

02

Исследование нанокристаллов CsPbBr₃ и их агломератов с помощью методов комбинированной сканирующей зондовой микроскопии и оптической спектроскопии

© П.А. Дементьев¹✉, М.С. Дунаевский¹, Л.Б. Матюшкин³,
А.В. Нежданов², А.Н. Смирнов¹, Д.О. Филатов²

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

✉ e-mail: demenp@yandex.ru

Поступила в Редакцию 26.07.2018 г.

С помощью методов комбинированной сканирующей зондовой микроскопии и оптической спектроскопии выполнено исследование электрических, пьезоэлектрических и оптических свойств нанокристаллов CsPbBr₃, полученных методом коллоидного синтеза. Установлено, что нанокристаллы CsPbBr₃ обладают кубической формой и размером грани около 10 nm. При осаждении на подложку эти нанокристаллы собираются в ограниченные агломераты размером до нескольких сотен нанометров. Показано, что в спектрах фотолюминесценции, кроме основной узкой линии краевой люминесценции (2.47 eV), присутствуют также и две дополнительные широкие „дефектные“ линии, которые находятся на 40 и 200 meV ниже основной. Установлено, что агломераты нанокристаллов обладают небольшим значением поверхностного потенциала (~ 20–30 mV) и содержат небольшое количество зарядов. Показано, что значение пьезомодуля d_{33} на агломератах CsPbBr₃ НК не превышает 1 pm/V.

DOI: 10.21883/OS.2018.12.46934.241-18

Введение

Металл-галогенидные перовскиты в последние десять лет вызывают большой интерес в связи с перспективами применений таких структур в различных оптоэлектронных устройствах: в фотовольтаических элементах [1,2], в светоизлучающих диодах [3,4], в фотоприемниках [5,6] и лазерах [7,8]. Наноразмерные неорганические перовскитные частицы CsPbX₃ (X = Br, Cl, I) представляют особый интерес, так как обладают более высоким квантовым выходом люминесценции (до 90%) [9], меньшей шириной полосы люминесценции, а также более высокой стабильностью по сравнению с органо-неорганическими перовскитами [10]. Стоит также отметить, что наноразмерные частицы CsPbX₃ могут быть получены в больших количествах с помощью простых и дешевых методов коллоидного химического синтеза. Это обстоятельство усиливает потенциал применения таких нанокристаллов в индустрии.

На сегодняшний день наиболее активно исследуются оптические свойства наночастиц CsPbX₃ [10,11]. В то же время сравнительно мало данных имеется о других важных физических свойствах, которые могут обуславливать характеристики приборных структур на базе нанокристаллов CsPbX₃. К таким свойствам можно отнести следующие: наличие дополнительных центров излучательной и безызлучательной рекомбинации внутри нанокристаллов CsPbX₃ либо на их поверхности,

пьезоэлектрические свойства нанокристаллов CsPbX₃, способность нанокристаллов накапливать заряд при приложении внешних полей. Стоит отметить, что в приборных структурах наночастицы неорганических металл-галогенидных перовскитов встраиваются в слои, к которым могут прикладываться внешние электрические поля. В том случае, если наночастицы обладают значительным пьезоэлектрическим коэффициентом, это может приводить к возникновению механических напряжений и деградации приборных структур. Кроме того, накопление и удержание зарядов в нанокристаллах может создавать большие встроенные поля и влиять на оптические свойства нанокристаллов. Отметим, что все вышеуказанные свойства можно исследовать с помощью методов комбинированной сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и оптической спектроскопии. Кроме того, методы СЗМ позволяют достаточно точно определять размеры нанокристаллов, их форму и структурные свойства.

Настоящая работа посвящена исследованию оптических, электрических и пьезоэлектрических свойств нанокристаллов CsPbBr₃, а также возможного взаимовлияния одних свойств на другие. Из всего класса материалов (CsPbCl₃, CsPbBr₃, CsPbI₃) был выбран именно CsPbBr₃, так как он занимает промежуточное положение по длине волны фотолюминесценции ($\lambda \approx 510$ nm), обладает высоким значением квантового выхода и достаточно узкой линией фотолюминесценции ($\Delta\lambda \approx 20$ nm) и,

кроме того, нанокристаллы CsPbBr₃ достаточно легко синтезировать.

Материалы и методы

Исследуемые в настоящей работе нанокристаллы неорганических металл-галогенидных перовскитов CsPbBr₃ были получены методом коллоидного синтеза [12] и затем осаждались на поверхность кремниевой подложки. Из данных просвечивающей электронной микроскопии известно, что получаемые нанокристаллы обладают кубической формой, при этом средний размер грани кубических нанокристаллов составляет около 10 nm [12]. Также из ряда работ [12,13] известно, что получаемые кубические CsPbBr₃ нанокристаллы (НК) могут собираться в большие агломераты размером 100–200 nm, которые также обладают огранкой

Исследования размеров, формы и структурных особенностей НК, а также распределений потенциала и пьезоотклика производились на атомно-силовом микроскопе NTegra-Aura (NT-MDT, Москва, Россия). При измерениях использовались стандартные кремниевые зонды с характерной жесткостью около 4 N/m, покрытые проводящим слоем карбида вольфрама (W₂C). Выбор именно таких зондов обусловлен сбалансированностью их характеристик. С одной стороны, они обладают не очень высокой жесткостью, что приводит к отсутствию деформаций объектов при измерении обратного пьезоэффекта, а с другой стороны, обладают высокой проводимостью и износостойкостью.

Измерения спектров фотолюминесценции производились при комнатных условиях на СЗМ-установке NTegra-Spectra, которая позволяет комбинировать СЗМ-измерения с измерениями спектров микрофотолюминесценции и рамановской спектроскопии (плотность мощности возбуждающего лазера $6 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$ ($\lambda = 473 \text{ nm}$) и установке LabRam HR800 (плотность мощности возбуждающего лазера $1.2 \cdot 10^2 \text{ W/cm}^2$ ($\lambda = 442 \text{ nm}$)).

Результаты

Первичная характеристика полученных образцов была проведена при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 1 приведено трехмерное (3D) АСМ-изображение участка поверхности. Видно, что несмотря на применение методики, предполагающей осаждение НК с характерными линейными размерами порядка 10 nm, на поверхности содержатся объекты с размерами в диапазоне от 200 (X) × 200 (Y) × 20 nm (Z) до 1000 (X) × 1000 (Y) × 100 nm (Z).

При подробном изучении поверхности этих объектов (рис. 2) наблюдаются особенности рельефа с характерным размером 10 nm, что может говорить о том, что большие объекты представляют собой агломераты. Эти агломераты состоят из НК CsPbBr₃ с характерными размерами последних около 10 nm. Стоит отметить, что

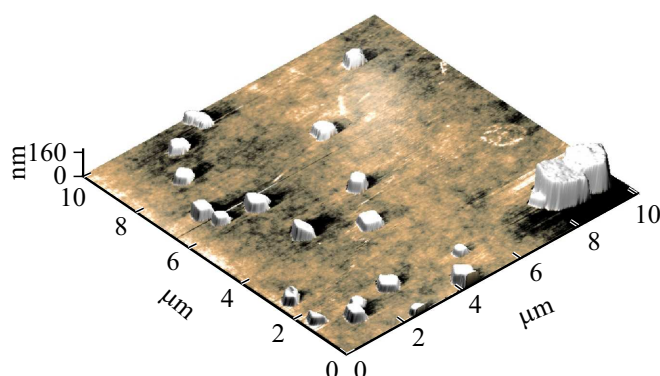


Рис. 1. Трехмерная СЗМ-топография поверхности с агломератами НК CsPbBr₃.

агломерация кубических НК CsPbBr₃ также подтверждалась данными просвечивающей электронной микроскопии. Было проведено исследование фотолюминесцентных свойств полученных агломератов НК CsPbBr₃. Как говорилось выше, измерения спектров микрофотолюминесценции производились на двух установках с плотностями мощности возбуждающего лазера $6 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$ ($\lambda = 473 \text{ nm}$) и $1.2 \cdot 10^2 \text{ W/cm}^2$ ($\lambda = 442 \text{ nm}$). Характерные спектры фотолюминесценции показаны на рис. 3, а и 3, b соответственно. Следует отметить, что спектры фотолюминесценции были получены для больших массивов агломератов НК перовскитов, позволяя тем самым судить как об усредненных характеристиках, так и об их статистических отклонениях. На рис. 3 также приведена аппроксимация спектров фотолюминесценции несколькими функциями Гаусса.

Видно, что в обоих случаях спектры фотолюминесценции состоят из трех гауссовых линий. Наиболее узкой является линия $E_1 = 2.47 \text{ eV}$, ее полуширина в среднем составляет лишь 30 meV. Судя по ширине данной линии, ее можно приписать основному переходу в перовскитном CsPbBr₃. Стоит отметить, что ее положение заметно отличается от значений в 2.31 eV для объемного CsPbBr₃, полученных как экспериментально [14], так и теоретически [15]. С другой стороны, известно [9,16], что при уменьшении размеров НК происходит заметное увеличение энергии перехода за счет размерного квантования. Положение линии E_1 согласуется с литературными данными для излучательных переходов с учетом размерного квантования в НК CsPbBr₃ размером $d = 10 \text{ nm}$ [9]. Это позволяет сделать вывод о том, что средний линейный размер нанокристаллитов CsPbBr₃ в агломератах составляет примерно 10 nm, что хорошо согласуется с данными, полученными при помощи АСМ.

В разложении экспериментальных спектров фотолюминесценции также отчетливо присутствуют две дополнительные широкие линии $E_2 = 2.43 \text{ eV}$ (с шириной 60 meV) и $E_3 = 2.2 \text{ eV}$ (с шириной 200 meV). На данный момент у нас нет однозначного объяснения природы этих линий. В работе [17] наличие двух похожих

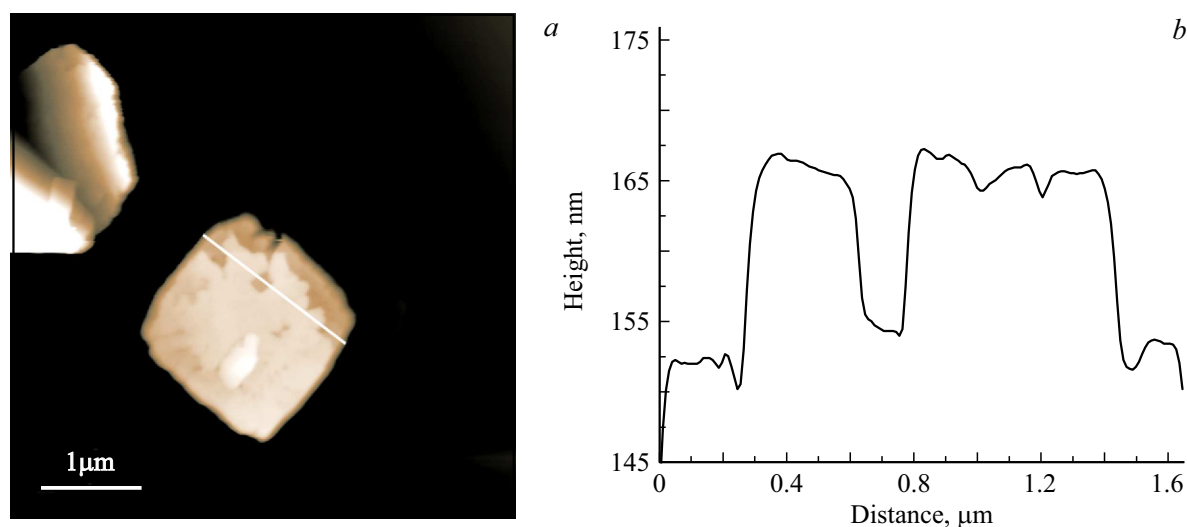


Рис. 2. (a) СЗМ-топография верхней поверхности большого агломерата; (b) профиль сечения, проведенный вдоль белой линии на рис. 2, a.

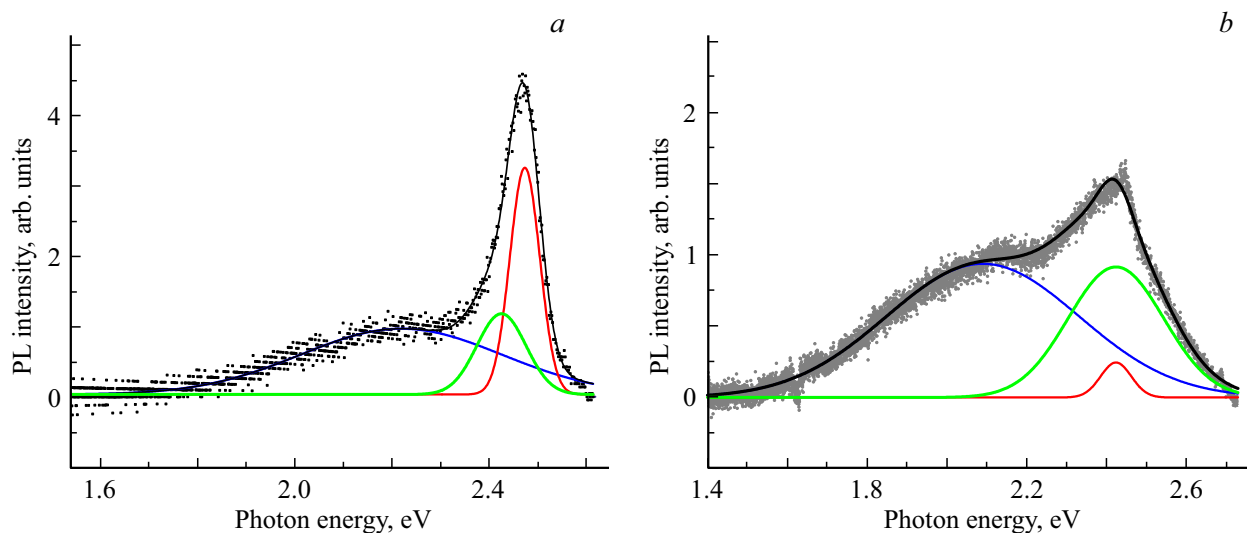


Рис. 3. Характерные спектры фотолюминесценции при плотностях мощности возбуждающего лазера $6 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$ (a) и $1.2 \cdot 10^2 \text{ W/cm}^2$ (b). Точками показаны экспериментальные данные, сплошными линиями — разложение спектров на функции Гаусса. Значения интенсивности нормированы на интенсивность полосы E_3 .

дополнительных линий связывают с наличием мелких „дефектных“ уровней, которые находятся внутри запрещенной зоны CsPbBr_3 . Фотовозбужденные носители могут быть безызлучательно захвачены на эти центры и уже затем рекомбинировать с излучением света с меньшей энергией. Кроме того, в работе [18] показано, что положение линии E_2 можно связать с влиянием поляроноподобных локализованных дырок в перовскитах. В пользу этой версии говорит разительное отличие в относительной интенсивности пиков линий E_1 и E_2 при различных плотностях мощности возбуждающего лазера. Так, при большой плотности мощности соотношение этих интенсивностей составляет в среднем 2.3. При уменьшении плотности мощности на 2.5 порядка

происходит значительное уменьшение интенсивности основной линии E_1 так, что она становится в среднем в 0.44 меньше, чем линия E_2 . Такое поведение может свидетельствовать о различной природе фотолюминесценции с этими энергиями.

Что касается линии $E_3 = 2.2 \text{ eV}$ (с шириной 200 meV), то стоит отметить, что люминесцентные полосы с такой шириной обычно принято связывать с точечными дефектами. Без дополнительных трудоемких исследований сложно определить точную природу дефектов, образующих эту полосу. С другой стороны, существует ряд работ, в которых подробно теоретически рассчитаны возможные дефекты в перовските CsPbBr_3 (например, [15]). Исходя из анализа энергетического положения мелких

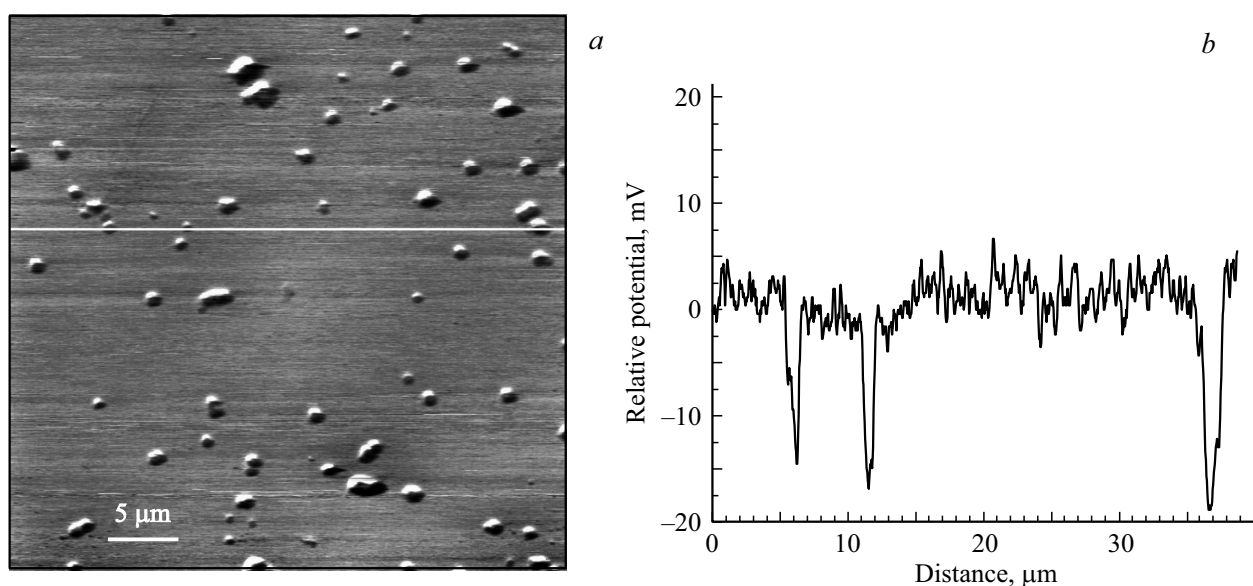


Рис. 4. (а) СЗМ-карта распределения потенциала на поверхности с агломератами НК CsPbBr_3 ; (б) профиль сечения, проведенный вдоль белой линии на рис. 4, а.

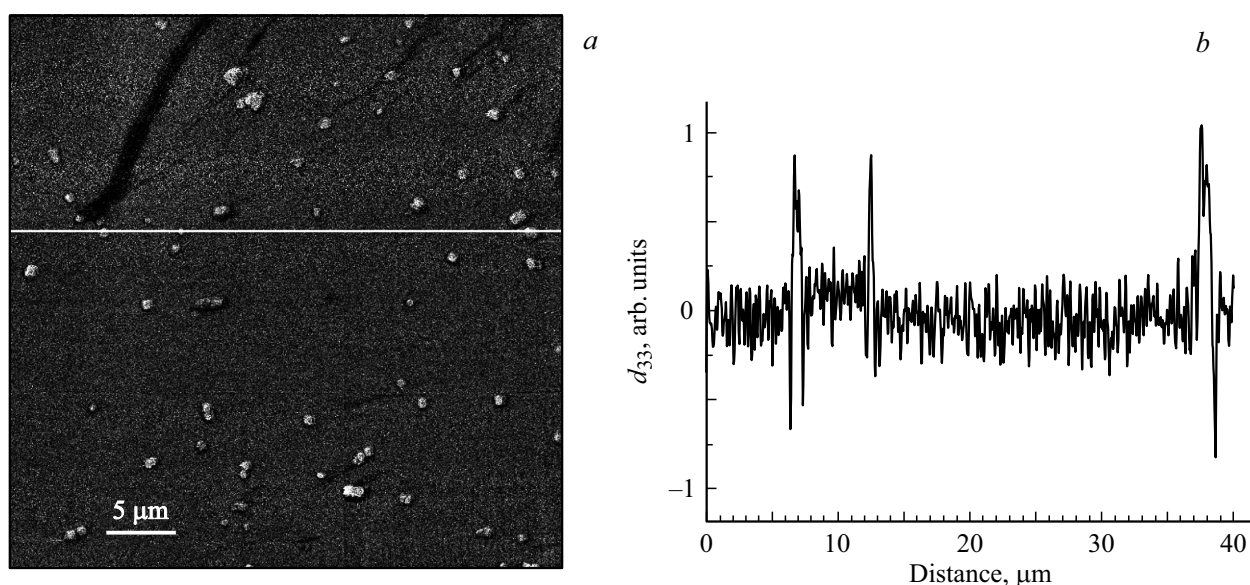


Рис. 5. (а) СЗМ-карта распределения пьезоотклика на поверхности с агломератами НК CsPbBr_3 ; (б) профиль сечения, проведенный вдоль белой линии на рис. 5, а.

дефектов [15] в CsPbBr_3 , можно предположить, что положение линии E_3 связано, скорее всего, с замещением атомами Cs положений атомов Br (Cs_{Br}) или атомами Cs в междоузлиях (Cs_i). Оба эти дефекта обладают нулевым зарядом, т. е. могут возникать поодиночке.

Также в настоящей работе были выполнены пробные эксперименты по изучению влияния зарядового состояния НК CsPbBr_3 на их оптические свойства. Зонд атомно-силового микроскопа приводился в контакт с агломератом нанокристаллов, и затем к зонду прикладывался импульс напряжения от 8 до 10 V для инъекции зарядов из зонда в НК. Следует отметить, что такой метод

инъекции зарядов традиционно используется для инъекции зарядов в наночастицы внутри тонких диэлектрических слоев, либо для создания поляризованных доменов в сегнетоэлектриках. Было запланировано измерение локальных спектров микрофотолуминесценции с конкретного агломерата НК CsPbBr_3 до и после инъекции зарядов в агломерат. Оказалось, что попытка инжектировать заряды из СЗМ-зонда приводит к неконтролируемому разрушению агломератов, и этот процесс не позволяет выполнять зарядовую инъекцию в НК CsPbBr_3 . При приложении меньших напряжений ($< 5 \text{ V}$) зарядовое состояние НК (измеряемое с помощью кельвин-зонд-

микроскопии) не изменялось, т.е. инжекция зарядов не происходила. Инжекция зарядов (при напряжениях 8–10 V) сопровождается протеканием локальных токов из зонда через агломерат в подложку, что может приводить к разрушению агломерата. Также при инжекции зарядов могут возникать значительные силы кулоновского расталкивания между НК в агломерате, которые могут превышать силы ван-дер-ваальсова притяжения между НК. Это также будет приводить к разрушению агломерата НК. Таким образом, установлено, что традиционный метод инжекции зарядов в агломерат НК не работает и необходима разработка нового подхода для выполнения зарядки НК CsPbBr₃.

Также было выполнено исследование взаимосвязи потенциалов НК CsPbBr₃ с положением линий микрофотолюминесценции. Для этого вначале методом кельвин-зонд-микроскопии измерялись потенциалы различных агломератов НК CsPbBr₃ на поверхности, а затем выполнялось измерение спектров микрофотолюминесценции на агломератах, заметно отличающихся поверхностным потенциалом. Обнаружено, что агломераты НК обладают небольшим значением поверхностного потенциала, на 20–30 mV отличающимся от потенциала подложки (рис. 4). Стоит отметить, что метод кельвин-зонд-микроскопии измеряет потенциал, усредненный по некоторой площади, что приводит к некоторому занижению измеряемых значений потенциала НК CsPbBr₃. Среди исследованных агломератов НК CsPbBr₃ были выбраны наиболее отличающиеся по значению поверхностного потенциала. Затем на них выполнялось измерение спектров микрофотолюминесценции. Обнаружено, что положение основных линий фотолюминесценции (E_1 , E_2 , E_3) не зависит от значения поверхностного потенциала НК CsPbBr₃. Изменялась лишь интенсивность спектров микрофотолюминесценции, которая возрастала при увеличении объема исследуемого агломерата. Таким образом, встроенные поля и заряды, находящиеся в НК CsPbBr₃, не оказывают существенного влияния на их оптические свойства.

На исследуемых массивах агломератов НК CsPbBr₃ выполнялось исследование величин пьезомодуля d_{33} . Между СЗМ-зондом и подложкой прикладывалось переменное напряжение, и измерялась амплитуда колебаний толщины НК CsPbBr₃, обусловленная обратным пьезоэффектом (рис. 5). Измерения проводились по методике, описанной в работе [19]. Обнаружено, что измеренное значение пьезомодуля d_{33} на агломератах НК CsPbBr₃ достаточно мало и не превышает 1 pm/V. Более точно определить эту величину затруднительно из-за влияния дополнительного емкостного вклада, напрямую не связанного с пьезоэлектрическими свойствами исследуемого образца [19]. Отметим, что в работе [20] для родственного перовскитного материала MAPbI₃ измеренный пьезомодуль d_{33} составил близкое значение 0.3 pm/V.

Выводы

В работе были исследованы образцы перовскитных НК CsPbBr₃, синтезированных методами коллоидной химии и осажденных на поверхность кремниевых подложек. Установлено, что при осаждении на подложку эти НК собираются в ограненные агломераты с размерами в диапазоне от 200 (X) × 200 (Y) × 20 nm (Z) до 1000 (X) × 1000 (Y) × 100 nm (Z). Агломераты состоят из кубических НК CsPbBr₃ с размером грани около 10 nm. Показано, что в спектрах фотолюминесценции, кроме основной узкой линии краевой люминесценции (2.47 eV) присутствуют также и две дополнительные широкие „дефектные“ линии, которые находятся на 40 и 200 meV ниже основной. Установлено, что встроенные поля и заряды, находящиеся в НК CsPbBr₃, достаточно малы и не оказывают существенного влияния на положение линий фотолюминесценции и их интенсивность. Обнаружено, что значение пьезомодуля d_{33} на агломератах НК CsPbBr₃ достаточно мало и не превышает 1 pm/V.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-32-50107.

Список литературы

- [1] Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C., Yang W.S., Ryu S., Seok S.I. // *Nat. Mater.* 2014. V. 13. P. 897–903. doi 10.1038/NMAT4014
- [2] Li D., Liao P., Shai X., Huang W., Liu S., Li H., Shen Y., Wang M. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 89356–89366. doi 10.1039/C6RA19801E
- [3] Tan Z.-K., Moghaddam R.S., Lai M.L., Docampo P., Higler R., Deschler F., Price M., Sadhanala A., Pazos L.M., Credgington D., Hanusch F., Bein T., Snaith H.J., Friend R.H. // *Nat. Nanotechnol.* 2014. V. 9. P. 687–692. doi 10.1038/NNANO.2014.149
- [4] Ling Y., Yuan Z., Tian Y., Wang X., Wang J.C., Xin Y., Hanson K., Ma B., Gao H. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 305–311. doi 10.1002/adma.201503954
- [5] Dou L., Yang Y.M., You J., Hong Z., Chang W.-H., Li G., Yang Y. // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 5404. doi 10.1038/ncomms6404
- [6] Su L., Zhao Z.X., Li H.Y., Yuan J., Wang Z.L., Cao G.Z., Zhu G. // *ACS Nano.* 2015. V. 9. P. 11310–11316. doi 10.1021/acsnano.5b04995
- [7] Xing G., Mathews N., Lim S.S., Yantara N., Liu X., Sabba D., Grätzel M., Mhaisalkar S., Sum T.C. // *Nat. Mater.* 2014. V. 13. P. 476–480. doi 10.1038/nmat3911
- [8] Fu Y., Zhu H., Stoumpos C.C., Ding Q., Wang J., Kanatzidis M.G., Zhu X., Jin S. // *ACS Nano.* 2016. V. 10. P. 7963–7972. doi 10.1021/acsnano.6b03916
- [9] Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I., Krieg F., Caputo R., Hendon C.H., Yang R.X., Walsh A., Kovalenko M.V. // *Nano Lett.* 2015. V. 15. P. 3692–3696. doi 10.1021/nl5048779
- [10] Nedelcu G., Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I., Grotevent M.J., Kovalenko M.V. // *Nano Lett.* 2015. V. 15. P. 5635–5640. doi 10.1021/acs.nanolett.5b02404

- [11] Du X., Wu G., Cheng J., Dang H., Ma K., Zhang Y.-W., Tan P.-F., Chen S. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 10391–10396. doi 10.1039/C6RA27665B
- [12] Matyushkin L.B., Moshnikov V.A. // Semiconductors. 2017. V. 51. P. 1337–1342. doi 10.1134/S106378261710013X
- [13] Posudievsky O.Yu., Konoshchuk N.V., Karbivsky V.L., Boiko O.P., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D. // Theor. Exp. Chem. 2017. V. 53. N 4. P. 235–243. doi 10.1007/s11237-017-9520-z
- [14] Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Peters J.A., Liu Z., Sebastian M., Im J., Chasapis T.C., Wibowo A.C., Chung D.Y., Freeman A.J., Wessels B.W., Kanatzidis M.G. // Cryst. Growth Des. 2013. V. 13. P. 2722–2727. doi 10.1021/cg400645t
- [15] Kang J., Wang L.-W. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. N 2. P. 489–493. doi 10.1021/acs.jpcclett.6b02800
- [16] Ravi V.K., Swarnkar A., Chakraborty R., Nag A. // Nanotechnol. 2016. V. 27. P. 325708. doi 10.1088/0957-4484/27/32/325708
- [17] Dey A., Rathod P., Kabra D. // Adv. Optical Mater. 2018. V. 6. P. 1800109. doi 10.1002/adom.201800109
- [18] He J., Guo M., Long R. // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. N 11. P. 3021–3028. doi 10.1021/acs.jpcclett.8b01266
- [19] Ankudinov A.V., Titkov A.N. // Phys. Sol. State. 2005. V. 47. N 6. P. 1148–1155. doi 10.1134/1.1946871
- [20] Song J., Xiao Z., Chen B., Prockish S., Chen X., Rajapitamahuni A., Zhang L., Huang J., Hong X. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 19218–19225. doi 10.1021/acsami.8b03403