возрастании V_{SD} от -10 В до -30 В и стремится к насыщению при высоких V_{SD} . Этот вывод находится в качественном согласии с полученными нами зависимостями интегральной интенсивности ЭЛ при приложении импульсного V_{SD} для СИ-ПТ на основе пленок МЕН-PPV, приведенными на рис. 9 [12].

Следует отметить, что экспериментальные данные показывают большее уменьшение интегральной интен-

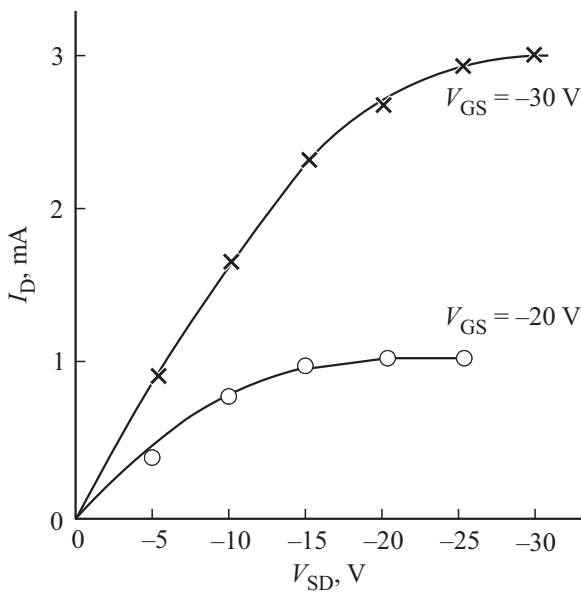


Рис. 7. Зависимости I_D от V_{SD} и V_{GS} для МЕН-PPV (100%).

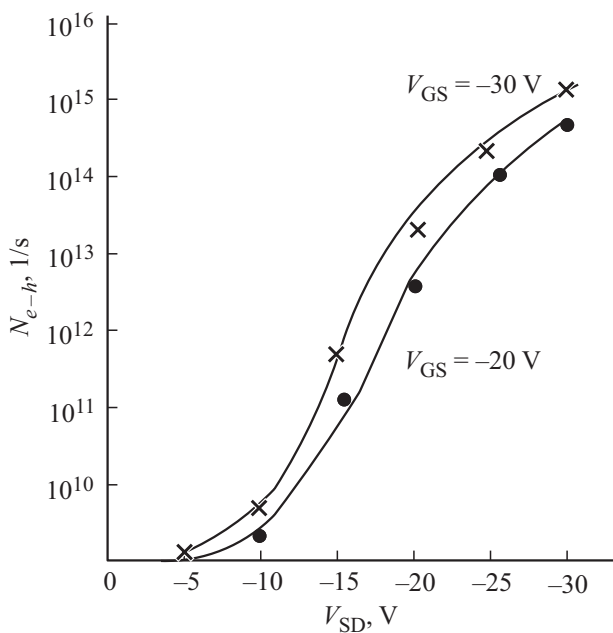


Рис. 8. Зависимость числа электронно-дырочных пар, образованных в канале, N_{e-h} от V_{SD} для МЕН-PPV (возрастает сверхлинейно при возрастании V_{SD}).

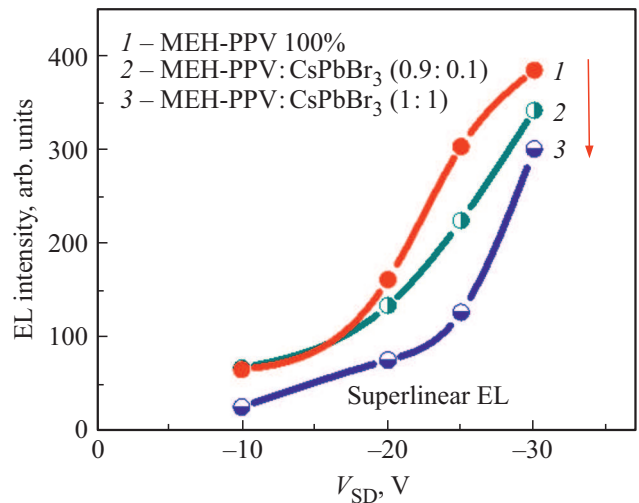


Рис. 9. Интенсивность интегральной ЭЛ при приложении импульсного V_{SD} для СИ-ПТ на основе пленок: 1) МЕН-PPV (100%); 2) МЕН-PPV:CsPbBr₃ (НК) (0.9:0.1); 3) МЕН-PPV:CsPbBr₃ (НК) (1:1).

сивности ЭЛ при введении НК перовскита в матрицу полимера МЕН-PPV по сравнению с тем, что дает теоретический расчет, учитывающий уменьшение объема матрицы. К дополнительному уменьшению интегральной интенсивности ЭЛ с увеличением концентрации НК перовскитов приводит, как уже отмечалось, рекомбинация при интерфейсе электрона, захваченного НК, и дырки в матрице, которая не дает вклада в интенсивность в области ЭЛ полимерной матрицы (рис. 9).

Наблюдаемые некоторые различия экспериментальных и теоретических данных для интегральной интенсивности ЭЛ композитов, по-видимому, связаны с уменьшением объема матрицы при введении НК и рекомбинацией электронов и дырок на интерфейсе перовскитный НК/полимерная матрица. Количественный анализ интерфейсной рекомбинации будет предметом нашей будущей работы.

4. Заключение

Рассмотрены механизмы излучательной рекомбинации и ЭЛ в структурах на основе перовскитных НК в матрице полупроводникового полимера. Показано, что два механизма определяют интенсивность ЭЛ в СИ-ПТ на основе пленок МЕН-PPV:CsPbBr₃ (НК): рекомбинация заряженных носителей, инжектированных в полимерную матрицу и рекомбинация при интерфейсе полимер/НК перовскита. Выполненный расчет показал, что сверхлинейная зависимость интегральной интенсивности ЭЛ от уровня электрического возбуждения обусловлена процессом туннелирования электронов через потенциальный барьер при электроде.

Благодарности

Авторы благодарны Л.Б. Матюшкину за синтез НК перовскитов и И.Н. Трапезниковой за помощь в измерении спектров поглощения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

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] National Renewable Energy Laboratory, Best Research Cell Efficiencies, www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg; accessed: March 2020.
- [3] 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).
- [4] 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).
- [5] 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).
- [6] T. Matsushima, S. Hwang, A.S.D. Sandanayaka, C. Qin, S. Terakawa, T.U. Fujihara, M. Yahiro, C. Adachi. *Adv. Mater.* **28**, 10275 (2016).
- [7] 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. Siringhaus. *Sci. Adv.* **3**, e1601935 (2017).
- [8] X.Y. Chin, D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno, C. Soci. *Nature Commun.* **6**, 7383 (2015).
- [9] H.-C. Wang, Z. Bao, H.-Yu. Tsai, A.-C. Tang, R.-S. Liu. *Small* **14**, 1702433 (2018).
- [10] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, E.V. Gushchina, L.B. Matyushkin, V.A. Moshnikov. *Organ. Electron.* **50**, 213 (2017).
- [11] А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, Д.А. Кириленко, Л.Б. Матюшкин, В.А. Мошников. *ФТТ* **61**, 388 (2019).
- [12] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, O.P. Chikalova-Luzina, L.B. Matyushkin, M.K. Ovezov, A.M. Ershova, I.N. Trapeznikova, V.N. Petrov. *Synthetic Met.* **260**, 116291 (2020).
- [13] O.P. Chikalova-Luzina, A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, V.M. Vyatkin, L.B. Matyushkin. *Synthetic Met.* **246**, 230 (2018).
- [14] L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C.H. Hendon, M.V. Kovalenko. *Nano Lett.* **15**, 3692 (2015).
- [15] C. Santato, R. Capelli, M.A. Loi, M. Murgia, F. Cicoira, V.A.L. Roy, P. Stallinga, R. Zamboni, C. Rost, S.E. Karg, M. Muccii. *Synthetic Met.* **146**, 329 (2004).
- [16] T.J. Savenije, M.J.W. Vermeulen, M.P. de Haas, J.M. Warman. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **61**, 9 (2000).
- [17] C.Y. Kwong, W.C.H. Choy, A.B. Djurišić, P.C. Chui, K.W. Cheng, W.K. Chan. *Nanotechnology* **15**, 1156 (2004).

Редактор К.В. Емцев