06

Формирование упорядоченных перовскитных наноструктур методом наноимпринтинга

© *Д.В. Лебедев*[1–3], *Ф.М. Кочетков*[1,3], *А.А. Якубова*[1], *Н.А. Соломонов*[1,3], *Р. Кенесбай*[1], *Д.В. Минев*[1], *С.В. Макаров*[4], *И.С. Мухин*[1,3]

[1] Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия
[2] Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия
[3] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
[4] Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Denis.v.lebedev@gmail.com

Поступило в Редакцию 5 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 21 ноября 2025 г.
Принято к публикации 24 ноября 2025 г.

Предложен и экспериментально реализован новый универсальный метод синтеза упорядоченных наноструктур из галогенидного перовскита $CsPbBr_3$ с использованием техники наноимпринтинга. Метод позволяет формировать протяженные по площади (до 25 mm^2) однородные области, содержащие два типа перовскитных структур: упорядоченные массивы изолированных наночастиц и микрочешуйки с наноструктурированной поверхностью. Исследование оптических свойств синтезированных образцов методом микроспектроскопии фотолюминесценции выявило узкие резонансные пики излучения при 523 nm для массива частиц и при 525 nm для чешуек (ширина спектральной линии на полувысоте составила 19 и 21 nm соответственно), при этом интенсивность фотолюминесценции от чешуек значительно выше, что определяется общим объемом перовскитного материала.

Ключевые слова: наноструктуры, перовскиты, оптическая спектроскопия, методика синтеза.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.06.62459.20558

Применение материалов с уникальными оптическими и электронными свойствами открывает новые возможности в разработке и исследованиях фотонных пассивных и активных компонентов. К такому классу материалов относятся галогенидные перовскиты, активно изучаемые в последнее десятилетие [1]. Перовскитные материалы находят применение во многих оптоэлектронных приложениях, включая светодиоды [2,3], солнечные элементы [4], лазеры [5], фотодетекторы [6] и т.д. Во многом это обусловлено их уникальными свойствами: относительно высокой подвижностью носителей заряда, длиной свободного пробега, высоким поглощением и квантовым выходом фотолюминесценции, возможностью регулировки ширины запрещенной зоны в широком диапазоне за счет варьирования состава [7–14]. Отметим также, что перовскиты демонстрируют узкую спектральную линию излучения и более широкую цветовую гамму по сравнению с органическими молекулами и неорганическими квантовыми точками [15].

Синтез наноструктурированных и нанопаттернированных перовскитных материалов, включая упорядоченные массивы нанокристаллов, является ключевым условием для управления их оптоэлектронными свойствами [16,17]. Такая архитектура позволяет минимизировать потери на рассеяние и рекомбинацию носителей заряда, увеличить эффективность вывода излучения из активной области, что критически важно для создания высокоэффективных и стабильных устройств нового поколения, таких как светодиоды (PeLED), лазеры и фотодетекторы. Существует несколько основных подходов для создания упорядоченных (паттернированных) массивов перовскитных нанокристаллов [18]. Методы „сверху вниз“, такие как электронно-лучевая литография, обеспечивают высокую точность позиционирования, но могут повреждать материал (в том числе при химическом воздействии непосредственно резиста и проявителей), а также являются дорогими и сложными в реализации. Отметим, что существующие методы паттернирования перовскитов (например, электронно-лучевая литография) часто приводят к деградации их оптических свойств из-за химического и радиационного повреждения. Подходы „снизу вверх“ на основе пористых матриц не обеспечивают необходимой точности позиционирования и контроля над морфологией. Более популярны подходы „снизу вверх“, включающие использование пористых шаблонов (например, анодный оксид алюминия) и методы управляемой кристаллизации, которые позволяют напрямую формировать плотные и однородные массивы за счет самосборки и контролируемой нуклеации в заданных областях. К последним можно отнести методику наноимпринтинга [19,20], получившую широкое распространение благодаря ряду преимуществ, среди которых можно выделить высокое разрешение и однородность, производительность и низкую стоимость, а также относительно мягкие условия синтеза.

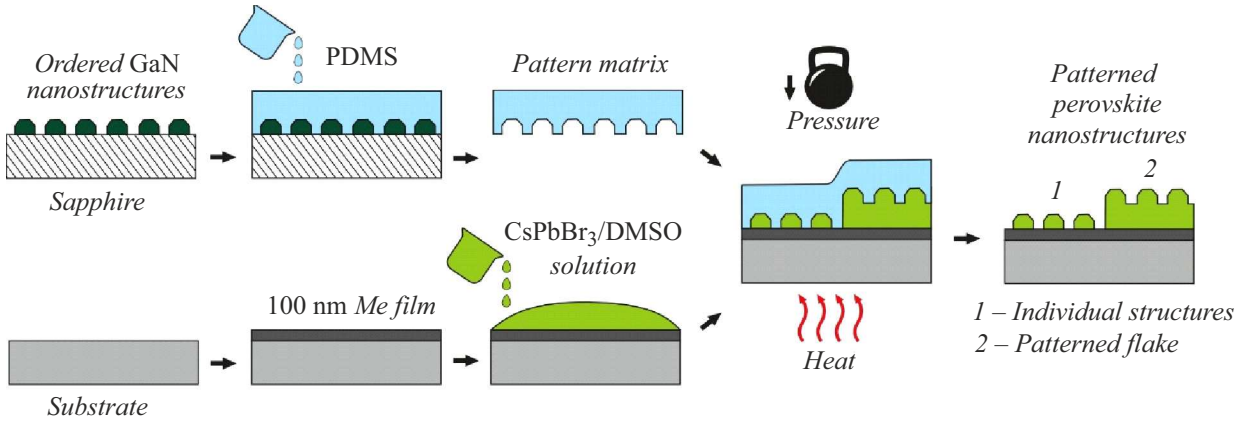


Рис. 1. Схематичное изображение методики создания паттернированных перовскитных массивов.

В настоящей работе предлагается новый способ синтеза упорядоченных наноструктурированных массивов перовскитных материалов. Представлены результаты для $CsPbBr_3$, являющегося стабильным при атмосферных условиях [21]. Для этого используется методика наноимпринтинга, основанная на физическом прессовании (оттиске) для формирования наноразмерного рельефа.

Схема процесса синтеза образцов представлена на рис. 1. На первом этапе формируется паттернированная полимерная матрица, рельеф которой служит негативом для последующего структурирования перовскита. В качестве мастер-шаблона для создания этого негатива использовалась коммерчески доступная структурированная пластина GaN/сапфир (GLO AB NanoLund), представляющая собой массив гексагонально-периодических нанотрапеций нитрида галлия. Период массива нанотрапеций составил 1 μm. Шаблон помещали на дно чашки Петри, после чего на него наливали жидкий прекурсор полидиметилсилоксана (ПДМС). Отверждение проводили в сушильном шкафу при температуре 80 °C в течение 30 min до полной полимеризации эластомера. ПДМС был выбран в качестве материала мастер-шаблона для формирования массивов перовскитных наноструктур по ряду причин, таких как высокая эластичность, простота формования микро- и наноструктур и совместимость с мягким наноимпринтингом. Модуль Юнга ПДМС составляет от 0.5 до 3 MPa [22], тогда как для перовскита $CsPbBr_3$ значения модуля Юнга измеряются на уровне 17–26 GPa [23]. Такая разница величин позволяет использовать ПДМС в качестве шаблона без риска повреждения или деформации перовскитных структур. Получившийся мастер-шаблон отделялся от подложки с помощью скальпеля и хранился в эксикаторе при небольшом избыточном давлении азота. Такой способ хранения необходим для минимизации загрязнения мастер-шаблона. Отметим, что полученные описанным способом шаблоны являются многоразовыми и пригодны к использованию не менее 50 раз.

На следующем этапе проводили подготовку ростовых подложек. В работе использовались различные типы поверхностей, включая покровное стекло, сапфир и кремниевые пластины (как без покрытия, так и с металлизированными слоями Ni, Pt и др.). Все испытанные подложки продемонстрировали применимость для синтеза паттернированного перовскита, что подтверждает универсальность метода для диэлектрических и металлизированных поверхностей. Далее рассматривается синтез на платиновой пленке, осажденной термическим напылением на низкоомную кремниевую пластину. Выбор этой подложки обусловлен ее применимостью для электрооптических измерений, так как она обеспечивает прямое формирование электрического контакта к перовскитному слою. Типичный размер получаемого в ходе работы образца составил 10×10 mm. Перед использованием поверхность ростовой подложки обрабатывалась в ультразвуковой ванне последовательно в деионизированной воде, ацетоне и изопропаноле по 10 min. Далее производилась сушка образца на плитке при 150 °C в течение 10 min. На финальном этапе подготовки подложки проводилась ее активация поверхности в кислородной плазме (40 W, 10 min, 0.3 mbar). Далее на поверхность подложки наносилось 5 μl свежеприготовленного 0.2 M раствора солей $CsPbBr_3$ в диметилсульфоксиде. Раствор $CsPbBr_3$ изготавливался в инертной атмосфере азота путем растворения $PbBr_2$ (с чистотой 99.9 %, Lankhit) и CsBr (с чистотой 99.9 %, Lankhit) с молярной концентрацией 0.2 mM/ml в безводном 99.8 % диметилсульфоксиде (Sigma Aldrich) с последующим перемешиванием со скоростью 300 rpm в течение 12 h при температуре 60 °C. На финальном этапе синтеза перовскита приготовленный мастер-шаблон и подложку с прекурсором механически сжимали (рис. 1) и нагревали до 60 °C в течение 2 h. После завершения термообработки шаблон отделяли от поверхности, на которой оставались сформированные упорядоченные массивы наноструктур $CsPbBr_3$.

Морфология и топография поверхности синтезированных образцов были исследованы с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (Zeiss Supra 25) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) (NT-MDT Ntegra).

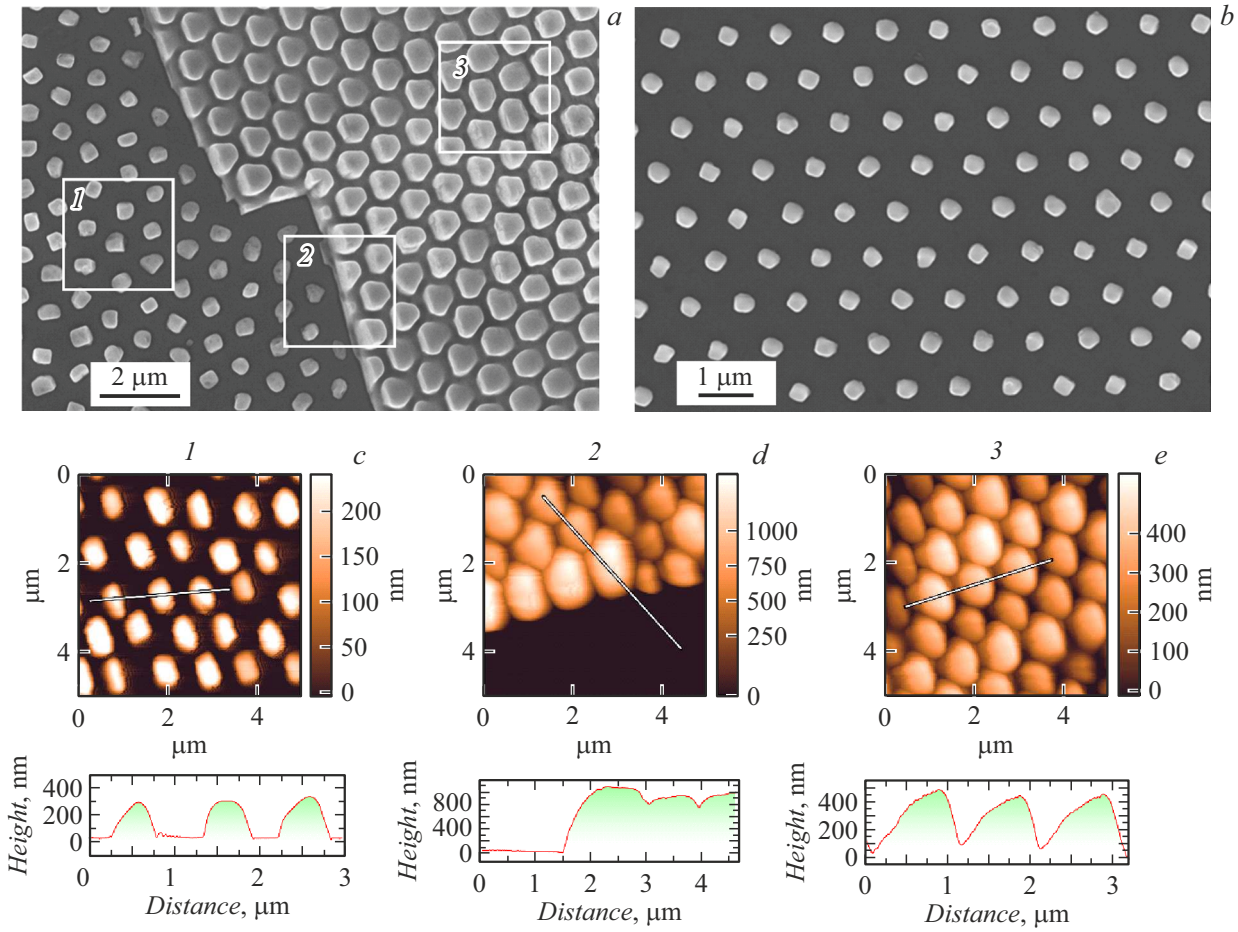


Рис. 2. Морфологические исследования полученных образцов. *a* — РЭМ-изображение поверхности подложки со сформированными паттернированными наноструктурами $CsPbBr_3$ (наночастицы и чешуйка (флейк)); *b* — участок поверхности образца с упорядоченным массивом наночастиц $CsPbBr_3$; *c*–*e* — отвечающие различным областям изображения *a* топографии поверхности (отмечены светлыми квадратами и цифрами на РЭМ-изображении), полученные с помощью АСМ, а также соответствующие профили поверхности.

Для АСМ-измерений использовались зонды (CSG01, NT-MDT).

На рис. 2 представлены типичные РЭМ- и АСМ-изображения, которые демонстрируют формирование двух типов наноструктур из $CsPbBr_3$. Первый тип — упорядоченные изолированные наночастицы, синтезированные в полостях мастер-шаблона и воспроизводящие его гексагональную периодичность ($1\,\mu$m). Размер отдельных частиц составляет ~ 400 nm в диаметре и ~ 250 nm в высоту. Отклонение от среднего размера для отдельных наночастиц составило не более 10 %. Наличие выраженной огранки может указывать на их высокую кристалличность. Второй тип получаемых образцов представлял собой чешуйки (флейки) с латеральным размером от 1 до $50\,\mu$m и толщиной до $1\,\mu$m. Поверхность чешуек также обладает периодическим паттерном (периодом $\sim 1\,\mu$m), но с более развитым рельефом, где высота отдельных элементов относительно чешуйки достигает ~ 500 nm. Обратим также внимание на то, что диаметр единичного элемента на флейке составляет ~ 1000 nm. По всей видимости, формирование протяженных флейков происходит из-за неплотного прилегания мастер-шаблона к ростовой поверхности, а также при избытке раствора прекурсора. Отметим, что предложенная методика позволяет создавать однородные наноструктурированные перовскитные покрытия размером до 5×5 mm.

Оптические свойства синтезированных образцов исследовались методом фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии. Спектры ФЛ всех упомянутых типов перовскитных образцов регистрировались при длине волны возбуждения 365 nm (I-линия ртутной УФ-лампы). Флуоресцентные изображения образцов были получены с помощью микроскопа Axio Imager A2m (Carl Zeiss) с объективами $100 \times$ EC Epiplan-NEOFLUAR (Carl Zeiss). Спектры ФЛ записывали с использованием оптоволоконного спектрометра QE Pro (Ocean Optics), сопряженного с указанным микроскопом в режиме флуоресценции. Диаметр области детектирования (область сбора излучения) составлял $2\,\mu$m. На рис. 3 представлены спек-

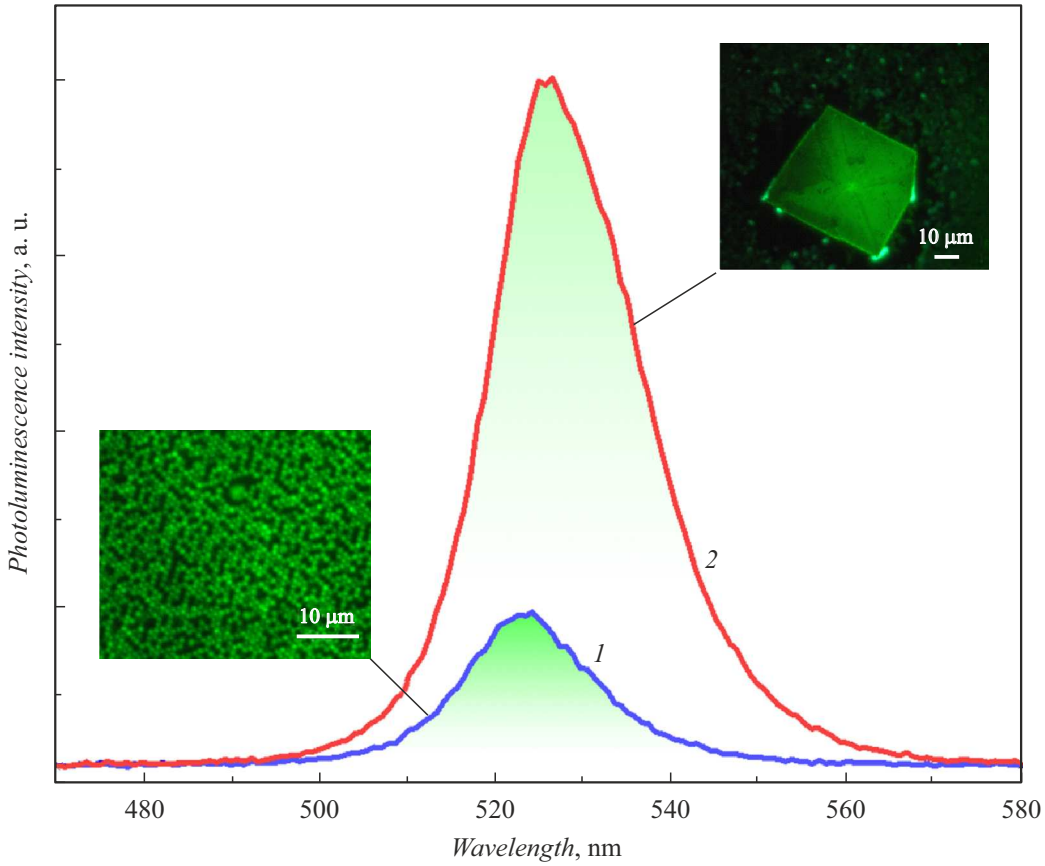


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции от двух типов полученных образцов $CsPbBr_3$: *1* — от массива индивидуальных наночастиц, *2* — от флейка. На вставках — фотографии, полученные с помощью оптического микроскопа при подсветке образцов ультрафиолетовым излучением с длиной волны 365 nm. Выделение цветом под кривыми использовано для увеличения контрастности рисунка.

тры ФЛ, регистрировавшиеся для участков, содержащих массив изолированных наночастиц $CsPbBr_3$ и отдельную чешуйку. В обоих случаях наблюдается четкий пик ФЛ при 523 и 525 nm (ширина на полувысоте составила 19 и 21 nm соответственно) для массива изолированных частиц и чешуйки соответственно, причем интенсивность ФЛ от чешуйки в несколько раз превышает сигнал от массива наночастиц. Объяснение этого состоит в разности объема возбуждаемого перовскита (кроме наночастиц вклад в сигнал ФЛ дает чешуйка).

В настоящей работе успешно продемонстрирована эффективность метода мягкого наноимпринтинга для создания упорядоченных массивов наноструктур $CsPbBr_3$. Ключевым преимуществом предложенного подхода являются его простота и универсальность, что важно для интеграции в оптоэлектронные устройства. Отметим, что результаты спектроскопии и исследования морфологии показывают стабильность структуры как минимум в течение трех месяцев при атмосферных условиях.

Установлено, что в процессе синтеза формируются два типа морфологически различных структур.

1. Упорядоченные массивы изолированных наночастиц. Полученный массив перовскитных частиц является хорошей моделью для изучения коллективных эффектов, таких как супер- и гиперлюминесценция, формирование поляритонных состояний в периодической системе, а также для создания нанолазеров с низким порогом накачки. Упорядоченность в данном случае критически важна для управления модами излучения.

2. Микрочешуйки с собственной периодической наноструктурой. Эти объекты представляют собой гибрид объемного кристалла и фотонного кристалла. Периодический рельеф на их поверхности может работать как дифракционная решетка или фотонный кристалл, эффективно выводящий излучение из активной среды. Таким образом, данные структуры перспективны для применения в светодиодах (PeLED) с повышенной эффективностью экстракции света.

Несмотря на морфологические различия, оба типа структур демонстрируют высокую кристалличность и характерные узкие пики ФЛ в зеленой области спектра (523–525 nm). При этом более интенсивное излучение наблюдается у чешуек.

Таким образом, разработанная методика представляет собой воспроизводимый, масштабируемый и экономически эффективный путь для формирования упорядочен-

ных массивов наночастиц из галогенидных перовскитов и позволяет контролируемо создавать высококачественные паттернированные слои для приложений в нанофотонике и оптоэлектронике.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-19-00666).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] P. Docampo, T. Bein, Acc. Chem. Res., **49**, 339 (2016). DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00465
[2] M. Lu, J. Guo, P. Lu, L. Zhang, Y. Zhang, Q. Dai, Y. Hu, V.L. Colvin, W.W. Yu, J. Phys. Chem. C, **123**, 22787 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06144
[3] A. Fakharuddin, M.K. Gangishetty, M. Abdi-Jalebi, S.-H. Chin, A.R. bin Mohd Yusoff, D.N. Congreve, W. Tress, F. Deschler, M. Vasilopoulou, H.J. Bolink, Nat. Electron., **5**, 203 (2022). DOI: 10.1038/s41928-022-00745-7
[4] A.R. bin Mohd Yusoff, M.K. Nazeeruddin, Adv. Energy Mater., **8**, 1702073 (2018). DOI: 10.1002/aenm.201702073
[5] Y. Shi, X. Deng, Y. Gan, L. Xu, Q. Zhang, Q. Xiong, Adv. Mater., **37**, e2413559 (2025). DOI: 10.1002/adma.202413559
[6] M. Ahmadi, T. Wu, B. Hu, Adv. Mater., **29**, 1605242 (2017). DOI: 10.1002/adma.201605242
[7] 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). DOI: 10.1126/science.1243982
[8] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang, Science, **347**, 967 (2015). DOI: 10.1126/science.aaa5760
[9] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S.S. Lim, Y.M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T.C. Sum, Science, **342**, 344 (2013). DOI: 10.1126/science.1243167
[10] S. Wieghold, J. Tresback, J.-P. Correa-Baena, N.T.P. Hartono, S. Sun, Z. Liu, M. Layurova, Z.A. VanOrman, A.S. Bieber, J. Thapa, B. Lai, Z. Cai, L. Nienhaus, T. Buonassisi, Chem. Mater., **31**, 3712 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00650
[11] J.-P. Correa-Baena, Y. Luo, T.M. Brenner, J. Snaider, S. Sun, X. Li, M.A. Jensen, N.T.P. Hartono, L. Nienhaus, S. Wieghold, J.R. Poindexter, S. Wang, Y.S. Meng, T. Wang, B. Lai, M.V. Holt, Z. Cai, M.G. Bawendi, L. Huang, T. Buonassisi, D.P. Fenning, Science, **363**, 627 (2019). DOI: 10.1126/science.aah5065
[12] S.S. Shin, J.P. Correa-Baena, R.C. Kurchin, A. Polizzotti, J.J. Yoo, S. Wieghold, M.G. Bawendi, T. Buonassisi, Chem. Mater., **30**, 336 (2018). DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03227
[13] S. Wieghold, J.-P. Correa-Baena, L. Nienhaus, S. Sun, K.E. Shulenberger, Z. Liu, J.S. Tresback, S.S. Shin, M.G. Bawendi, T. Buonassisi, ACS Appl. Energy Mater., **1**, 6801 (2018). DOI: 10.1021/acsaem.8b00913
[14] J.-P. Correa-Baena, L. Nienhaus, R.C. Kurchin, S.S. Shin, S. Wieghold, N.T. Putri Hartono, M. Layurova, N.D. Klein, J.R. Poindexter, A. Polizzotti, S. Sun, M.G. Bawendi, T. Buonassisi, Chem. Mater., **30**, 3734 (2018). DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00676
[15] J. Zhang, C. Wang, X. Shen, M. Lu, J. Guo, X. Bai, Y. Zhang, W.W. Yu, Appl. Phys. Lett., **115**, 193104 (2019). DOI: 10.1063/1.5120848
[16] J.S. Du, D. Shin, T.K. Stanev, C. Musumeci, Z. Xie, Z. Huang, M. Lai, L. Sun, W. Zhou, N.P. Stern, V.P. Dravid, C.A. Mirkin, Sci. Adv., **6**, eabc4959 (2020). DOI: 10.1126/sciadv.abc4959
[17] J. Shamsi, A.S. Urban, M. Imran, L. De Trizio, L. Manna, Chem. Rev., **119**, 3296 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00644
[18] J.W. Han, S.H. Hwang, M.J. Seol, S.Y. Kim, Adv. Opt. Mater., **10**, 2200534 (2022). DOI: 10.1002/adom.202200534
[19] N. Pourdavoud, S. Wang, A. Mayer, T. Hu, Y. Chen, A. Marianovich, W. Kowalsky, R. Heiderhoff, H. Scheer, T. Riedl, Adv. Mater., **29**, 1605003 (2017). DOI: 10.1002/adma.201605003
[20] Y. Shen, L.-P. Cheng, Y.-Q. Li, W. Li, J.-D. Chen, S.-T. Lee, J.-X. Tang, Adv. Mater., **31**, 1901517 (2019). DOI: 10.1002/adma.201901517
[21] N. Kumar, J. Rani, R. Kurchania, Solar Energy, **221**, 197 (2021). DOI: 10.1016/j.solener.2021.04.042
[22] A. Mata, A.J. Fleischman, S. Roy, Biomed. Microdevices, **7**, 281 (2005). DOI: 10.1007/s10544-005-6070-2
[23] M. Aktary, M. Kamruzzaman, R. Afrose, RSC Adv., **12**, 23704 (2022). DOI: 10.1039/D2RA04591E